



4840978

На правах рукописи

**ГАЛИМОВА ЛИЛИЯ ФАНИСОВНА**

**ЦИКЛОАЛОМИНИРОВАНИЕ ЦИКЛОАЛКИНОВ С ПОМОЩЬЮ  
 $R_nAlCl_{3-n}$  ПОД ДЕЙСТВИЕМ КОМПЛЕКСОВ Ti И Zr**

02.00.03 – Органическая химия

02.00.15 – Кинетика и катализ

**Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук**

17 MAR 2011

Уфа – 2011

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук  
Институте нефтехимии и катализа РАН

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент  
**Дьяконов Владимир Анатольевич**

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

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
**Куковинец Ольга Сергеевна**

кандидат химических наук, доцент  
**Парфенова Людмила  
Вячеславовна**

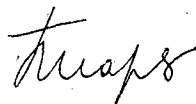
Ведущая организация: Учреждение Российской академии  
наук **Институт органической  
химии Уфимского научного  
центра РАН**

Защита диссертации состоится "29" марта 2011 года в 16.00 час на заседании диссертационного совета Д.002.062.01 в Учреждении Российской академии наук Институте нефтехимии и катализа РАН по адресу: 450075, Уфа, проспект Октября, 141. Тел./ факс: (347)2842750. E-mail: [ink@anrb.ru](mailto:ink@anrb.ru).

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Учреждения Российской академии наук Института нефтехимии и катализа РАН и с авторефератом на сайте <http://ink.anrb.ru>

Автореферат разослан "26" февраля 2011 года.

Ученый секретарь диссертационного  
совета, доктор химических наук



**Шарипов Г.Л.**

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Разработанный Карлом Циглером с сотр. в 1954 году перспективный метод синтеза триалкилаланов реакцией олефинов с металлическим алюминием и водородом явился отправной точкой к широкому применению алюминийорганических соединений (АОС) в промышленности в качестве сокатализаторов для осуществления таких важных химических технологий как олиго- и полимеризация олефинов и 1,3-диенов, синтез высших олефинов и жирных спиртов, метатезис олефинов и ацетиленов, алкилирование углеводородов, ацилирование ароматических соединений и других реакций. Кроме того, АОС весьма широко используются в синтетической органической и металлоорганической химии, а также в качестве ключевых компонентов взрывчатых веществ.\*

Внедрение современных методов металлокомплексного катализа в химию АОС произвели революцию в данной области. За короткий промежуток времени был пройден путь от термического гидро-, а затем и карбоалюминирования, проводимых в жестких условиях, к высокотехнологичным и энергомалозатратным каталитическим вариантам этих реакций, позволяющим в мягких условиях получать АОС преимущественно ациклической структуры.

В развитие этих исследований в лаборатории каталитического синтеза под руководством члена-корреспондента РАН У.М. Джемилева выполнены пионерские работы по разработке эффективных методов каталитической замены атомов переходных металлов в металлокарбоциклах на атомы непереходных металлов с образованием металлокарбоциклов на основе непереходных металлов. Эти исследования в 1989 году привели к открытию реакции каталитического циклоалюминирования непредельных соединений (*Реакция Джемилева*) с помощью простейших триалкил- и алкилгалогеналанов с участием Ti- и Zr-содержащих комплексных катализаторов, позволяющей получать ранее неописанные классы трех- и пятичленных, а также макроциклических алуминакарбоциклов.

Вышеуказанные достижения открыли новые эффективные пути конструирования в одну препаративную стадию широкого круга практически важных металлациклов, исходя из олефинов, диенов, ацетиленов, алленов и алкильных производных Al с участием комплексных катализаторов на основе переходных металлов.

В то же время, до начала наших исследований в мировой литературе полностью отсутствовали сведения о возможности осуществления этих реакций с участием циклических ацетиленов. Между тем, осуществление этих реакций могло бы привести к разработке методов синтеза новых классов непредельных би-, три- и полициклических АОС, представляющих интерес для синтетической органической и металлоорганической химии.

\* Г.А.Толстиков, У.М.Джемилев, А.Г.Толстиков. «Алюминийорганические соединения в органическом синтезе», Новосибирск, Акад. изд. «Гео», 2009. – 645 с.

В связи с этим, изучение реакции циклоалюминирования циклических ацетиленов с участием металлокомплексных катализаторов, а также разработка перспективных методов синтеза новых классов непредельных циклических и ациклических АОС является важной и актуальной задачей.

**Цель исследования.** Разработка эффективных методов синтеза новых классов непредельных би-, три- и полициклических АОС каталитическим циклоалюминированием циклических ацетиленов с помощью триалкил- и алкилгалогеналанов под действием катализаторов на основе переходных металлов (Zr, Ti).

В рамках данной диссертационной работы были определены следующие наиболее важные задачи:

- осуществление каталитического циклоалюминирования циклических ацетиленов с помощью триалкил- и алкилгалогеналанов под действием Zr- и Ti-содержащих катализаторов с целью получения ранее неописанных непредельных би- и трициклических алюминакарбоциклов;

- исследование межмолекулярного циклоалюминирования циклических ацетиленов совместно с циклическими и ациклическими олефинами, ацетиленами и норборненом с помощью  $\text{EtAlCl}_2$  под действием катализаторов на основе комплексов Ti и Zr с целью конструирования новых классов АОС – би-, три- и полициклических алюминациклопентенов, алюминациклопентадиенов, в том числе алкилидензамещенных;

- разработка нового метода синтеза непредельных бициклических АОС каталитическим циклоалюминированием циклических ацетиленов с помощью дигалогеналанов в присутствии Mg (акцептор галогенид-ионов) и дихлорэтана, взятого в качестве источника этилена;

- изучить влияние природы и структуры компонентов катализатора, исходных АОС и условий проведения реакции на направление и структурную избирательность циклоалюминирования циклоалкинов с помощью  $\text{Et}_3\text{Al}$  и алкилгалогеналанов, катализируемого комплексами Zr.

**Научная новизна.** Выполнено целенаправленное исследование по применению гомогенных металлокомплексных катализаторов на основе соединений Ti и Zr в реакциях триалкил- и алкилгалогеналанов с циклическими ацетиленами, приводящих к получению новых классов непредельных би-, три- и полициклических и ациклических АОС.

Впервые установлено, что циклические ацетилены вступают в реакцию каталитического циклоалюминирования с помощью  $\text{Et}_3\text{Al}$  или  $\text{R}_n\text{AlCl}_{3-n}$  под действием комплексов на основе Zr и Ti с образованием новых классов непредельных циклических АОС – бициклических алюминациклопентенов и трициклических алюминациклопентадиенов с высокими выходами (>85%).

Впервые проведено межмолекулярное циклоалюминирование циклических ацетиленов совместно с олефинами и норборненом с помощью  $\text{EtAlCl}_2$ , катализируемое  $\text{Sr}_2\text{ZrCl}_2$ . В результате с высокой селективностью синтезированы непредельные би- и полициклические АОС, которые в дальнейшем могут быть с успехом использованы в синтезе практически важных карбо- и гетероциклических, а также бифункциональных мономеров.

Впервые показана возможность межмолекулярного циклоалюминирования циклоалкинов с дизамещенными ацетиленами и терминальными алленами с помощью  $\text{EtAlCl}_2$ , катализируемого комплексами Zr и Ti. При этом разработаны эффективные методы получения новых классов непредельных бициклических алюминачклопентенов и алюминачклопентадиенов заданной структуры.

Предложены вероятные схемы формирования молекул непредельных алюминачкарбоциклов, образующихся в результате реакций каталитического циклоалюминирования циклоалкинов.

Осуществлены направленные превращения синтезированных алюминачкарбоциклов в практически важные гетеро- и карбоциклы, гетероатомные соединения и непредельные углеводороды.

**Практическая ценность работы.** В результате проведенных исследований разработаны препаративные методы синтеза новых классов непредельных би-, три- и полициклических АОС. Разработанные в диссертационной работе новые реакции и методы синтеза высокорекреационноспособных циклических и ациклических непредельных АОС перспективны для использования не только в лабораторной практике, но и для создания на их основе современных химических технологий получения широкого ассортимента полезных веществ и материалов.

