

На правах рукописи

Яковлева Людмила Геннадьевна

**СИНТЕЗ НОВЫХ КЛАССОВ 1,2- И 1,4-
ДИАЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ Ti-, Zr- И Co-СОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСНЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ**

02.00.03. – Органическая химия

02.00.15. - Катализ

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Уфа – 2003

Работа выполнена в Институте нефтехимии и катализа Академии наук Республики Башкортостан и Уфимского научного центра Российской Академии наук.

Научный консультант: доктор химических наук,
профессор, член-корреспондент РАН
Джемилев Усеин Меметович

Научный руководитель: доктор химических наук,
профессор
Ибрагимов Асхат Габдрахманович

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор
Мустафин Ахат Газизьянович

кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
Муслимов Забир Сабирович

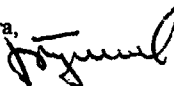
Ведущая организация: Башкирский государственный университет

Защита диссертации состоится "17" сентября 2003 года в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 002.062.01 в Институте нефтехимии и катализа АН РБ и УНЦ РАН по адресу: 450075, Уфа, проспект Октября, 141. [www. ink@anrb.ru](mailto:ink@anrb.ru).

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Института нефтехимии и катализа АН РБ и УНЦ РАН.

Автореферат разослан "15" августа 2003 года.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор



Булгаков Р.Г.

2003-A
13311

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

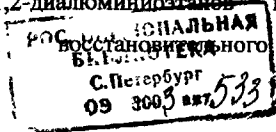
Актуальность темы. Наиболее важным за последние 5 – 10 лет достижением в области химии алюминийорганических соединений (АОС) следует считать открытие реакции каталитического циклоалюминирования олефинов, диенов и ацетиленов, что позволило получить и исследовать свойства новых классов циклических АОС, а также разработать эффективные методы их синтеза с участием Ti и Zr-содержащих комплексных катализаторов. На основе пятичленных циклических АОС разработаны эффективные препаративные методы одностадийного синтеза циклопропанов, циклобутанов, пятичленных гетероциклов, α , β -непредельных кетонов, линейных изопrenoидов. К моменту начала наших исследований в литературе отсутствовали сведения о возможности применения реакции циклометаллирования олефинов в синтезе ациклических 1,2-диалюминиоэтанов, 1,2-диалюминиоэтиленов, 1,4-диалюминиобутанов и 1,4-диалюминиобутенов, представляющих интерес для получения бифункциональных мономеров и новых типов сокатализаторов в процессах олиго- и полимеризации олефинов и диенов.

В связи с этим, расширение области приложения реакции каталитического циклоалюминирования непредельных соединений с помощью алкилгалогеналанов и разработка методов синтеза новых классов ациклических АОС : 1,2-диалюминиоэтанов, 1,2-диалюминиоэтиленов, 1,4-диалюминиобутанов, 1,4-диалюминиобут-1-енов, Al-содержащих углеродных кластеров и исследование их синтетического потенциала является важной и актуальной задачей.

Цель исследования. Поставленная в работе цель включает решение следующих задач:

- разработка новых типов комплексных катализаторов на основе переходных металлов (Ti, Zr, Co, Hf), способных образовывать с непредельными соединениями металлациклопропановые или металлациклопропенные интермедиаы, переметаллирование которых с помощью R_2AlCl приводило бы к новым классам ациклических 1,2- и 1,4-диалюминиевых соединений.

- синтез ранее не описанных 1,2-диалюминиоэтанов и 1,2-диалюминиоэтиленов новой реакцией



диалюминирования олефинов и ацетиленов с помощью R_2AlCl в присутствии акцептора ионов галогена и металлокомплексных катализаторов на основе комплексов Ti и Co.

- разработка препаративного метода синтеза 2-замещенных 1,4-диалюминиобутанов и 1,4-диалюминиобут-1-енов реакцией диалкилгалогеналанов с α -олефинами или дизамещенными ацетиленами и этиленом, генерируемым *in situ* в условиях реакции из дихлорэтана, с участием комплексных Ti- и Zr-содержащих катализаторов.

- синтез Al-содержащих углеродных кластеров восстановительным 1,2-диалюминированием фуллерена[60] с помощью алкил-, алкокси-, диалкиламиногалогеналанов в присутствии Zr-содержащих комплексных катализаторов.

- исследование влияния природы катализатора, исходных АОС и условий проведения реакции на хемо-, регио- и стереоселективность восстановительного 1,2-диалюминирования олефинов и ацетиленов с участием Ti и Zr-содержащих катализаторов.

Работа выполнена в соответствии с планами НИР Института нефтехимии и катализа АН РБ и УНЦ РАН по теме «Металлокомплексный катализ в химии металлоорганических соединений непереходных металлов» [2.1.3, 2.1.4 (1996-1999); 3.2, 3.3 (1999)].

Научная новизна. Выполнено целенаправленное исследование по разработке нового метода синтеза 1,2- и 1,4-диалюминиорганических соединений реакцией алкилгалогеналанов с олефинами и ацетиленами с применением металлокомплексных катализаторов на основе соединений Ti, Zr, Co, Hf, приводящее к получению новых классов ациклических АОС - 1,2-диалюминиозтанов, 1,2-диалюминиозтиленов, 1,4-диалюминиобутанов, 1,4-диалюминиобут-1-енов, Al-содержащих углеродных кластеров.

Установлено, что комплексы титана и кобальта являются наиболее активными катализаторами для получения 1-арил-1,2-диалюминиозтанов восстановительным 1,2-диалюминированием арилолефинов с помощью R_2AlCl .

Впервые осуществлен синтез Al-содержащих углеродных кластеров – поли(1,2-диалюминио)фуллеренов реакцией R_2AlCl с фуллереном[60] в присутствии комплексов титана и магния в качестве акцептора ионов галогена.

Разработан региоселективный метод синтеза 2-алкилзамещенных 1,4-диалюминиобутанов взаимодействием α -олефинов с этиленом, генерируемым *in situ* в условиях реакции из 1,2-дихлорэтана, в присутствии в качестве катализатора Cr_2TiCl_2 .

Предложен препаративный метод синтеза нового класса АОС – 1,2-диалкил(арил)-1,2-диалюминиоэтиленов реакцией восстановительного 1,2-диалюминирования дизамещенных ацетиленов с помощью алкил-, алкокси-, диалкиламиногалогеналанов под действием Ti-содержащих катализаторов.

Впервые осуществлено селективное восстановительное 1,2-диалюминирование дизамещенных ацетиленов с участием комплексных Со-содержащих катализаторов, способных формировать в условиях реакции трехчленные металлациклы, переметаллирование которых R_2AlCl приводит к замещенным 1,2-диалюминиоэтиленам.

Предложен препаративный метод синтеза 1,2-дизамещенных 1,4-диалюминиобут-1-енов реакцией ацетиленов с диалкилгалогеналанами, катализируемой Cr_2TiCl_2 .

Практическая ценность работы. В результате проведенных исследований разработаны препаративные методы синтеза новых классов ациклических АОС (замещенные 1,2-диалюминиозтаны, 1,2-диалюминиоэтилены, поли(1,2-диалюминио)фуллерены, 1,4-диалюминиобутаны, 1,4-диалюминиобут-1-ены). Разработанные в диссертационной работе методы и подходы к синтезу 1,2- и 1,4-диалюминиевых соединений могут быть использованы не только в лабораторной практике, но и для создания на их основе современных химических технологий получения высокоселективных каталитических систем, активных металлоорганических реагентов и новых материалов.

