



005046865

На правах рукописи

Кадикова Рита Назифовна

**Каталитическое циклоалюминирование
функционально-замещенных олефинов и ацетиленов**

02.00.03 – Органическая химия

02.00.15 – Кинетика и катализ

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

- 6 СЕН 2012

Уфа-2012

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте нефтехимии и катализа Российской академии наук.

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент
Рамазанов Ильфир Рифович

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

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Куковинiec Ольга Сергеевна

кандидат химических наук, доцент
Парфенова Людмила Вячеславовна

Ведущая организация: **Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки Институт
органической химии Уфимского
научного центра РАН**

Защита диссертации состоится "25" сентября 2012 года в 14.00 час на заседании диссертационного совета Д.002.062.01 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте нефтехимии и катализа РАН по адресу: 450075, Уфа, проспект Октября, 141. Тел./ факс: (347)2842750. E-mail: ink@anrb.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института нефтехимии и катализа Российской академии наук и с авторефератом на сайте ВАК Минобрнауки РФ: <http://vak.ed.gov.ru>.

Автореферат разослан "25" августа 2012 года.

Ученый секретарь диссертационного
совета, доктор химических наук



Шарипов Г.Л.

Общая характеристика работы.

Актуальность темы. Среди множества методов синтеза алюминийорганических соединений наибольшее распространение нашли реакции гидро-, карбо- и циклоалюминирования. В то время как первые два метода хорошо изучены как в методологическом, так и в теоретическом планах, циклоалюминирование является относительно новым перспективным направлением, требующим детального исследования границ применения реакции и ее механизма. О синтезе циклических алюминийорганических соединений взаимодействием α -олефинов с Et_3Al в присутствии каталитических количеств Cr_2ZrCl_2 впервые было сообщено Джемилевым У. М. с сотрудниками в 1989 году¹. Позднее был осуществлен синтез новых типов непределных циклических алюминийорганических соединений каталитическим циклоалюминированием ацетиленов и алленов, фуллерена C_{60} . Высокая реакционная способность Al-C связей алюминиадипентанов и алюминиациклопентенов позволила реализовать новые подходы к синтезу широкого спектра органических соединений. Были разработаны однореакторные методы получения карбо- и гетероциклов, сопряженных диенов, в том числе изопреноидной структуры, ациклических вторичных и третичных спиртов, замещенных циклопентанолов, производных сложных эфиров, тетрагидротиофенов, циклобутанов. В настоящее время существует несколько научных школ, изучающих реакцию циклоалюминирования (E.-i. Negishi, R. Whitby, R.M. Waymouth, A.N. Noveyda), причем все исследователи придерживаются оригинальной методологии, разработанной проф. У.М. Джемилевым. Анализ мировой и отечественной литературы свидетельствует, что несмотря на достаточно большое количество публикаций по синтезу и превращению циклических пятичленных алюминийорганических соединений, крайне мало известно о поведении в этой реакции функционально-замещенных олефинов и ацетиленов, а также отсутствуют сравнительные данные по реакционной способности различных классов олефиновых и ацетиленовых соединений, не изучены кинетика реакции и влияние природы ненасыщенного соединения на механизм трансформации. Таким образом, изучение каталитического циклоалюминирования функционально-замещенных олефинов и ацетиленов является актуальной задачей.

Работа выполнена в соответствии с планами НИР Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института нефтехимии и катализа Российской академии наук по теме «Комплексные катализаторы в химии непределных, металлорганических и кластерных соединений» № Государственной регистрации 0120.0850048 от 08.03.08.

Целью работы являлась разработка методов синтеза функционально-замещенных алюминиадипентанов и алюминиациклопент-2-енов, основанных на реакции функционально-замещенных олефинов и ацетиленов с Et_3Al в присутствии каталитических количеств Cr_2ZrCl_2 . В рамках поставленной задачи планировалось исследование катализируемой Cr_2ZrCl_2 реакции циклоалюминирования ненасыщенных спиртов и аминов $\text{RC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{Q}$ и $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{Q}$ ($n=0-3$; $\text{Q}=\text{OH}$, NMe_2) под действием Et_3Al и изучение региоселективности взаимодействия в зависимости от степени удаленности функциональной группы от кратной связи.

Научная новизна. Впервые осуществлено циклоалюминирование замещенных пропаргиловых, гомопропаргиловых и бисгомопропаргиловых спиртов в соответствующие алюминиациклопент-2-ены под действием Et_3Al в присутствии каталитических количеств Cr_2ZrCl_2 . Наиболее высокие выходы продуктов циклоалюминирования пропаргиловых спиртов наблюдаются при применении катализатора Cr_2ZrCl_2 в количестве 20 мол. %. Реакция с фенил- и силлизамещенными ацетиленовыми спиртами проходит регио- и стереоселективно с высокими выходами (60-88%).

¹ Джемилев У.М., Ибрагимов А.Г., Золотарев А.П., Муслухов Р.Р., Толстиков Г.А. *Изв. АН СССР. Сер.хим.*, 1989, 207.