**Апробация работы и публикации.** Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Москва, 2007), III International Conference «Catalysis: Fundamentals and Application» dedicated to the 100<sup>th</sup> anniversary of Academician G.K. Boreskov. (Novosibirsk, 2007), Всероссийской конференции по органической химии, посвященной 75-летию со дня основания ИОХ им. Н.Д.Зелинского (Москва, 2009), III Российской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии» (к 75-летию со дня рождения академика Н.А. Платэ) (Звенигород, 2009).

По материалам диссертационной работы опубликовано 2 статьи в центральных академических российских журналах, рекомендованных ВАК, 4 тезиса российских и международных конференций, получено 5 патентов РФ.

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, литературного обзора на тему «Металлокомплексный катализ в синтезе циклических и ациклических алюминийорганических соединений с участием ацетиленов», обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы из 114 наименований.

Диссертация изложена на 130 страницах машинописного текста, включает 21 схему и 11 таблиц.

**Работа выполнена** в лаборатории каталитического синтеза ИНК РАН в соответствии с научным направлением Института по бюджетным темам «Металлокомплексный катализ в химии металлоорганических соединений непереходных металлов» (№ Госрегистрации 01.200.2 04378) и «Комплексные катализаторы в химии непредельных, металлоорганических и кластерных соединений» (№ Госрегистрации 0120.0 850048), а также в рамках Программы

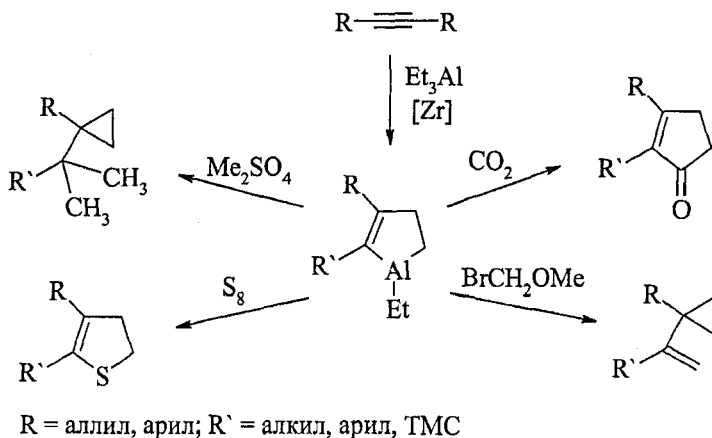
Президиума РАН «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов».

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### 1. Циклоалюминирование циклоалкинов с помощью $\text{Et}_3\text{Al}$ , катализируемое комплексами Zr

Известно,<sup>1</sup> что дизамещенные ацетилены вступают в реакцию с  $\text{Et}_3\text{Al}$  в присутствии  $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2$ , приводя к 2,3-диалкил(арил)алюминациклопент-2-енам с выходами 75–90%, представляющим исключительный интерес в качестве полупродуктов при разработке однореакторных методов синтеза замещенных циклопентенонов, циклопропанов и ряда других труднодоступных карбо- и гетероциклических соединений (схема 1).

Схема 1



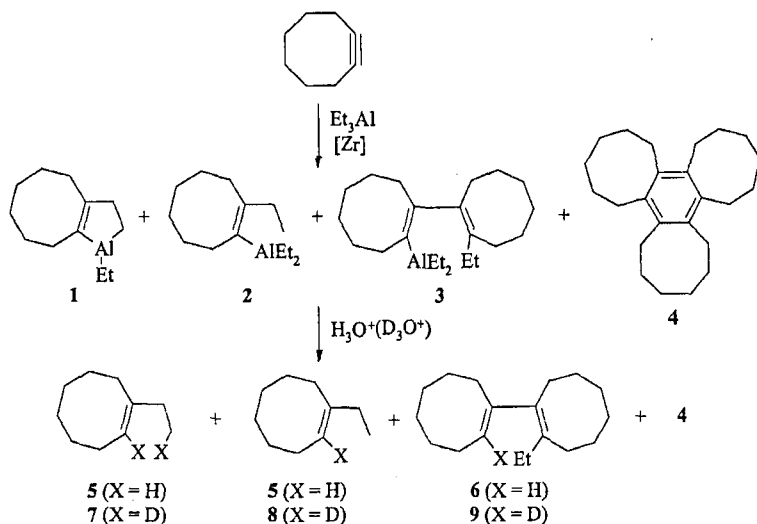
До настоящего времени в литературе отсутствовали сведения о возможности проведения реакций циклоалюминирования циклических ацетиленов с помощью  $\text{Et}_3\text{Al}$ , катализируемых комплексами на основе переходных металлов. Между тем, осуществление описанных выше реакций, по нашему мнению, привело бы к разработке методов получения новых классов алюминийорганических соединений – алюминациклопент-2-енов с аннелированным циклическим фрагментом, которые послужили бы основой для разработки эффективных однореакторных методов получения труднодоступных высокосортных душистых веществ, в синтезе спиранов и бициклических гетероатомсодержащих соединений.

<sup>1</sup> U.M.Dzhemilev *Mendeleev Commun.*, 2008, 18, 1-5; D'yakovon, V. A. *Dzhemilev Reaction in Organic and Organometallic Synthesis*, New-York.: NOVA Sci. Publ., 2010. p. 96.

В продолжение исследования реакции циклоалюминирования непредельных соединений, а также с целью выяснения возможности синтеза алуминациклопентенов исходя из циклоалкинов, нами изучены реакции ряда циклических ацетиленов (циклооктин, циклодецин, циклододецин, циклотридецин) с  $\text{Et}_3\text{Al}$  в присутствии катализатора  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ , проявляющего наибольшую активность и селективность действия при циклометаллировании олефинов, алленов и ациклических ацетиленов.<sup>1</sup>

Первоначально в качестве объекта исследования выбрали циклооктин. В результате проведенного эксперимента установили, что в разработанных ранее условиях для циклоалюминирования дизамещенных ацетиленов (циклооктин: $\text{Et}_3\text{Al}$ :[ $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ ]=10:30:0.5, гексан, 20–25 °С, 6 ч) образуется смесь циклических и ациклических алюминийорганических соединений 1–3 и гомоциклотример циклооктина – трис(гексаметилен)бензол 4 (схема 2).

Схема 2

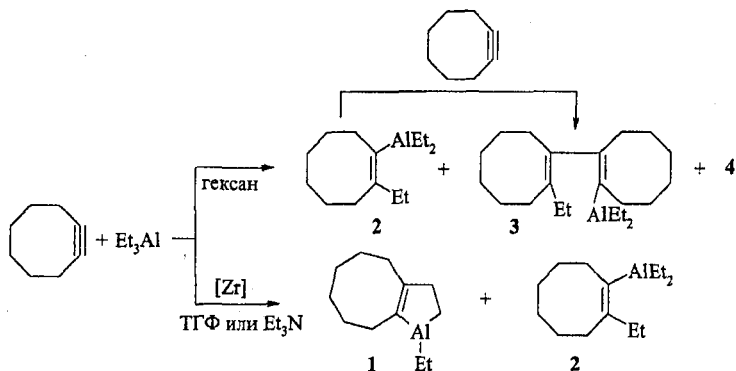


Выводы о структуре полученных алюминийорганических соединений 1–3, образующихся в описанной выше реакции, сделали на основании анализа спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , а также масс-спектров углеводородов 5–9, полученных после кислотного гидролиза 5,6 и дейтеролиза 7–9 реакционной массы.

В ходе изучения различных факторов, влияющих на выход и состав продуктов реакции, обнаружили, что при взаимодействии циклооктина с  $\text{Et}_3\text{Al}$  в алифатических (гексан, циклогексан) или ароматических (бензол, толуол) растворителях в отсутствие катализатора наблюдается лишь образование алюминийорганических соединений ациклической структуры, полученных в результате 1,2-карбоалюминирования исходного ацетилена с помощью  $\text{Et}_3\text{Al}$  – соединение 2 и продукта межмолекулярного карбоалюминирования 3, который

может быть получен реакцией 2 с циклооктином (схема 3), а также гомоциклотримера циклооктина 4.

Схема 3



Проведение указанной реакции в отсутствие растворителя и катализатора приводит к образованию трис(гексаметилен)бензола 4 с выходом 82%.