Апробация работы. Основные положения работы доложены на IV Российской конференции с участием стран СНГ “Научные основы приготовления

и технологии катализаторов”, на III Российской конференции “Проблемы дезактивации катализаторов” (2000, Стерлитамак), на XI Международном симпозиуме по гомогенному катализу (1998, Лондон), на VI Международном симпозиуме по органическому синтезу (1998, Лоувейн, Бельгия), на XVI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (1998, Москва), на IX Международном симпозиуме по органической химии (ЮПАК, 1997, Готтинген, Германия), на XII Международной конференции по металлоорганической химии (1997, Прага, Чехия), на научно-технической конференции, посвященной 25-летию института (УТИС) (1996, Уфа).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 22 печатные работы.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части и выводов. Материал работы изложен на 124 страницах машинописного текста, содержит 11 таблиц, 2 рисунка. Список литературы включает 175 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

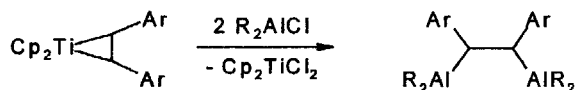
До момента наших исследований в литературе отсутствовали сведения по синтезу ациклических 1,2-диалюминиевых соединений в одну стадию из α -олефинов или дизамещенных ацетиленов и диалкилгалогеналанов с участием в качестве катализаторов этой реакции комплексов титана. Проведенные исследования в рамках данной диссертационной работы позволили восполнить пробел в этой области.

1. Восстановительное 1,2-диалюминирование арилэтиленов под действием Ti- и Co-содержащих катализаторов

В 1963 г. М.Е. Вольпиным с сотрудниками была открыта реакция¹, положившая начало синтезу стабильных арилзамещенных титанациклопропеннов. В основе реакции лежит способность “ Cr_2Ti ”, генерируемого из Cr_2TiCl_2 амальгамированным магнием (Mg/Hg), координировать молекулу дифенил- или

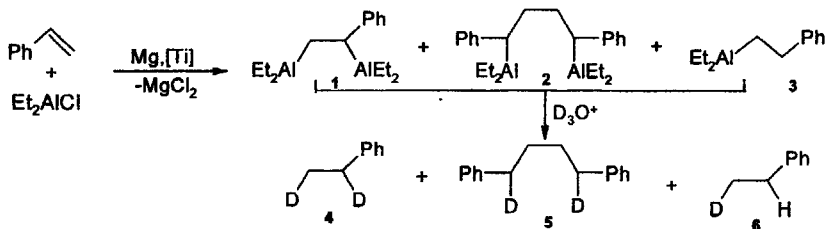
¹ М.Е.Вольпин и др. Докл. АН СССР, 1963, 151, 1100.

дисилилацетилену с получением титанацклопропенов. Последующие исследования показали, что реакция "Cp₂Ti" с алифатическими олефинами приводит к менее устойчивым титанацклопропанам, выделить и надежно идентифицировать которые до сих пор не удалось. В связи с этим, нами было сделано предположение о возможности переметаллирования образующихся *in situ* малоустойчивых титанацклопропановых интермедиатов с помощью диалкилгалогеналанов с целью получения стабильных 1,2-диалюминиевых соединений, синтез которых в литературе не был известен. Предполагаемый каталитический цикл включает генерирование и переметаллирование титанацклопропановых интермедиатов с помощью R₂AlCl по схеме:



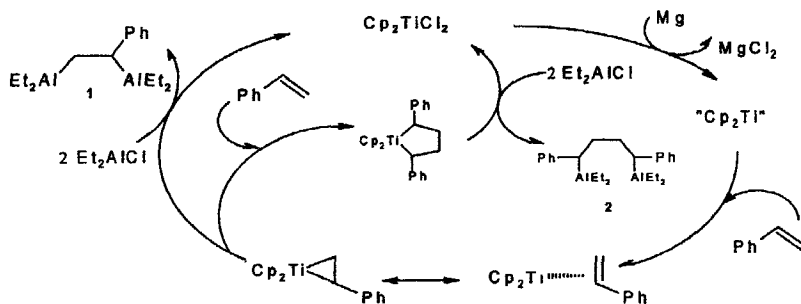
В результате проведенных исследований нам удалось осуществить указанную реакцию как в стехиометрическом, так и в каталитическом вариантах на примере взаимодействия стирола с Et₂AlCl в присутствии Cp₂TiCl₂. При этом в качестве акцептора ионов хлора мы использовали не высокотоксичный амальгамированный Mg, а металлический магниевый порошок, активированный исходным Et₂AlCl.

Установили, что реакция стирола с Et₂AlCl в присутствии Mg и каталитических количеств (5 мол. %) Cp₂TiCl₂ в ТГФ при комнатной температуре (20 - 21 °C) за 8 часов приводит к ранее неописанным 1,2-диалюминию-1-фенилэтану **1** и 1,4-диалюминию-1,4-дифенилбутану **2** с выходами соответственно 65 % и 7 %, а также продукту гидроалюминирования стирола 1-фенил-2-алюминиюэтану **3** с выходом 20 %.



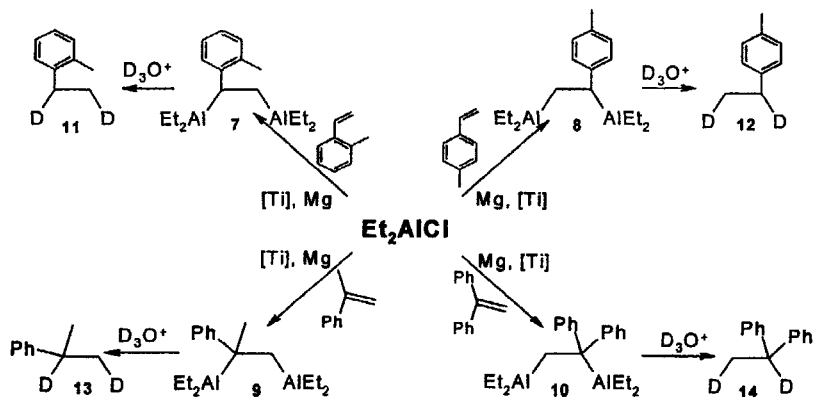
Наиболее высокий выход АОС 1 удается получить при мольном соотношении стирол : Mg : Et₂AlCl : Cr₂TiCl₂, равным 1 : 1 : 2 : 0.05 в растворе ТГФ. При проведении данной реакции в бензоле, толуоле или диэтиловом эфире выход 1,2-диалюминио-1-фенилэтана 1 снижается до 7 %, 5 % и 10 % соответственно. В алифатических растворителях (гексан, циклогексан) реакция практически не идет. При использовании в качестве катализатора Ti(OPrⁱ)₄, Ti(OBuⁿ)₄ и TiCl₄ выход АОС 1 снижается до 48 %, 45 % и 28 % соответственно, при этом несколько увеличивается выход 1,4-диалюминио-1,4-дифенилбутана 2 до 10 %, 14 % и 12 % соответственно. Катализ указанной реакции с помощью комплексов и галогенидов циркония, например, Cr₂ZrCl₂ или ZrCl₄ увеличивает выход 1,4-диалюминиобутана 2 до 38 % и 32 %. Наряду с Cr₂TiCl₂ в реакции стирола с Et₂AlCl высокую каталитическую активность проявил двухкомпонентный катализатор CoCl₂+Ph₃P (1:1), позволяющий получать АОС 1 и 2 с выходами 50 % и 10 % соответственно. Выход продукта гидроалюминирования стирола 3 изменяется от 20 до 33 %.

На основании полученных экспериментальных и литературных данных мы предложили наиболее вероятную схему восстановительного 1,2-диалюминирования стирола в присутствии Cr₂TiCl₂, согласно которой активированный с помощью исходного Et₂AlCl металлический Mg восстанавливает Cr₂TiCl₂ до "Cr₂Ti". Формально двухвалентный титанец координирует молекулу стирола с образованием титанацклопропанового интермедиата, переметаллирование которого в условиях реакции Et₂AlCl приводит к 1,2-диалюминио-1-фенилэтану 1.



Включение молекулы стирола по Ti-C связи образующихся в условиях реакции интермедиатных титанацклопропанов приводит к образованию с высокой региоселективностью 2,5-дифенилтитанацклопентана, переметаллирование которого исходным Et_2AlCl дает минорный продукт 2. Продукт гидроалюминирования 3 образуется в результате гидрометаллирования молекулы стирола гидридными комплексами Ti, которые генерируются при деидрогенолизе молекул ТГФ под действием низковалентных комплексов Ti в соответствии с приведенной в работе¹ схемой.

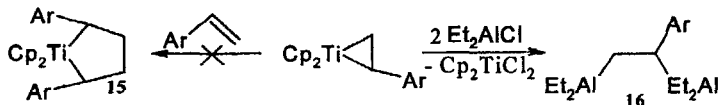
Для расширения области применения разработанной нами реакции, мы изучили восстановительное 1,2-диалюминирование замещенных стиролов (*орто*-метил-, *пара*-метил-, α -метил- и α -фенилстиролы) с помощью двукратного избытка Et_2AlCl в присутствии 5 мол. % Cr_2TiCl_2 и эквимольных количеств металлического Mg. Анализ продуктов дейтеролиза 11 - 14 показал, что в найденных условиях образуются преимущественно 1-арил-1,2-диалюминиозтаны 7 - 10 (58 - 63 %) и продукты гидроалюминирования – замещенные этилбензолы с выходами 20 - 25 %.



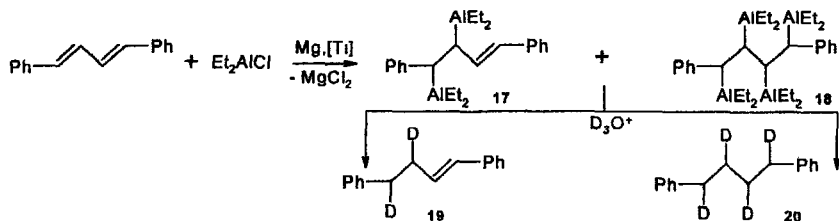
В условиях данной реакции 1,4-диалюмино-1,4-диарилбутаны практически не образуются. Вероятно, на стадии формирования титанацклопропановых интермедиатов объемные арильные заместители препятствуют включению по Ti -

¹ А.Г. Ибрагимов и др. Изв АН.Сер.хим., 2001, 280.

С связи второй молекулы арилэтилена, приводящей к формированию титанациклопентанов **15**. Следовательно, стадия переметаллирования арилзамещенных титанациклопропанов двухкратным избытком Et_2AlCl в условиях этой реакции является предпочтительной и приводит к 1,2-диалуминию-1-арилэтану **16** по схеме:



Олефины, содержащие неактивированную двойную связь, например, циклогексен, циклооктен, 2-октен не удалось вовлечь в реакцию восстановительного 1,2-диалуминирования в найденных условиях. Возможно, что указанные олефины образуют малостабильные титанациклопропановые интермеидаты, которые не удастся переметаллировать с помощью Et_2AlCl . Из дизамещенных олефинов в реакцию восстановительного 1,2-диалуминирования вступает 1,4-дифенил-1,3-бутадиен с образованием АОС как по одной, так и по двум двойным связям в соотношении 4 : 1 с общим выходом ~ 60 %. Вероятно, наличие электронодефицитной фенильной группы в молекуле 1,4-дифенил-1,3-бутадиена способствует стабилизации титанациклопропановых интермеидатов, переметаллирование которых R_2AlCl приводит к 1,2-диалуминиевым соединениям. В условиях этой реакции выход продуктов гидроалуминирования не превышает 20 %.



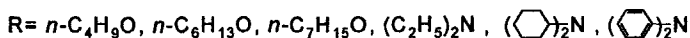
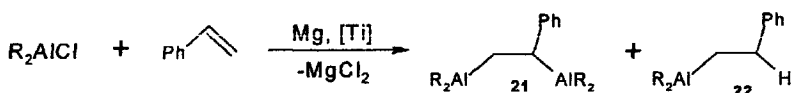
В этой главе приведены результаты исследования новой реакции арилолефинов с Et_2AlCl в присутствии Ti-содержащих катализаторов, которая приводит к 1,2-диалуминиевым соединениям. Мы не обсуждаем превращения в

найденных условиях алкилзамещенных α -олефинов, поскольку последние взаимодействуют с исходным Et_2AlCl исключительно по схеме гидрометаллирования с образованием диэтилалкилаланов, а указанная реакция гидроалюминирования не является предметом обсуждения в данной работе.

2. Восстановительное 1,2-диалюминирование стирола с помощью галогенсодержащих амидов и алкоксидов алюминия, катализируемое комплексами Ti

Для расширения области применения реакции восстановительного 1,2-диалюминирования арилэтиленов, а также выяснения возможности синтеза N- и O-содержащих 1,2-диалюминиоэтанов, мы исследовали катализируемую Cr_2TiCl_2 реакцию стирола с галогенсодержащими амидами и алкоксидами алюминия, полученных из вторичных аминов и первичных спиртов. Реакцию проводили в найденных оптимальных условиях (5 мол. % Cr_2TiCl_2 , 20 - 21 °C, ТГФ, 8 часов) в присутствии металлического магния.

В этих условиях реакция стирола с амидами или алкоксидами алюминия приводит к N- и O-содержащим 1,2-диалюмино-1-фенилэтанам **21** и продуктам гидроалюминирования 1-алюмино-2-фенилэтанам **22** с общим выходом 75 - 85 % в соотношении ~ 2 : 3 соответственно.

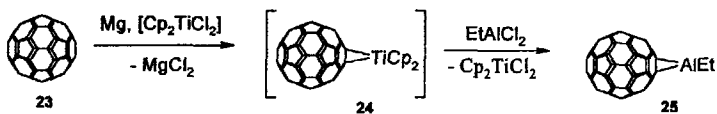


При взаимодействии стирола с галогенсодержащими амидами и алкоксидами алюминия 1,4-диалюмино-1,4-дифенилбутаны практически не образуются. Возможно, исходные амиды и алкоксиды алюминия, содержащие атомы N и O с неподеленной парой электронов, координируются на центральном атоме катализатора, препятствуя тем самым, включению по Ti-C связи новой молекулы стирола и образованию минорного 1,4-диалюмино-1,4-дифенилбутана.