В случае использования пассивированного  $\text{Et}_3\text{Al}$  за счет комплексообразования с эквимольным количеством  $\text{Et}_3\text{N}$  или ТГФ в присутствии  $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2$  (10 мол.%) удастся добиться значительного увеличения содержания 9-этил-9-алюминабицикло[6.3.0]<sup>1,8</sup>ундец-1(8)-ена 1 (~35%) в реакционной смеси и избежать образования побочных продуктов 3,4.

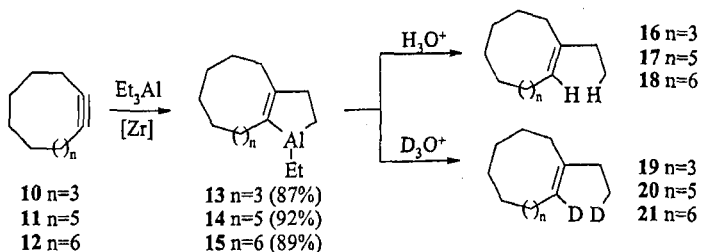
Низкая селективность образования алюминациклопентена 1, по-видимому, связана с высокой реакционной способностью тройной связи циклооктина, поэтому мы предположили, что увеличение размера цикла исходного ацетилена приведет к увеличению доли целевых бициклических АОС по отношению к побочным продуктам реакции некаталитического карбоалюминирования.

В результате нами обнаружено, что циклоалкины (циклодецин, циклододецин, циклотридецин) реагируют с 3 экв.  $\text{Et}_3\text{Al}$  в присутствии каталитических количеств  $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2$  (5 мол.%) в алифатических или ароматических растворителях, приводя к неописанным ранее бициклическим алюминациклопентенам 13–15 с выходами 87–92% (схема 4) без образования побочных ациклических АОС. В отсутствие катализатора реакция не идет.

Структуры новых алюминийорганических соединений 13–15 и продуктов их кислотного гидролиза и дейтеролиза идентифицированы методами одно- и двумерной ЯМР спектроскопии ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , COSY NH, HSQC, HMBC).



Схема 4

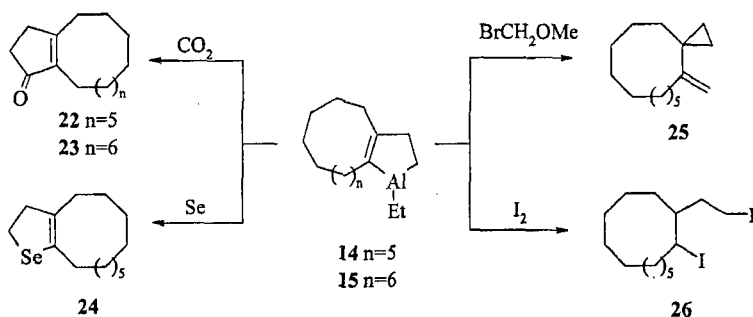


На основе неопределенных бициклических АОС мы разработали эффективные одnoreакторные методы синтеза бифункциональных, а также карбо- и гетероциклических соединений, в том числе спировой структуры, с использованием разработанных ранее реакций переметаллирования, кросс-сочетания и карбоциклизации 2,3-дизамещенных алуминациклопент-2-енов.

Например, 13-этил-13-алуминабицикло[10.3.0]пентадец-1(12)-ен **14** в результате взаимодействия *in situ* с  $\text{CO}_2$ , Se,  $\text{BrCH}_2\text{OMe}$ ,  $\text{I}_2$  превращен в бицикло[10.3.0]пентадец-1(12)-ен-13-он **22**, 13-селенабицикло[10.3.0]пентадец-1(12)-ен **24**, 4-метиленспиро[2.11]тетрадекан **25** и 1-иод-2-(2-иодэтил)циклодецен **26**, соответственно, с выходами 74–93% (схема 5).

Необходимо отметить, что бицикло[10.3.0]пентадец-1(12)-ен-13-он **22**, полученный с выходом 84%, является ключевым синтоном при получении экзальтона, мускона и бицикло[10.3.0]пентадека-13-она – высокосортных душистых веществ, обладающих мускусным запахом.

Схема 5

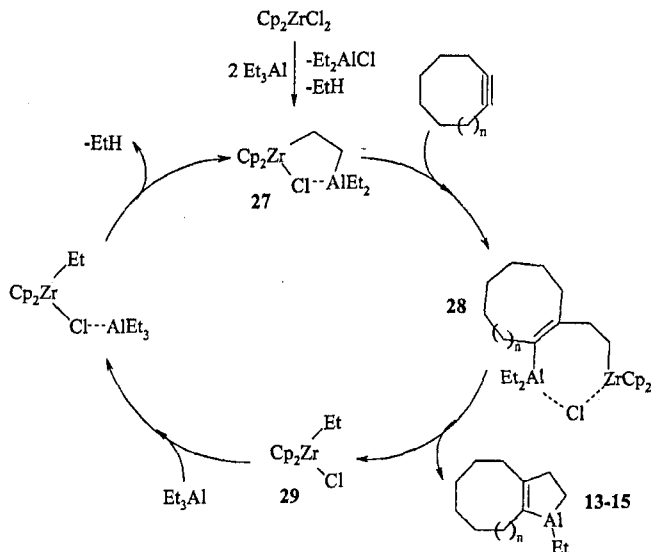


Из числа испытанных цирконийсодержащих катализаторов ( $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ ,  $(\text{MeCp})_2\text{ZrCl}_2$ ,  $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$ ,  $\text{Zr}(\text{acac})_4$ ,  $\text{ZrOCl}_2$ ,  $\text{Zr}(\text{OBu})_4$ ,  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{ZrCl}_2$ ,  $(\text{C}_3\text{H}_5\text{N})_2\text{ZrCl}_2$ ,  $\text{ZrCl}_4$ ,  $(\text{MeO})_2\text{ZrCl}_2$ ) наиболее высокую каталитическую активность в реакции циклоалюминирования циклических ацетиленов с помощью  $\text{Et}_3\text{Al}$  проявляет  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ .

Исходя из экспериментальных и имеющихся в литературе данных предположили, что образование бициклических АОС **13–15** проходит через стадию формирования  $\text{Zr,Al}$ -биметаллического комплекса **27**, который при

взаимодействии с циклоалкином дает семичленный комплекс с мостиковой связью Zr–Cl–Al 28, который в дальнейшем трансформируется в целевые бициклические алуминациклопентены 13–15 с одновременным образованием цирконацетиленхлорида 29. Последний, вступая в реакцию с  $\text{Et}_3\text{Al}$ , дает биметаллический комплекс 27 (схема 6).

Схема 6



Таким образом, нами впервые установлено, что циклические ацетилены вступают в реакцию каталитического циклоалюминирования с помощью  $\text{Et}_3\text{Al}$  под действием комплексов на основе Zr, приводящую к получению нового класса непредельных циклических АОС — бициклических алуминациклопентенов с высокими выходами (>85%).

## 2. Межмолекулярное циклоалюминирование циклоалкинов $\text{R}_n\text{AlCl}_{3-n}$ в присутствии комплексов на основе переходных металлов

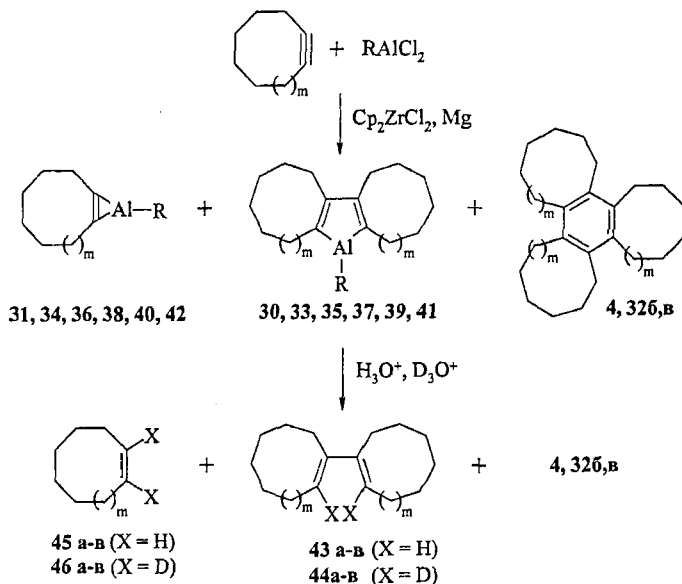
Ранее было показано,<sup>1</sup> что дизамещенные ацетилены вступают в реакцию с  $\text{EtAlCl}_2$  в присутствии Mg и катализатора  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  с образованием тетразамещенных алуминациклопента-2,4-диенов.