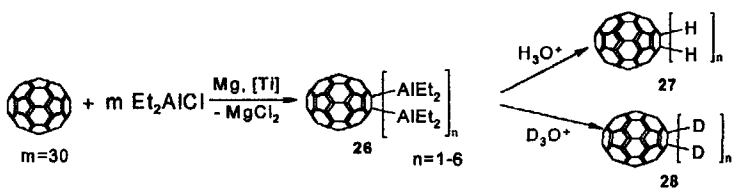
3. Синтез алюминийорганических производных фуллера[60] с участием Ti – содержащих катализаторов

Для выяснения возможности получения металлоорганических углеродных кластеров с помощью разработанной нами реакции восстановительного 1,2-диалюминирования арилэтиленов изучили превращения C_{60} под действием Et_2AlCl , Mg и каталитических количеств Cp_2TiCl_2 .

В своих исследованиях опирались на опыт по циклоалюминированию C_{60} с помощью Et_2AlCl_2 под действием каталитических количеств Cp_2TiCl_2 , приводящее с высокими выходами к фуллеренсодержащим алюмацклопропанам **25**¹.



Установили, что реакция фуллера[60] с 30-кратным (мольным) избытком Et_2AlCl приводит с выходом $\sim 35\%$ к поли(1,2-диалюмино)фуллеренам **26**, идентификация которых осуществлялась анализом продуктов гидролиза **27** и дейтеролиза **28** с помощью современных спектральных методов (ЯМР и масс-спектрометрия отрицательных ионов).



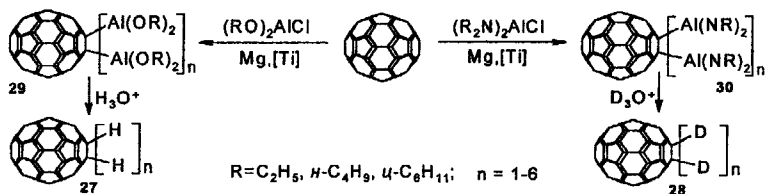
Гидролиз и дейтеролиз реакционной массы в инертной атмосфере позволили обнаружить полигидрофуллерены общей формулы $C_{60}H_n$ и $C_{60}D_n$, идентифицированные ЯМР 1H и масс-спектрометрией отрицательных ионов. Так, в спектре ЯМР 1H продуктов гидролиза **27** протоны резонируют в виде мультиплетных сигналов в области 6.47–7.24 и 3.20–3.29 м.д. Масс-спектр отрицательных ионов продуктов дейтеролиза **28** содержит следующие

¹ У.М. Джемилев и др. Изв.АН.Сер.хим., 2001, 285.

молекулярные ионы : m/e 720 (C_{60} , 100 %), m/e 724 ($C_{60}D_2$, 8 %), m/e 728 ($C_{60}D_4$, 14 %), m/e 732 ($C_{60}D_6$, 28 %), m/e 736 ($C_{60}D_8$, 16 %), m/e 740 ($C_{60}D_{10}$, 12 %), m/e 744 ($C_{60}D_{12}$, 24 %).

Выход полигидрофуллеренов нам удалось увеличить до ~ 50 % при соотношении $C_{60} : Et_2AlCl = 1 : 60$, а затем до 85 % при соотношении $C_{60} : Et_2AlCl = 1 : 240$ и продолжительности реакции 24 ч. Дальнейшее увеличение количества Et_2AlCl по отношению к C_{60} (например, $C_{60} : Et_2AlCl = 1 : 300$) не приводит к заметному повышению выхода **26**.

Показано, что поли-(1,2-диалюминио)фуллерены могут быть получены с выходами 70 – 85 % реакцией восстановительного 1,2-диалюминирования фуллерена[60] с помощью галогенсодержащих амидов или алкоксидов алюминия в присутствии 1 - 3 мол. % катализатора Cp_2TiCl_2 и Mg, выступающего в качестве акцептора ионов галогена.



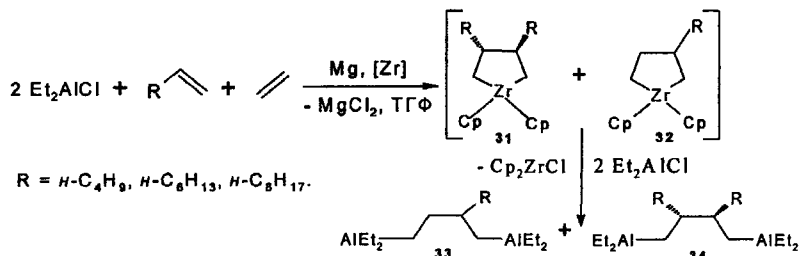
Идентификацию O- и N-содержащих поли-(1,2-диалюминио)фуллеренов **29** и **30** проводили анализом продуктов гидролиза **27** или дейтеролиза **28** с помощью масс-спектрометрии отрицательных ионов и ЯМР 1H . Наряду с фуллеренсодержащими АОС во всех опытах образуются также продукты гидрометаллирования исходного C_{60} с выходами 12 – 20 % соответственно.

4. Новый каталитический метод синтеза 2-замещенных

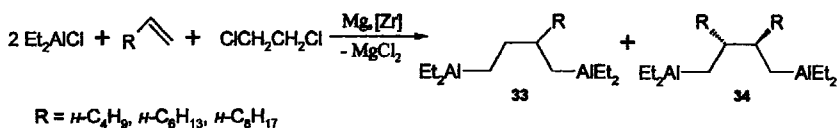
1,4-диалюминиобутанов

Для разработки препаративного метода синтеза моно- и дизамещенных 1,4-диалюминиобутанов исследовали реакцию α -олефинов с диалкилгалогеналанами под действием Zr-содержащих катализаторов в присутствии Mg.

Мы исходили из предпосылки, что при взаимодействии смеси этилена и α -олефина, взятых в мольном соотношении 1 : 1, или только высших α -олефинов с Cp_2ZrCl_2 в присутствии активированного Mg, выполняющего роль восстановителя, могут быть получены *in situ* 3- или 3,4-замещенные цирконациклопентаны, которые при обработке двухкратным избытком Et_2AlCl могут быть превращены в соответствующие замещенные 1,4-диалюминиобутаны по следующей схеме :

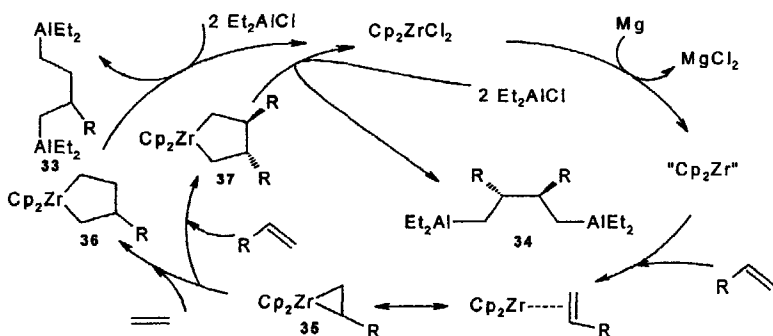


Нами предложен эффективный способ синтеза 2-(*n*-алкил)-1,4-бис(диэтилалюминий)бутанов, основанный на взаимодействии α -олефинов с этиленом в присутствии Et_2AlCl и катализатора Cp_2ZrCl_2 . Генерирование этилена осуществляли *in situ* из 1,2-дихлорэтана под действием металлического Mg непосредственно в условиях реакции. При медленном (~ 6 ч) добавлении смеси исходных мономеров, состоящей из эквимольных количеств α -олефина и 1,2-дихлорэтана в ТГФ, к Et_2AlCl , металлическому Mg и катализатору Cp_2ZrCl_2 (5 мол. %) с последующим перемешиванием реакционной массы в течение 4 ч при 20 °С образуется 2-(*n*-алкил)-1,4-бис(диэтилалюминий)бутаны 33 с выходом 70 - 75 %. В качестве минорного продукта в этой реакции получены *трео*-2,3-ди(*n*-алкил)-1,4-бис(диэтилалюминий)бутаны 34 в количестве 8 - 12 %.

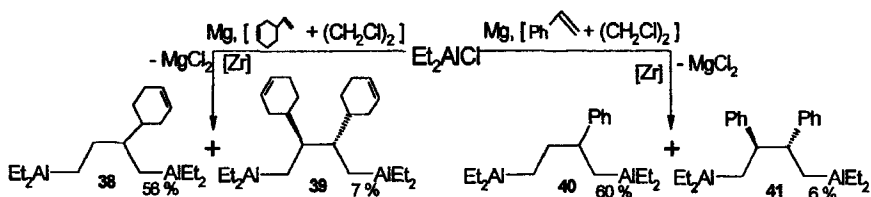


В соответствии с полученными экспериментальными данными предложен следующий наиболее вероятный механизм формирования 3-алкилзамещенных

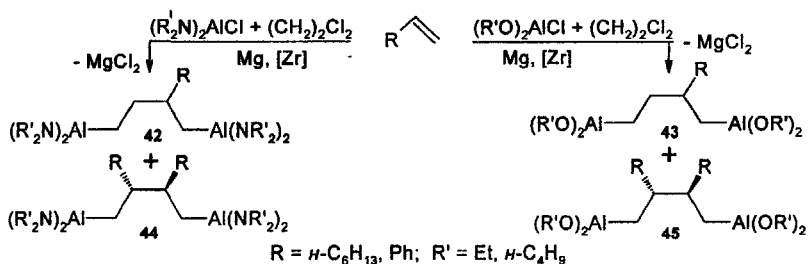
1,4-диалюминиобутанов, согласно которому на первой стадии происходит восстановление (дегалогенирование) Cp_2ZrCl_2 с помощью магния до " Cp_2Zr ", который координирует молекулу α -олефина с формированием цирконациклопропановых интермедиатов **35**. Последующее внедрение по связи $\text{Zr} - \text{C}$ цирконациклопропанов молекулы этилена проходит с расширением цикла и селективным образованием 3-алкилцирконациклопентанов **36**, переметаллирование которых исходным Et_2AlCl дает 2-алкил-1,4-диалюминиобутан **33**. Конкурирующей реакцией является расширение трехчленного металлацикла путем внедрения молекулы α -олефина по $\text{Zr} - \text{C}$ связи с образованием *транс*-3,4-диалкилзамещенных цирконациклопентанов **37**, переметаллирование которых Et_2AlCl приводит к минорным диалкилзамещенным АОС **34**.



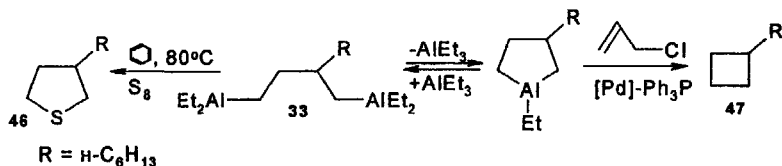
Для расширения области применения разработанного метода, а также региоселективного синтеза 2-замещенных 1,4-диалюминиобутанов, в найденных оптимальных условиях (5 мол. % Cp_2ZrCl_2 , ТГФ, 20 °С, 10 ч) в реакцию с Et_2AlCl наряду с алкилзамещенными α -олефинами были вовлечены циклоалкенил- и арилолефины (4-винилциклогексен, стирол).



Синтез 2-замещенных 1,4-диалюминиобутанов может быть осуществлен также с участием галогенсодержащих амидов и алкоксидов алюминия, которые менее пирофорны, чем Et_2AlCl . Следует отметить, что объемные амидные и алкоксидные заместители способствуют более селективному протеканию реакции с преимущественным образованием монозамещенных 1,4-диалюминиобутанов **42** и **43** (84 – 88 %), содержание АОС **44** и **45** в этих условиях не превышает 8 %.



Касаясь химических свойств и превращений 2-замещенных 1,4-диалюминиобутанов следует отметить их идентичность со свойствами соответствующих 3-замещенных алюмациклопентанов. Например, при кипячении в бензоле 2-(*n*-гексил)-1,4-бис(диэтилалюминио)бутана **33** с шестикратным избытком элементарной серы (S_8) получили 3-(*n*-гексил)тиофан **46** с выходом 65 %. Реакция АОС **33** с аллилхлоридом в присутствии двухкомпонентного катализатора $\text{Pd}(\text{acac})_2 + \text{Ph}_3\text{P}$ (1 : 2) приводит к *n*-гексилциклобутану **47** с выходом 52 %.



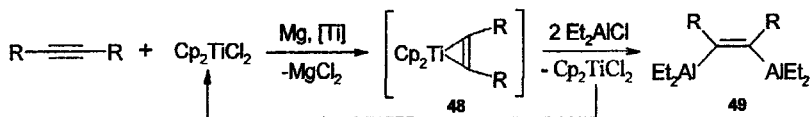
Разработанный способ генерирования этилена из 1,2-дихлорэтана в условиях выше приведенной реакции позволяет получать ранее неописанные 2-

замещенные 1,4-диалюминиобутаны, близкие по своим химическим свойствам к ранее описанным 3-замещенным алюмациклопентанам.

5. Катализируемое комплексами Ti взаимодействие Et₂AlCl с дизамещенными ацетиленами

По аналогии с реакцией восстановительного 1,2-диалюминирования арилэтиленов мы исследовали взаимодействие ацетиленов с Et₂AlCl в присутствии катализаторов на основе комплексов Ti с целью синтеза 1,2-диалюминиоэтиленов.

Предположили, что образующиеся в ходе указанной реакции интермедиатные титанацклопропены **48** будут переметаллироваться избытком Et₂AlCl, давая соответствующие диалюминиоэтилены **49** по следующей схеме:

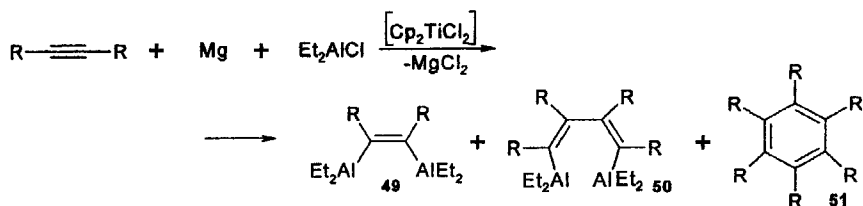


Установили, что реакция дизамещенных ацетиленов, например, толана с Et₂AlCl в присутствии активированного Mg и катализатора Cp₂TiCl₂ (мольное соотношение Et₂AlCl : Ph≡Ph : Mg : Cp₂TiCl₂ = 25 : 10 : 12 : 0.5) в ТГФ за 8 ч и температуре ~ 20 °С приводит к новому классу АОС – 1,2-бис-(диэтилалюмино)-1,2-дифенилэтилену **49** с выходом 75 %.

Наряду с толаном в катализируемую Cp₂TiCl₂ реакцию восстановительного 1,2-диалюминирования вовлечены диалкилзамещенные ацетилены. Анализ продуктов реакции показал, что наряду с 1,2-диалюминиоэтиленами **49** образуются 1,4-диалюминио-1,3-диены **50** и гексазамещенные бензолы **51** в соотношении **49** : **50** : **51** ~ 7 : 1 : 2 с общим выходом 70 – 85 %.