С использованием данной реакции из диарил-, диалкил-, алкиларил-, арилаллилацетиленов были синтезированы соответствующие 2,3,4,5-тетразамещенные алуминациклопента-2,4-диены. Однако вопрос о том, как поведут себя в условиях каталитического межмолекулярного циклоалюминирования циклические ацетилены оставался открытым. Поэтому для выяснения возможности циклоалюминирования циклоалкинов, а также с целью синтеза новых типов непредельных трициклических АОС, мы исследовали взаимодействие циклических ацетиленов с  $\text{RAlCl}_2$  ( $\text{R} = \text{Et}, \text{R}'\text{O}$ ,

$R'_2N$ , Cl) в присутствии  $Cp_2ZrCl_2$ , широко применяемого в качестве эффективного катализатора реакции каталитического циклоалюминирования непредельных соединений (реакция Джемилева). В качестве исходных мономеров и АОС выбрали циклооктин, циклодецин и циклододecin, а также коммерчески доступные реагенты  $EtAlCl_2$  и  $AlCl_3$ .

Установлено, что в разработанных условиях реакция циклооктина с  $EtAlCl_2$  в присутствии  $Cp_2ZrCl_2$  и активированного Mg (порошок), взятых в мольном соотношении циклооктин:[Al]:Mg:[Zr]=10:7:25:1 (20 °C, ТГФ, 6 ч), приводит к алюминийорганическому соединению **30a** с выходом 59% (схема 7).

Схема 7



$m = 1$  (a), 3 (б), 5 (в)

$m = 1$ : R = Et (30a, 31a, 4), Cl (33a, 34a, 4), i-Bu (35a, 36a, 4), OMe (37a, 38a, 4), OBu (39a, 40a, 4),  $Pr'_2N$  (41a, 42a, 4);

$m = 3$ : R = Et (30b, 31b, 32b);

$m = 5$ : R = Et (30в, 31в, 32в), Cl (33в, 34в, 32в), i-Bu (35в, 36в, 32в), OBu (39в, 40в, 32в),  $Pr'_2N$  (41в, 42в, 32в).

Условия реакции: циклооктин: $EtAlCl_2$ :Mg:[Zr] = 10:7:25:1, ТГФ, 6 ч.

В этих реакциях наблюдается образование от 10 до 40% алюминачиклопропена **31** и гомоциклотримера **4**.

При этом с увеличением размера цикла в циклоалкине увеличивается содержание алюминачиклопропена **31** и снижается количество гомоциклотримеров **4**, **32**, связанное, вероятно, со стерическими факторами, препятствующими образованию тримеров.

Структура полученного АОС **30a** установлена путем анализа спектров ЯМР  $^{13}C$  продуктов гидролиза **43a** и дейтеролиза **44a** (схема 7), а также масс-

спектрометрии. Опираясь на полученные результаты, для соединения **30а** нами предложена структура 2-этил-2-алюминатрицикло[6.9.0.<sup>1,11</sup>.0<sup>3,10</sup>]-гептадека-1(11),3(10)-диена.

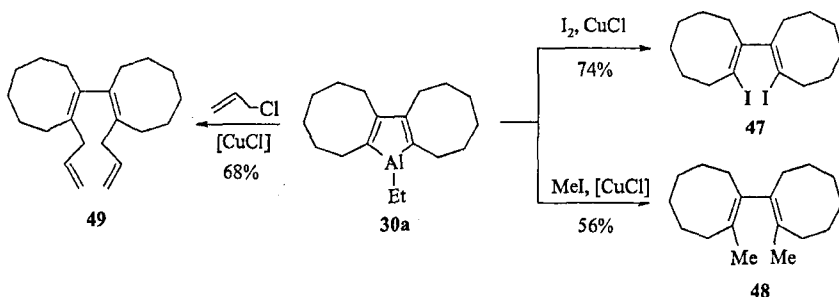
Подобно циклооктину, циклодецин и циклододецин вступают в катализируемую  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  реакцию межмолекулярного циклоалюминирования с помощью  $\text{EtAlCl}_2$  в разработанных выше условиях с образованием 2-этил-2-алюминатрицикло[8.11.0.<sup>1,13</sup>.0<sup>3,12</sup>]-ункоза-1(13),3(12)-диена **30б** и 2-этил-2-алюминатрицикло[10.13.0.<sup>1,15</sup>.0<sup>3,14</sup>]-пентакоза-1(15),3(14)-диена **30в** с выходами 77 и 64% соответственно.

Применение  $\text{AlCl}_3$  или  $i\text{-BuAlCl}_2$  вместо  $\text{EtAlCl}_2$  в реакции межмолекулярного циклоалюминирования не оказывает существенного влияния на выход и соотношение конечных продуктов (схема 7).

Установили, что замена  $\text{EtAlCl}_2$  на амиды и алкоксиды алюминия  $\text{RAlCl}_2$  (где  $\text{R} = \text{OMe}, \text{OBu}, \text{Pr}^i\text{N}$ ) в реакциях циклоалюминирования циклооктина и циклододецина приводит к увеличению доли алюминачиклопентадиенов в реакционной смеси.

Для надежного доказательства структуры синтезированных алюминийорганических соединений, а также изучения реакционной способности полученных алюминачиклопента-2,4-диенов на примере модельного АОС, а именно, **30а**, мы осуществили трансформации последнего с участием  $\text{I}_2$ , метилиодида и аллилхлорида в присутствии каталитических количеств  $\text{CuCl}$  (10 мол.%). В результате проведенных экспериментов установили, что 2-этил-2-алюминатрицикло[6.9.0.<sup>1,11</sup>.0<sup>3,10</sup>]-гептадека-1(11),3(10)-диен **30а** обладает достаточно высокой реакционной способностью в указанных выше превращениях и позволяет синтезировать 2,2'-диод-1,1'-би(циклоокт-1-ен-1-ил) **47**, 2,2'-диметил-1,1'-би(циклоокт-1-ен-1-ил) **48**, 2,2'-диаллил-1,1'-би(циклоокт-1-ен-1-ил) **49** с выходами 56–74% (схема 8).

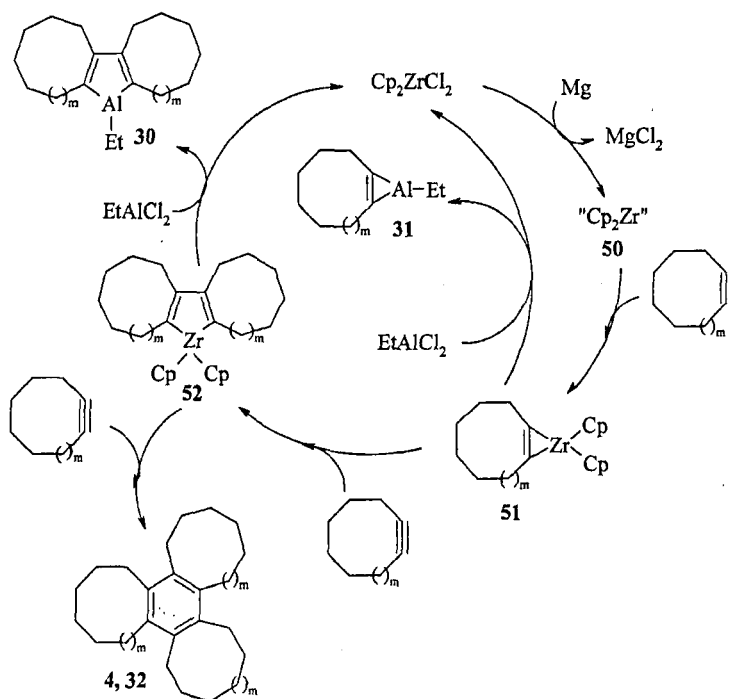
Схема 8



На основании имеющихся литературных данных, а также собственных экспериментальных результатов, мы предположили, что вероятный механизм циклоалюминирования циклоалкинов с помощью  $\text{RAlCl}_2$  и металлического  $\text{Mg}$  в присутствии  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  включает первоначально генерацию цирконацена " $\text{Cp}_2\text{Zr}^{\bullet}$ " **50** из  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  с помощью химически активированного магния (акцептора ионов галогена) с дальнейшим образованием