На примере восстановительного 1,2-диалюминирования октина-4 с помощью Et₂AlCl в присутствии 5 мол. % катализатора Cp₂TiCl₂ в ТГФ (бензол, диэтиловый эфир, 1,4-диоксан, гексан, циклогексан) установили, что наиболее высокий выход **49** может быть получен в ТГФ (63 %). В эфире, 1,4-диоксане и

бензоле выход **49** составляет 40 %, 15 % и 6 % соответственно. В алифатических растворителях (гексан, циклогексан) реакция практически не идет.



R = *n*-C₃H₇ (85 %), *n*-C₄H₉ (81 %), Ph (75 %).

Из числа испытанных катализаторов в реакции восстановительного 1,2-диалюминирования октина-4 с помощью Et₂AlCl наиболее высокую активность проявил Cp₂TiCl₂. При использовании в качестве катализаторов (Pr^IO)₄Ti, (Bu⁰O)₄Ti и TiCl₄ селективность по **49** снижается за счет увеличения выхода 1,4-диалюминиио-1,3-диена **50** и гексазамещенного бензола **51**. Впервые установлено, что каталитическое действие фосфинового комплекса (CoCl₂ + PPh₃) в реакции восстановительного 1,2-диалюминирования ацетиленов аналогично действию титансодержащих комплексных катализаторов. Проведение реакции с использованием соединений Zr (Cp₂ZrCl₂ или ZrCl₄) приводит к преимущественному образованию 1,4-диалюминиио-1,3-диена **50**. В присутствии катализатора Cp₂HfCl₂ выход 1,2-диалюминииоэтилена не превышает 5 % (табл.1).

Таблица 1. Влияние природы катализатора на выход и состав продуктов реакции октина-4 с Et₂AlCl

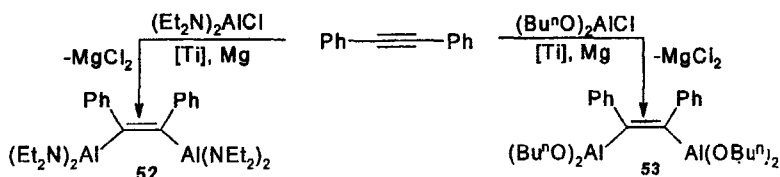
N	Катализатор	Выход 49 , %	Выход 50 , %	Выход 51 , %	Общий выход, %
1	Cp ₂ TiCl ₂	63	7	15	85
2	(Pr ^I O) ₄ Ti	53	7	27	87
3	TiCl ₄	42	15	30	87
4	(Bu ⁰ O) ₄ Ti	34	10	33	77
5	CoCl ₂ + Ph ₃ P	36	12	15	63
6	Cp ₂ ZrCl ₂	12	46	4	62
7	ZrCl ₄	7	38	5	50
8	Cp ₂ HfCl ₂	5	15	6	26

Условия реакции: Et₂AlCl:октин-4:Mg:[M] = 25:10:12:0.5, ТГФ, 8 ч, ~ 20 °С.

6. Катализируемое комплексами Ti взаимодействие дизамещенных ацетиленов с галогенсодержащими амидами и алкоксидами алюминия

С целью поиска менее пирофорных чем Et_2AlCl исходных АОС для восстановительного 1,2-диалюминирования дизамещенных ацетиленов, а также синтеза новых типов N- и O-содержащих 1,2-диалюминиоэтиленов, изучена катализируемая Cr_2TiCl_2 реакция толана с бис(диэтиламино)алюминийхлоридом и ди(*n*-бутокси)-алюминийхлоридом в присутствии магния, в ранее найденных оптимальных условиях (растворитель – ТГФ, 8 ч, ~ 20 °С, мольное соотношение $\text{R}_2\text{AlCl} : \text{Ph}\equiv\text{Ph} : \text{Cr}_2\text{TiCl}_2 = 25 : 10 : 0.5$).

Установлено, что диалюминирование толана с помощью амидов или алкоксидов алюминия в найденных условиях проходит с высокой селективностью и в этих опытах образуются N- и O-содержащие 1,2-диалюминиевые соединения **52** и **53** с выходами 85 % и 82 % соответственно.



В выбранных нами условиях 1,4-диалюминио-1,3-диены практически не образуются, что связано с объемными заместителями исходного толана, которые препятствуют включению новой молекулы ацетилена по Ti – C связи, вероятно, на стадии формирования титанацклопропеновых интермедиатов.

На примере катализируемого Cr_2TiCl_2 1,2-диалюминирования 4-октина с помощью галогенсодержащих амидов или алкоксидов алюминия показано, что реакция с диалкилзамещенными ацетиленами идет менее селективно. В продуктах дейтеролиза реакционной массы наряду с 4,5-дидейтерио-4-октеном идентифицировали 1,4-дидейтерио-1,2,3,4-тетра(*n*-пропил)-1,3-бутадиен в количестве 5 – 6 % и гекса(*n*-пропил)бензол **51** в количестве 8 – 10 % (табл.2). Образование указанных продуктов можно объяснить формированием в условиях

реакции замещенных 1,2-диалюминиоэтилена **54** и 1,4-диалюминио-1,3-бутадиена **55**.

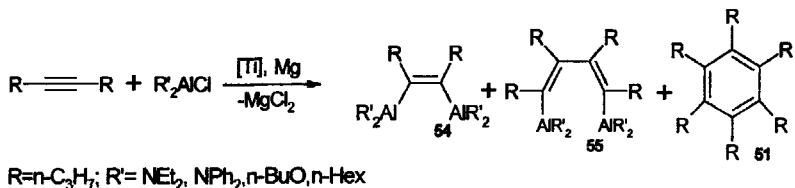


Таблица 2. Влияние структуры исходных АОС на выход и состав продуктов реакции диалюминирования октина-4

N	Исходные R_2AlCl	Выход 54 , %	Выход 55 , %	Выход 51 , %
1	Et_2AlCl	63	7	12
2	Bu^i_2AlCl	65	6	10
3	$(Et_2N)_2AlCl$	70	5	9
4	$(Ph_2N)_2AlCl$	66	6	8
5	$(Bu^iO)_2AlCl$	68	5	10
6	$(Hex^iO)_2AlCl$	64	6	9

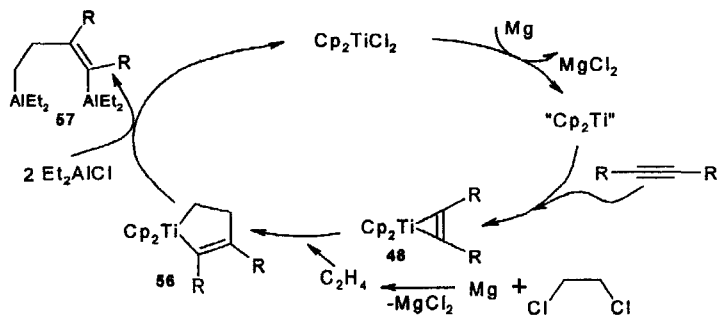
Условия реакции: $R_2AlCl:Mg:октин-4:Cr_2TiCl_2 = 25:12:10:0.5$, ТГФ.

Разработанный метод восстановительного 1,2-диалюминирования дизамещенных ацетиленов с участием комплексов Ti делает вполне доступным синтез ранее неописанных классов 1,2-диалюминиоэтиленов, в том числе N- и O-содержащих, которые могут быть использованы в органическом и металлоорганическом синтезах.

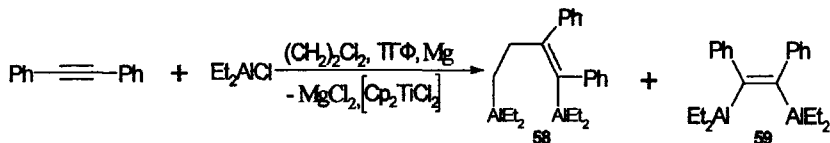
7. Синтез 1,2-диалкил(фенил)-1,4-диалюминиобут-1-енов с участием Cr_2TiCl_2

Согласно полученным результатам (см. главу 5) 1,2-диалюминиоэтилены образуются в результате переметаллирования генерируемых *in situ* титанацклопропеновых интермедиатов с помощью R_2AlCl . Мы предприняли попытку применения указанной выше реакции для получения *in situ*

титанацклопентеновых интермедиатов **56**, переметаллирование которых с помощью R_2AlCl могло бы привести к ранее неописанным замещенным 1,4-диалюминиобут-1-енам **57**. Выбор в качестве второго сомономера этилена обусловлен его высокой координирующей способностью, а также легкостью его генерирования *in situ* из 1,2-дихлорэтана и дозирования в условиях реакции (см. главу 4).

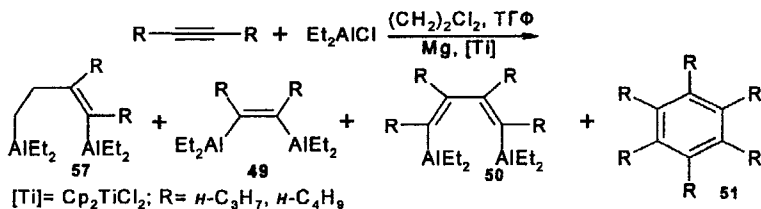


В качестве модельной выбрали реакцию Et_2AlCl с $Ph\equiv Ph$ в присутствии избытка Mg и каталитических количеств (5 мол. %) Cp_2TiCl_2 . Исходный 1,2-дихлорэтан подавали в реакционную зону в растворе ТГФ в смеси с эквимольным количеством толана в течение 6 часов. Роль металлического магния заключалась в генерировании этилена из дихлорэтана и "Cp₂Ti" из Cp_2TiCl_2 . В указанных условиях получен 1,2-дифенил-1,4-бис(диэтилалюминио)бут-1-ен **58** с выходом 61 % и 1,2-дифенил-1,2-бис(диэтилалюминио)этилен **59** в количестве 13 %.



Реакция Et_2AlCl с диалкилзамещенными ацетиленами (например, 4-октином) в присутствии Mg , каталитических количеств Cp_2TiCl_2 (5 мол. %, $\sim 20^\circ C$, 8 ч, ТГФ) и 1,2-дихлорэтана в качестве источника этилена проходит менее селективно, чем с толаном. После дейтерализа реакционной массы выделены и идентифицированы 2,3-ди(*n*-пропил)-1,4-дидейтериобут-1-ен, 1,2-ди(*n*-пропил)-

1,2-дидейтериоэтилен, 1,2,3,4-тетра(*n*-пропил)-1,4-дидейтерио-1,3-бутадиен и гекса(*n*-пропил)бензол в соотношении 10 : 2 : 2 : 1 соответственно, что свидетельствует об образовании в условиях реакции непредельных ациклических АОС : 1,2-ди(*n*-пропил)-1,4-бис(диэтилалюминий)бут-1-ена **57**, 1,2-ди(*n*-пропил)-1,2-бис(диэтилалюминий)этилена **49**, 1,2,3,4-тетра(*n*-пропил)-1,4-бис(диэтилалюминий)-1,3-бутадиена **50** и гексазамещенного бензола **51** в том же соотношении.



Селективность этой реакции зависит от скорости ввода этилена, генерируемого из 1,2-дихлорэтана с помощью активированного магния. При медленном (~ 6 ч.) добавлении эквимольной смеси 4-октина и 1,2-дихлорэтана к раствору катализатора Cp₂TiCl₂ (5 мол. %) в ТГФ, содержащему металлический магний, с последующим перемешиванием реакционной смеси при ~ 20 °С образуются преимущественно АОС **49** и **50**. Содержание АОС **57** при этом не превышает 10 %.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что контролируемое включение этилена по Ti – С связи на стадии формирования титанацклопропеновых интермедиатов открывает простой путь к синтезу нового класса непредельных ациклических АОС – 1,2-диалкил(фенил)-1,4-диалюминийбут-1-енов из доступных дизамещенных ацетиленов и R₂AlCl.

ВЫВОДЫ

1. Выполнена программа исследований по разработке каталитических методов синтеза новых классов ациклических 1,2- и 1,4-диалюминийорганических соединений реакцией α-олефинов, дизамещенных ацетиленов и фуллерена[60]

с алкил-, алкокси-, диалкиламиноклораланами под действием Ti, Zr и Co-содержащих комплексных катализаторов.

2. Разработан препаративный метод синтеза новых классов ациклических АОС - 1-арил-1,2-диалюминиоэтанов, 1,2-диалюминиоэтиленов и Al-содержащих углеродных кластеров, основанный на реакции арилолефинов, дизамещенных ацетиленов и фуллерена[60] с R_2AlCl в присутствии металлического магния и Ti- или Co-содержащих катализаторов.
3. Разработан новый метод синтеза 2-замещенных 1,4-диалюминиобутанов реакцией R_2AlCl с α -олефинами в присутствии эквивалентного количества этилена, генерируемого *in situ* из 1,2-дихлорэтана, под действием Zr-содержащих катализаторов.
4. Впервые осуществлен синтез непредельных ациклических АОС - 1,2-диалкил(фенил)-1,4-диалюминиобут-1-енов взаимодействием R_2AlCl с дизамещенными ацетиленами и этиленом, генерируемым в условиях реакции из 1,2-дихлорэтана с помощью Mg, под действием комплексных Ti-содержащих катализаторов.
5. Предложен наиболее вероятный механизм катализируемой комплексами Zr и Ti реакции восстановительного 1,2-диалюминирования α -олефинов и дизамещенных ацетиленов, предусматривающий формирование цирконациклопропановых и титанациклопропенных интермедиатов, определяющих селективность и регионаправленность образования ациклических 1,2- и 1,4-диалюминийорганических соединений.

Материалы диссертации изложены в следующих публикациях:

1. Ибрагимов А.Г., Хафизова Л.О., Яковлева Л.Г., Никитина Е.В., Сатенов К.Г., Халилов Л.М., Джемилев У.М. Синтез и превращения металлациклов. Сообщение 19. Синтез 3-алкилалюмациклопентанов и 2-алкил-1,4-диалюминиобутанов с участием Zr-содержащих катализаторов // Изв. АН. Сер. хим. - 1999. - № 4. - С.778-784.