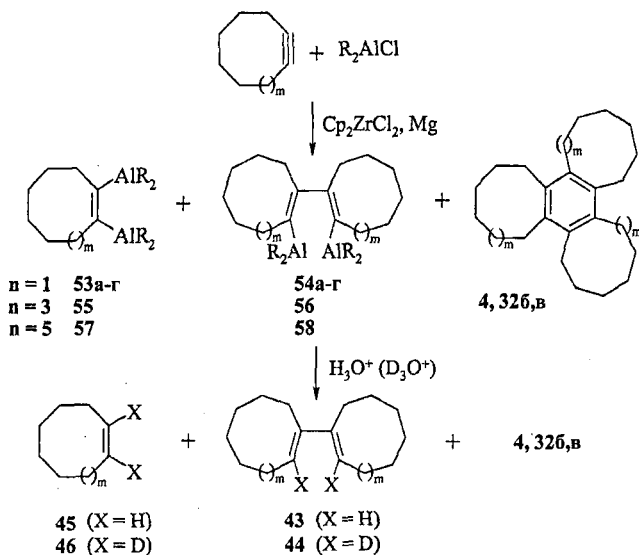
цирконациклопропенового **51** и цирконациклопентадиенового **52** интермедиатов. Каталитический цикл завершается переметаллированием цирконациклопентадиена **52** с помощью  $\text{AlCl}_3$  с получением целевого трициклического АОС **30** и регенерацией  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  (схема 9).

Схема 9



В ходе дальнейшего изучения реакции межмолекулярного циклоалюминирования циклоалкинов с помощью алкилдигалогеналанов в присутствии катализатора  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  мы исследовали взаимодействие циклоалкинов с диалкилалюминийхлоридами  $\text{R}_2\text{AlCl}$  ( $\text{R} = \text{Et}, \text{Bu}^i$ ), а также соответствующими амидами и алкоксидами алюминия  $[(\text{RO})_2\text{AlCl}, (\text{R}_2\text{N})_2\text{AlCl}]$  в присутствии металлического магния и каталитических количеств  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ .

Было установлено, что в разработанных условиях (ТГФ,  $20^\circ\text{C}$ , 8–10 ч, циклоалкин: $\text{R}_2\text{AlCl}$ : $\text{Mg}$ : $[\text{M}] = 10:16:25:0.5$ ) могут быть получены 1,2- (**53**, **55**, **57**) и 1,4-диалюминиевые соединения (**54**, **56**, **58**), на ряду с гомо-циклотримером (**4**, **32**) в соотношении (1–4):(8–17):(1–3) с общим выходом 87–92% (схема 10).



R = Et (а), BuO (б), i-Pr<sub>2</sub>N (в), i-Bu (г) m = 1, 3, 5

Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать вывод, что разработанная реакция межмолекулярного циклоалюминирования и 1,4-диалюминирования циклических ацетиленов в присутствии катализатора  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  имеет общий характер, и в эту реакцию наряду с  $\text{AlCl}_3$  или  $\text{R}_2\text{AlCl}$  (R = Et, Bu<sup>1</sup>) могут быть вовлечены алкильные производные амидов и алкоксидов алюминия, получаемые *in situ* реакцией  $\text{R}_n\text{AlCl}_{3-n}$  с первичными спиртами и вторичными аминами.

### 3. Каталитическое циклоалюминирование циклических ацетиленов с помощью $\text{R}_n\text{AlCl}_{3-n}$ , 1,2-дигалогенэтана или этилена, катализируемое комплексами Ti и Zr

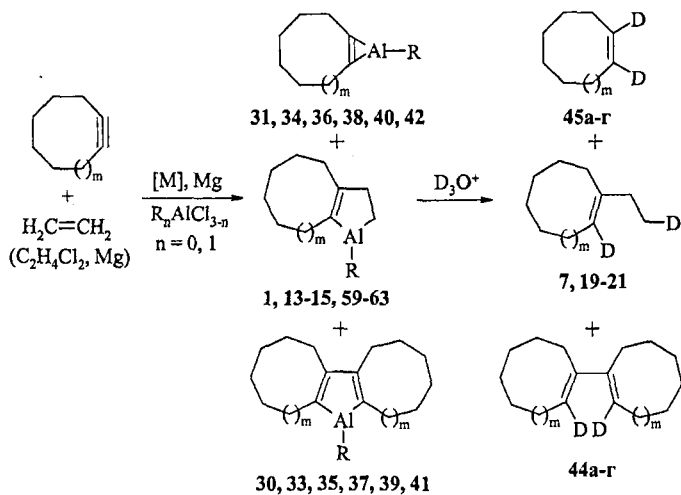
Согласно,<sup>2</sup> межмолекулярное циклоалюминирование  $\alpha$ -олефинов, 1,2-диенов или дизамещенных ацетиленов с этиленом, который генерируется *in situ* в условиях реакции из дихлорэтана и активированного Mg, является эффективным методом синтеза пятичленных алуминакарбоциклов и позволяет уйти от использования крайне пирофорного  $\text{Et}_3\text{Al}$ , заменив его на  $\text{EtAlCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$  или соответствующие амиды и алкоксиды алюминия.

С целью разработки новых эффективных методов синтеза непредельных бициклических АОС, опираясь на указанную выше реакцию, мы исследовали совместное циклоалюминирование циклических ацетиленов с этиленом под действием  $\text{R}_n\text{AlCl}_{3-n}$  в присутствии металлического магния и катализаторов на

<sup>2</sup> U. M. Dzhemilev, A.G. Ibragimov. Catalytic Cyclometalation Reaction of Unsaturated Compounds in Synthesis of Magnesa- and Aluminacarbocycles, *J. Organomet. Chem.*, **2010**, 695, 1085-1110.

основе Ti и Zr. В результате проведенных исследований нам удалось осуществить циклоалюминирование ряда циклоалкинов (циклооктин, циклодецин, циклододецин, циклотридецин) с помощью  $\text{EtAlCl}_2$  в присутствии Mg и катализатора  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ . Так, медленным добавлением к раствору  $\text{EtAlCl}_2$  в ТГФ смеси 1,2-дихлорэтана с соответствующим циклоалкином (мольное соотношение циклоалкин: $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ : $\text{EtAlCl}_2$ :Mg: $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ =1:6:4:15:0.1, 4–6 ч, ~22–24 °С) получено целевое бициклическое АОС 1 (13–15, 59–63) с выходом ~45–50%. В минорных количествах, не превышающих 10%, наблюдается образование би- 31, 34, 36, 38, 40, 42 и трициклических 30 (33, 35, 37, 39, 41) АОС. Структура металлоорганических соединений доказывалась с помощью спектральных методов анализа продуктов дейтеролиза 7 (19–21), 44, 45 циклических АОС 1, (13–15, 59–63), 30, 31, (33–42). В случае циклоалюминирования циклооктина в минорных количествах, не превышающих 5%, наблюдалось образование трис(гексаметилен)бензола 4 (схема 11).

Схема 11



[M] =  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ ,  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$

$m = 1$  (a), 3 (б), 5 (в), 6 (г); R = Et, Cl, *i*-Bu, MeO, BuO,  $\text{Pr}_2\text{N}$

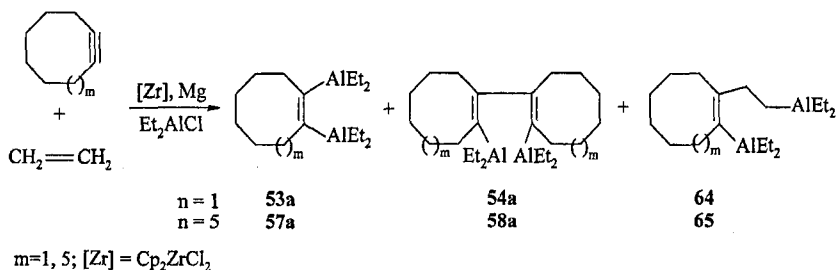
$m = 1$ : R = Et (31a, 1, 30a), Cl (34a, 59a, 33a), *i*-Bu (36a, 60a, 35a), MeO (38a, 61a, 37a), BuO (40a, 62a, 39a),  $\text{Pr}_2\text{N}$  (42a, 63a, 41a);

$m = 3$ : R = Cl (34б, 59б, 33б);

$m = 5$ : R = Et (31в, 14, 30в), Cl (34в, 59в, 33в);

$m = 6$ : R = Cl (34г, 59г, 33г).

В случае использования  $\text{Et}_2\text{AlCl}$  вместо  $\text{EtAlCl}_2$  в разработанных ранее условиях (ТГФ, 4–6 ч, ~22–24 °С) при соотношении исходных реагентов циклоалкин: $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ : $\text{Et}_2\text{AlCl}$ :Mg: $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ =1:6:6:8:0.1 получили соответствующие 1,4-диалюминиевые соединения 54a, 58a, 64, 65 с выходом 50–55% (схема 12).



В дальнейшем установили, что при медленном пропускании избытка этилена через реакционную массу, содержащую циклический ацетилен,  $\text{R}_n\text{AlCl}_{3-n}$ , Mg (порошок) и катализатор  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  (10 мол.%) в тетрагидрофуране при комнатной температуре за 3–4 ч в зависимости от выбранного исходного АОС, образуется бициклическое АОС **1** (13–15, 59–63) или 1,4-диалюминиевое **64**, **65** соединение с выходами до 64% соответственно. В данных экспериментах образование продуктов гомоциклоалюминирования **30**, **33**, **35**, **37**, **39**, **41** и диалюминирования **54a**, **58a** исходного ацетилена значительно снижается и не превышало 5%. При проведении реакции в отсутствие этилена за 5–6 часов образуются лишь алюминийорганические соединения **30** (**33**, **35**, **37**, **39**, **41**) и **31** (**34**, **36**, **38**, **40**, **42**), соответственно, в соотношении (1–2):(12–18) с выходом ~75%.

Замена  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  на  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  приводит к значительному изменению хемоселективности реакции с преимущественным образованием алюминациклопропенов или 1,2-диалюминиевых соединений.

Таким образом, нами показано, что реакцией циклоалюминирования или 1,4-диалюминирования циклоалкинов с помощью алкилгалогеналанов в присутствии этилена, в том числе генерируемого *in situ*, металлического магния и катализатора  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  могут быть получены практически важные непредельные бициклические АОС и 1,4-диалюминиевые соединения без применения крайне пирофорного  $\text{Et}_3\text{Al}$ .

#### 4. Межмолекулярное циклоалюминирование циклоалкинов с олефинами, дизамещенными ацетиленами или терминальными алленами в присутствии $\text{R}_n\text{AlCl}_{3-n}$ , катализируемое комплексами Ti и Zr

Разрабатываемая в последние годы концепция конструирования пятичленных металлкарбоциклов заданной структуры путем межмолекулярного циклоалюминирования различных классов непредельных соединений позволила получать труднодоступные или ранее неописанные алюминациклопентаны, алюминациклопентены и алюминациклопентадиены.<sup>1,2</sup>

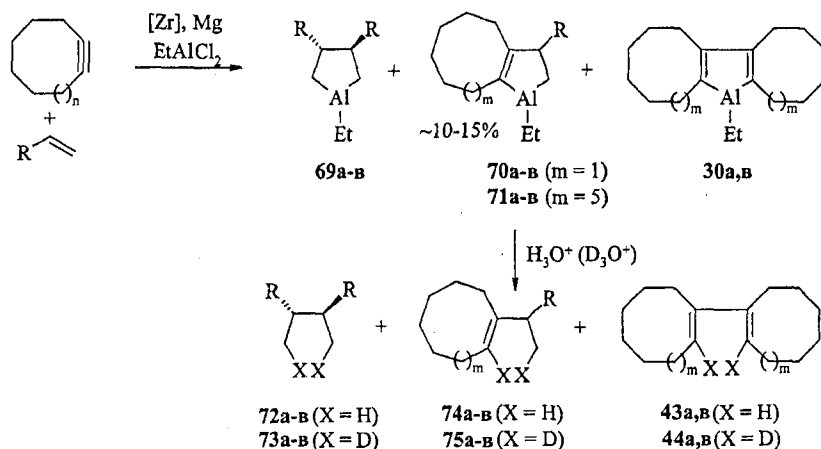
В развитие этих исследований, а также получив положительные результаты по межмолекулярному гомоциклоалюминированию циклических ацетиленов и циклоалюминированию циклоалкинов с этиленом, мы



попытались осуществить реакцию межмолекулярного циклоалюминирования циклоалкинов с  $\alpha$ -олефинами, дизамещенными ацетиленами и 1,2-диенами различной структуры, которая, как мы предположили, могла бы привести к получению новых классов АОС – би- и полициклических алюминиацклопента-2,4-диенов, а также послужить основой при разработке эффективных методов направленного конструирования бициклических алюминокарбоциклов заданной структуры.

Первоначально опираясь на результаты, полученные в ходе циклоалюминирования циклоалкинов с этиленом, изучили реакцию циклоалюминирования циклооктина совместно с гептеном-1, стиролом, аллилбензолом и норборненом с помощью  $\text{EtAlCl}_2$  в присутствии Mg и катализаторов на основе Zr (схема 13).

Схема 13



Установили, что циклоалюминирование эквимольной смеси циклооктина и гептена-1, выбранных в качестве модельных соединений, с помощью  $\text{EtAlCl}_2$  под действием  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  (10 мол.%) в ТГФ (гептен-1: циклооктин: $\text{EtAlCl}_2$ : $\text{Mg}:[\text{Zr}]=1:1:2:16:0.2$ , 8 ч, 20–22 °С) приводит к получению целевого 9-этил-11-пентил-9-алюминабицикло[6.3.0]<sup>1,8</sup>ундец-1(8)-ена **70a** с выходом ~6%.

Наряду с АОС **70a** в выбранных условиях получены продукты гомоциклоалюминирования гептена-1 **72a**, циклооктина **30** и циклотример циклооктина **4** с выходами 44, 39 и 12% соответственно.

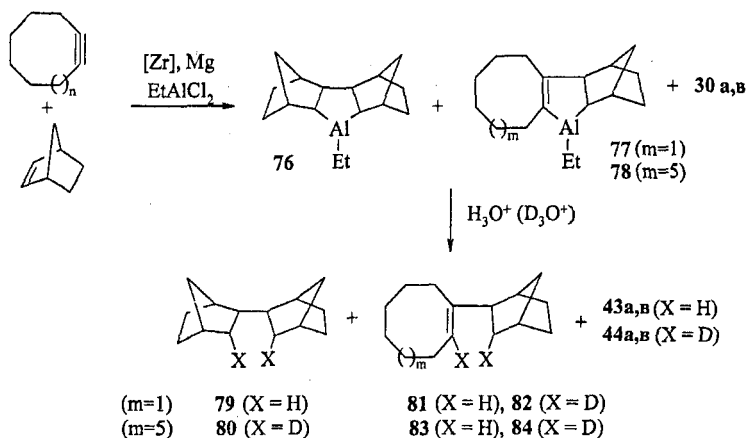
Аналогичный результат получен в случае стирола и аллилбензола. Оптимизация выхода целевого АОС **70б,в** путем изменения соотношения и порядка загрузки исходных реагентов, температуры (0–60 °С),

продолжительности (2–48 ч) эксперимента и природы катализаторов на основе переходных металлов не позволила существенно увеличить выход алюминоциклопентенов **70б,в**.

Так, при соотношении ацетилен:олефин=1:5 выход АОС **70** составил ~14% на исходный циклооктин.

Интересно отметить, что в случае совместного циклоалюминирования циклооктина и норборнена, взятых в мольном соотношении 1:1.1 в условиях ( $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  10 мол.%, ТГФ, 20–22 °С, 6 ч), образовалась смесь АОС с общим выходом 92%, содержание целевого продукта совместного циклоалюминирования **77** составила 71% (схема 14).