2. Ибрагимов А.Г., Хафизова Л.О., Сатенов К.Г., Халилов Л.М., Яковлева Л.Г., Русаков С.В., Джемилев У.М. Синтез и превращения металлациклов. Сообщение 20. Катализируемое Cr_2ZrCl_2 циклоалюминирование арил-олефинов с помощью AlEt_3 // Изв. АН. Сер.хим. – 1999.-№ 8.-С.1594-1600.
3. Джемилев У.М., Ибрагимов А.Г., Рамазанов И.Р., Дудолодова Л.Г., Халилов Л.М., Муслухов Р.Р., Султанов Р.М. Способ получения 1,2-бис-(диалкилалюма)-*цис*-1,2-дифенил(алкил)-этиленов / Патент РФ № 2156767 от 27.09.2000. - Б.И. №27 (2000).
4. Джемилев У.М., Ибрагимов А.Г., Дудолодова Л.Г., Султанов Р.М., Кунакова Р.В. Способ получения 1,2-бис[(диалкокси)алюма]-*цис*-1,2-ди-фенил(алкил)-этиленов/Патент РФ №2156766 от 27.09.00.-Б.И.№27 (2000).
5. Джемилев У.М., Ибрагимов А.Г., Дудолодова Л.Г., Султанов Р.М., Халилов Л.М. Способ получения 1,2-бис[(диалкиламин)алюма]-*цис*-1,2-дифенил(алкил)-этиленов/Пат. РФ №2155768 от 27.09.00.-Б.И.№27 (2000).
6. Джемилев У.М., Ибрагимов А.Г., Дудолодова Л.Г., Султанов Р.М., Кунакова Р.В., Шарипова А.З., Халилов Л.М. Способ получения 1,2-бис(диалкилалюма)-1-фенил(алкил)-этанов / Патент РФ № 2156773 от 27.09.2000. - Б.И. №27 (2000).
7. Джемилев У.М., Ибрагимов А.Г., Дудолодова Л.Г., Русаков С.В., Султанов Р.М., Кунакова Р.В., Шарипова А.З. Способ получения 1,2-бис[(диалкиламин)алюма]-1-фенил(алкил)-этанов / Заявка № 96117305/04 (положительное решение от 01.11.96).
8. Джемилев У.М., Ибрагимов А.Г., Яковлева Л.Г., Султанов Р.М., Томилов Ю.В., Нефедов О.М. Способ получения ди(алюминийдиэтил)-[60]фуллеренов / Патент РФ №2160273 от 10.12.2000. - Б.И. №34 (2000).
9. Джемилев У.М., Ибрагимов А.Г., Яковлева Л.Г., Султанов Р.М., Исламгулова А.З., Ушакова З.И., Шарифуллина Ф.М. Способ получения ди(1-этил-1-алкоксиалюминий)-[60]фуллеренов / Патент РФ №2160270 от 10.12.2000. - Б.И. №34 (2000).

10. Джемилев У.М., Ибрагимов А.Г., Яковлева Л.Г., Султанов Р.М., Исламгулова А.З., Додонова Н.Е., Ковтуненко И.А. Способ получения ди(1-этил-1-(диалкиламин)алюминий)-[60]фуллеренов / Патент РФ №2160275 от 10.12.2000. - Б.И. №34 (2000).
11. Джемилев У.М., Ибрагимов А.Г., Яковлева Л.Г., Сатенов К.Г., Халилов Л.М., Русаков С.В. Способ получения 2-алкил-1,4-бис(диалкокси)-алюмабутанов / Патент РФ № 2139879 от 20.10.99. - Б.И. № 29 (1999).
12. Джемилев У.М., Ибрагимов А.Г., Яковлева Л.Г., Сатенов К.Г., Шарипова А.З., Чегодаева М.Ф. Способ получения 2-алкил-1,4-бис(диэтиллаюма)-бутанов / Патент РФ № 2139878 от 20.10.99. - Б.И. № 29 (1999).
13. Джемилев У.М., Ибрагимов А.Г., Яковлева Л.Г., Сатенов К.Г., Кунакова Р.В., Шарипова А.З. Способ получения 2-алкил-1,4-бис(диалкиламин)-алюмабутанов / Патент РФ № 2146259 от 10.03.00. - Б.И. № 7 (2000).
14. Джемилев У.М., Ибрагимов А.Г., Яковлева Л.Г., Султанов Р.М., Ушакова З.И., Шарифуллина Ф.М. Способ получения 1,2-бис(диалкиллаюма)-1,2-дифенилэтиленов / Патент РФ № 2179478 от 20.02.02. - Б.И. № 5 (2002).
15. Джемилев У.М., Ибрагимов А.Г., Яковлева Л.Г., Султанов Р.М., Додонова Н.Е., Ковтуненко И.А. Способ получения 1,2-бис(диалкиллаюма)-1-арилэтанов / Патент РФ № 2180267 от 10.03.02. - Б.И. № 7 (2002).
16. Ибрагимов А.Г., Дудолодова Л.Г., Султанов Р.М., Кунакова Р.В., Джемилев У.М. Стереоселективный синтез и превращения *цис*-1,2-диалкил(арил)-1,2-диалюминиоэтиленов // Международная научно-техническая конференция, посвященная 25-летию института (УТИС). - 1996.
17. Dzhemilev U.M., Ibragimov A.G., Dudoladova L.G., Kunakova R.V., Khalilov L.M. Synthesis and transformation of 1,2-dialuminaethylenes with the use of metal complexes catalysts // 1X Symposium on Organomet. Chemistry (UPAC). Gottingen. - Germany. - 1997. - July 20-25. - P.428.
18. Dzhemilev U.M., Ibragimov A.G., Dudoladova L.G., Kunakova R.V., Yusupov Z.A., Khalilov L.M. One-step synthesis 1,2-dialuminaethylenes in the presence of Ti

- complexes // X11 Fechem conference on Organomet. Chemistry. - Prague. - Czech Republic. - 1997. - P.97.
19. Джемилев У.М., Ибрагимов А.Г., Хафизова Л.О., Рамазанов И.Р., Загребельная И.В., Яковлева Л.Г., Сатенов К.Г. Новое в алюминий-органическом синтезе // XVI-Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. - Москва. - 1998. - Т.1. - С.81.
20. Ibragimov A.G., Khafizova L.O., Ramazanov I.R., Zagrebel'naya I.V., Satenov K.G., Kunakova R.V., Yakovleva L.G., Dzhemilev U.M. New reaction in the presence of organoaluminium compounds // V11-th Belgian Organic Synthesis symposium. - Louvain-la-Neuve. - Belgium. - 1998. - P.29
21. Ibragimov A.G., Yakovleva L.G., Satenov K.G., Kunakova R.V., Dzhemilev U.M. Synthesis of 2-alkylsubstituted 1,4-dialuminabutenes with the use of Zr-containing catalysts // X1-th International Symposium on Homogeneous catalysis. - London. - 1998. - P.79.
22. Ибрагимов А.Г., Яковлева Л.Г., Гильфанова Г.Н., Султанов Р.М., Джемилев У.М. Одностадийное 1,2-диалюминирование фуллерена [60] с помощью Et_2AlCl в присутствии катализатора Cr_2TiCl_2 // IV Российская конф. с участием стран СНГ. "Научные основы приготовления и технологии катализаторов". III Российская конф. с участием стран СНГ "Проблемы дезактивации катализаторов". - Стерлитамак. - 2000. - С.201



Лицензия № 223 от 03.08.2000 г.

Подписано в печать 17.07.2003 г. Формат 60х84/16

Бумага типографская № 1. Компьютерный набор.

Печать офсетная. Усл. печ. л. 1. Уч. изд. л. 1.2.

Тираж 120 экз. Заказ № 213.

Отпечатано в типографии ООО «Штайм»

450005, Уфа, ул. 8е марта 12/1

2003-A

13311

#13311