Схема 14



Обнаруженная закономерность выполняется и в случае использования циклододецина.

Значительное изменение хемоселективности совместного циклоалюминирования циклоалкинов с олефинами, например, в случае с норборненом, вероятно, объясняется устойчивостью образующихся в ходе реакции трех- и пятичленных циркониевых интермедиатов.

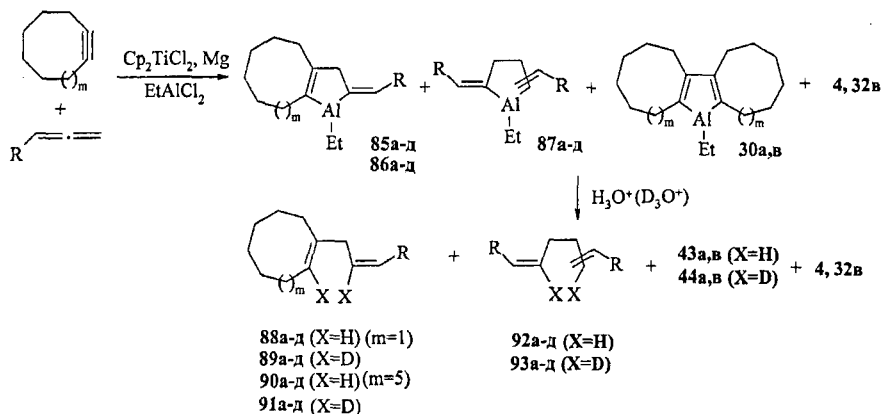
С целью осуществления межмолекулярного циклоалюминирования циклоалкинов с терминальными 1,2-диенами, а также разработки эффективных методов получения новых классов циклических АОС, первоначально нами была изучена реакция циклоалюминирования циклооктина и 1,2-гептадиена с помощью  $\text{EtAlCl}_2$  в присутствии  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ , которое приводило к образованию сложной смеси региоизомеров.

С целью повышения региоселективности данной реакции, а также изучения влияния природы и структуры лигандного окружения центрального атома катализатора мы испытали в данной реакции комплексные катализаторы на основе Zr, Ti и Co такие как  $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$ ,  $\text{Py}_2\text{ZrCl}_6$ ,  $(\text{RO})_2\text{ZrCl}_2$ ,  $(\text{R}_2\text{N})_2\text{ZrCl}_2$ ,  $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{ZrOCl}_2$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $(i\text{-PrO})_4\text{Ti}$ ,  $(\text{BuO})_4\text{Ti}$ ,  $\text{CoCl}_2\text{-}2\text{Ph}_3\text{P}$ ,  $\text{Co}(\text{acac})_2\text{-}2\text{Ph}_3\text{P}$ , но ни в одном из экспериментов нам не удалось направить циклоалюминирование в

сторону образования одного из изомеров, общий выход углеводородов варьировался в пределах 7–14%.

Между тем, при использовании  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$  в качестве катализатора реакции межмолекулярного циклоалюминирования циклооктина с гепта-1,2-диеном с помощью  $\text{EtAlCl}_2$  в присутствии  $\text{Mg}$  удалось существенно увеличить селективность данной реакции при соотношении исходных реагентов циклооктин:гепта-1,2-диен: $\text{EtAlCl}_2$ : $\text{Mg}$ : $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$ , равном 12:11:15:25:2.2, в условиях ТГФ, 20 °С, 6–8 ч, приводящим к получению одного региоизомера **85** с выходом 60–65%, тогда как общий выход составил 85–90%. Соединение **88** выделено методом препаративной газовой хроматографии с чистотой ~98% и охарактеризовано спектральными методами (схема 15).

### Схема 15



$\text{R} = \text{Ph}$  (а),  $\text{CH}_2\text{-Ph}$  (б),  $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$  (в),  $n\text{-C}_9\text{H}_{19}$  (г),  $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$  (д)

$m = 1$ :  $\text{R} = \text{Ph}$  (87а, 85а, 30а, 4),  $\text{CH}_2\text{-Ph}$  (87б, 85б, 30а, 4),  $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$  (87в, 85в, 30а, 4),

$n\text{-C}_9\text{H}_{19}$  (87г, 85г, 30а, 4),  $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$  (87д, 85д, 30а, 4);

$m = 5$ :  $\text{R} = \text{Ph}$  (87а, 86а, 30в, 32в),  $\text{CH}_2\text{-Ph}$  (87б, 86б, 30в, 32в),  $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$  (87в, 86в, 30в, 32в),

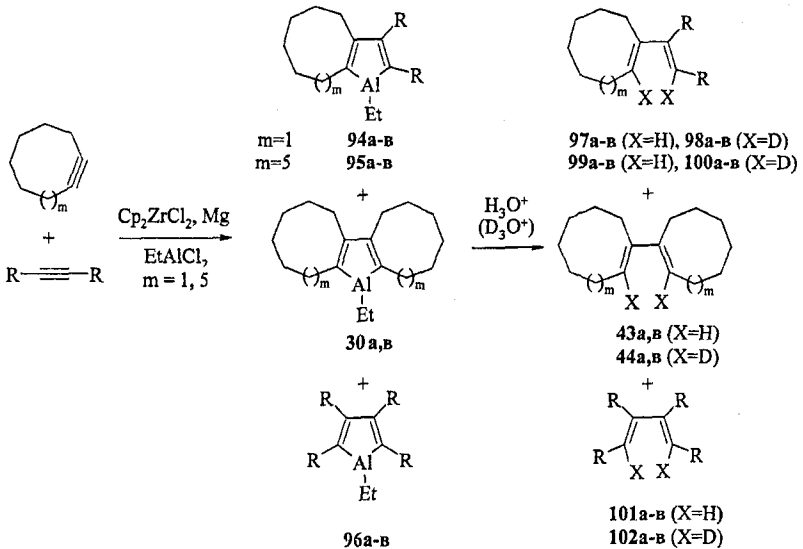
$n\text{-C}_9\text{H}_{19}$  (87г, 86г, 30в, 32в),  $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$  (87д, 86д, 30в, 32в).

В разработанных выше условиях в реакцию межмолекулярного циклоалюминирования с циклооктином удалось вовлечь фенил-, бензил-, гексил-, амилаллены, а также циклододецин с гепта-1,2-диеном с образованием целевых АОС с выходом до 82%.

Для выяснения возможности синтеза бициклических алюминациклопентадиенов путем межмолекулярного циклоалюминирования циклических и ациклических ацетиленов первоначально осуществили циклоалюминирование эквимольных количеств циклооктина и гекс-3-ина, выбранных нами в качестве модельных соединений, в разработанных для межмолекулярного гомоциклоалюминирования циклоалкинов условиях привело к образованию трех ожидаемых алюминоциклопента-2,4-диенов в соотношении **94:30:96**=1.5:1:1 (по данным ГЖХ продуктов гидролиза) с общим выходом ~91 % (схема 16). В ходе оптимизации выхода целевого соединения **94** изменением соотношения исходных реагентов, природы растворителя,

продолжительности реакции, температуры реакции разработаны условия (циклооктин:гекс-3-ин:EtAlCl<sub>2</sub>:Mg:Ср<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>=10:12:15:25:2.2, 20 °С, ТГФ, 6 ч), в которых соединение **94** получено с выходом 75% при соотношении алуминациклопента-2,4-диенов **94:30:96**, равном 8:1:2 соответственно, с общим выходом 94%. При использовании AlCl<sub>3</sub> вместо EtAlCl<sub>2</sub> в указанных условиях сохраняется как соотношение получаемых АОС **94**, **30** и **96**, так и общий выход продуктов реакции. Структура минорных соединений **96** устанавливалась сопоставлением физико-химических характеристик продуктов гидролиза **101** с известными образцами. Бициклический алуминациклопента-2,4-диен **94** по данным ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C и масс-спектрометрии продуктов гидролиза **97** и дейтеролиза **98** идентифицирован как 9,10,11-триэтил-9-алуминабицикло[2.6.0.<sup>1,8</sup>]ундека-1(8),10(11)-диен.

Схема 16



R = Et (a), n-Pr (б), n-Bu (в)

m = 1: R = Et (**94a**, **30a**, **96a**), n-Pr (**94б**, **30а**, **96б**), n-Bu (**94в**, **30а**, **96в**);

m = 5: R = Et (**95a**, **30в**, **96a**), n-Pr (**95б**, **30в**, **96б**), n-Bu (**95в**, **30в**, **96в**).

Последующими экспериментами было установлено, что общие закономерности, обнаруженные нами при изучении реакции межмолекулярного циклоалюминирования циклооктина и гекс-3-ина, сохраняются для окт-4-ина и дец-5-ина, а также циклододецина и гекс-3-ина, однако наблюдается тенденция к снижению общего выхода продуктов реакции с увеличением длины алкильного заместителя в исходном ациклическом ацетилене (гекс-3-ин > окт-4-ин > дец-5-ин) и размера цикла в циклоалкине (циклооктин > циклододецин) от **94** до 67%.

Показано, что наилучшим растворителем для проведения реакции межмолекулярного циклоалюминирования циклических ацетиленов является ТГФ. Применение других эфирных, алифатических или ароматических растворителей приводит к снижению выходов и селективности образования целевых бициклических алюминачиклопентадиенов.

Таким образом, нами впервые осуществлено межмолекулярное циклоалюминирование циклоалкинов с  $\alpha$ -олефинами, норборненом, дизамещенными ациклическими ацетиленами и терминальными алленами с помощью  $\text{EtAlCl}_2$ , катализируемое комплексами Ti и Zr. Разработаны эффективные методы получения новых классов непредельных бициклических алюминачиклопентенов и алюминачиклопентадиенов заданной структуры.

### Основные результаты и выводы

1. Разработаны эффективные методы синтеза новых классов непредельных циклических алюминийорганических соединений (би- и трициклических алюминачиклопентенов и алюминачиклопентадиенов) циклоалюминированием циклоалкинов триалкил- или алкилгалогеналанами в присутствии Zr- и Ti-содержащих комплексных катализаторов.
2. Впервые установлено, что реакция циклоалюминирования циклических ацетиленов с помощью  $\text{Et}_3\text{Al}$  под действием катализаторов на основе комплексов Zr приводит к селективному получению бициклических алюминачиклопент-2-енов с выходами 82–92%, которые с успехом использованы в синтезе макрокарбоциклов содержащих спироциклопропановый, циклопентеноновый, тиа- и селенофеновый фрагменты, а также бифункциональных соединений заданной структуры.
3. Впервые осуществлено межмолекулярное гомоциклоалюминирование циклоалкинов с помощью  $\text{R}_n\text{AlCl}_{3-n}$  в присутствии комплексов на основе Zr с получением новых типов трициклических алюминачиклопента-2,4-диенов, обладающих большим синтетическим потенциалом в синтезе разнообразных органических и металлоорганических соединений.
4. Впервые проведено межмолекулярное циклоалюминирование циклических ацетиленов с  $\alpha$ -олефинами, алленами, ацетиленами и норборненом с помощью  $\text{R}_n\text{AlCl}_{3-n}$  под действием катализаторов на основе комплексов Ti и Zr с получением новых классов АОС – би-, три- и полициклических алюминачиклопент-2-енов, алюминачиклопента-2,4-диенов, в том числе алкилидензамещенных.
5. Впервые показано, что межмолекулярное циклоалюминирование циклоалкинов и этилена с помощью алкилгалогеналанов ( $\text{R}_n\text{AlCl}_{3-n}$ ) в присутствии комплексов на основе Zr и Ti региоселективно приводит к получению бициклических алюминачиклопент-2-енов с выходами до 65%.
6. Предложены вероятные схемы-маршруты реакций гомоциклоалюминирования циклоалкинов и межмолекулярного

циклоалюминирования циклических ацетиленов с этиленом, терминальными алленами и дизамещенными ацетиленами, катализируемых комплексами Zr и Ti, предусматривающие формирование трех- и пятичленных металлокарбоциклов на основе переходных металлов и биметаллических комплексов в качестве ключевых интермедиатов, ответственных за образование целевых циклических АОС.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:**

**Статьи:**

1. Дьяконов В.А., Галимова Л.Ф., Ибрагимов А.Г., Джемилев У.М. Межмолекулярное циклоалюминирование циклических и ациклических ацетиленов с помощью  $\text{Et}_2\text{AlCl}_3$ , катализируемое  $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2$ . // *ЖОРХ.-2008.* - Т.44.- Вып. 9.- с. 1308-1312.
2. Дьяконов В.А., Ибрагимов А.Г., Халилов Л.М., Макаров А.А., Тимерханов Р.К., Туктарова Р.А., Галимова Л.Ф. Реакция Джемилева в синтезе S- и Se-содержащих пятичленных гетероциклов. // *ХГС.- 2009.* - №3.- с. 393-403.

**Патенты РФ:**

1. Джемилев У.М., Дьяконов В.А., Ибрагимов А.Г., Зиннурова Р.А., Джемилева Г.А., Галимова Л.Ф. Способ получения 7-хлор-1,2,3,4,5,6,8,9,10,11,12,13-додекагидродициклоокта-[b,d]-алюминациклопентадиена. // Патент РФ №2342394.- БИ.- 2008.- №36.
2. Джемилев У.М., Дьяконов В.А., Ибрагимов А.Г., Зиннурова Р.А., Джемилева Г.А., Галимова Л.Ф. Способ получения 1-этил-2,3,4,5,6,7,8,9-октагидро-1H-циклоокта-[b]-алюминациклопентена. // Патент РФ №2342395.- БИ.- 2008.- №36.
3. Джемилев У.М., Дьяконов В.А., Галимова Л.Ф., Ибрагимов А.Г., Джемилева Г.А. Способ получения 9-хлор-10,11-диалкил-9-алюминабицикло[6.3.0]ундека-1(8),10-диенов. // Патент РФ 2355698.- БИ.- 2009.- №14.
4. Джемилев У.М., Дьяконов В.А., Галимова Л.Ф., Ибрагимов А.Г., Джемилева Г.А. Способ получения 9-этил-11-алкил-9-алюминабицикло[6.3.0]ундец-1(8)-енов // Патент РФ 2373214.- БИ.- 2009.- №32.
5. Джемилев У.М., Дьяконов В.А., Галимова Л.Ф., Джемилева Г.А., Ибрагимов А.Г. Способ получения 11-этил-11-алюминатетрацикло-[11.2.1.02,12.04,11]гексадец-3(10)-ена // Патент РФ 2375366.- БИ.- 2009.- №34.

*Тезисы докладов:*

1. Дьяконов В.А., Тимерханов Р.К., Галимова Л.Ф., Ибрагимов А.Г., Джемилев У.М. Каталитическое циклоалюминирование циклических ацетиленов и алленов – эффективный путь к синтезу карбо-, гетеро- и металлациклов. // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии.- Москва.- 2007.- Т.1.- с.21.
2. D'yakonov V.A., Zinnurova R.A., Galimova L.F., Ibragimov A.G., Dzhemilev U.M. Catalytic cyclometallation of cycloalkynes with  $R_nAlCl_{3-n}$  and  $RMgX$  in the presence of Zr complexes // III International Conference «Catalysis: Fundamentals and Application» dedicated to the 100<sup>th</sup> anniversary of Academician G.K. Boreskov.- Novosibirsk.- 2007.- V.1.- p. 171-172.
3. Дьяконов В.А., Туктарова Р.А., Галимова Л.Ф., Джемилев У.М. Каталитическое циклоалюминирование циклических моно- и диацетиленов с помощью  $Et_3Al$  в присутствии  $Cr_2ZrCl_2$ . // Всероссийская конференция по органической химии, посвященная 75-летию со дня основания ИОХ им. Н.Д.Зелинского.- Москва.- 2009.- с.173.
4. Дьяконов В.А., Галимова Л.Ф., Туктарова Р.А., Джемилев У.М. Циклоалюминирование циклических моно- и диацетиленов с помощью  $Et_3Al$ , в присутствии  $Cr_2ZrCl_2$ . // III Российская конференция «Актуальные проблемы нефтехимии» (к 75-летию со дня рождения академика Н.А. Платэ).- Звенигород.- 2009.- с.150.