Разработан новый регио- и стереоселективный метод получения азотсодержащих алуминациклопент-2-енов путем каталитического циклоалюминирования алкил- и фенилзамещенных пропаргиламинов с помощью Et_3Al .

Впервые осуществлено циклоалюминирование аллилзамещенных аминов и сульфидов, а также гомоаллилзамещенных аминов и спиртов с региоселективным образованием азот- и кислородсодержащих алуминациклопентанов. В случае аллиловых и виниловых эфиров в условиях реакции продукты циклоалюминирования не образуются.

Установлено, что при повышении температуры проведения реакции циклоалюминирования алкил-, фенилзамещенных и кремнийорганических олефинов и ацетиленов до 30-40 °С индукционный период существенно сокращается. Получены количественные характеристики реакционной способности ряда олефинов и ацетиленов, в том числе функционально-замещенных.

Разработан новый эффективный метод галогенирования β,β - и α,β,β -замещенных винилалканов сульфонилхлоридами и бромидами.

Практическая ценность работы. Разработанные в диссертационной работе методы и подходы к синтезу функционально-замещенных алуминациклопентанов и алуминациклопентенов могут быть использованы для создания на их основе новых эффективных одnoreакторных методов получения широкого спектра органических соединений, в том числе карбо- и гетероциклов, сопряженных диенов, макроциклов.

Апробация работы. Материалы диссертации представлены на Всероссийской конференции по органической химии (25 - 30 октября 2009 г., Москва), International symposium on advanced science in organic chemistry (21 - 25 June 2010, Miskhor, Crimea), 15-ой международной электронной конференции по синтетической органической химии ECSOC-15 (1-30 ноября 2011).

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликованы 5 статей, тезисы 3 докладов на конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора на тему «Взаимодействие цирконоценовых комплексов с функционально-замещенными ацетиленами», обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы из 176 наименований. Материал диссертации изложен на 121 странице компьютерного набора (формат А4), включает 23 схемы, 4 графика и 5 таблиц.

Содержание работы

Каталитическое циклоалюминирование функционально-замещенных олефинов и ацетиленов

1. Катализируемое Cr_2ZrCl_2 циклоалюминирование ацетиленовых спиртов.

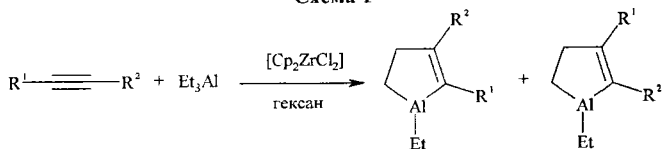
1.1 Циклоалюминирование пропаргиловых спиртов

До момента настоящего исследования уже было известно о синтезе замещенных алуминациклопент-2-енов из алкил- и фенилзамещенных ацетиленов². Было также установлено, что циклоалюминирование несимметричных алкил-, фенил- и аллилзамещенных ацетиленов с помощью Et_3Al приводит к образованию региоизомерных 2,3-дизамещенных алуминациклопент-2-енов, выход и соотношение которых зависят от природы заместителей в исходных ацетиленовых спиртах (Схема 1)³.

² У.М.Джемилев, А.Г.Ибрагимов. *Изв. АН СССР. Сер.хим.*, 1998., 816.

³ У.М. Джемилев, А.Г. Ибрагимов, И.Р. Рамазанов, М.П. Лукьянова, А.З. Шарипова. *Изв. АН. Сер.хим.*, 2001, 465.

Схема 1

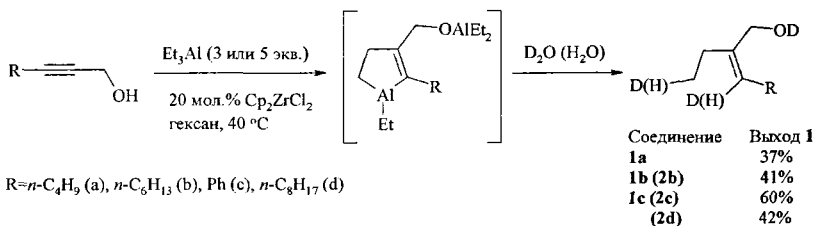


$R^1, R^2 = \text{alkyl, Ph, Me}_3\text{Si, allyl, crotyl}$

В то же время отсутствовали сведения о поведении в изучаемой реакции различных функционально-замещенных ацетиленов, в том числе ацетиленовых спиртов. Учитывая доступность и практическую важность пропаргиловых спиртов, в первую очередь, было исследовано взаимодействие этих соединений с Et_3Al в присутствии каталитических количеств Cr_2ZrCl_2 .

Предварительные эксперименты показали, что в стандартных для проведения циклоалюминирования диалкилзамещенных ацетиленов условиях (23°C , 10 мол. % Cr_2ZrCl_2 , молярное соотношение [ацетилен]:[Et_3Al]=1:3) пропаргиловые спирты в реакцию практически не вовлекаются. Так, при взаимодействии 2-гептинола с Et_3Al (молярное соотношение реагентов 1:3) в гексане в присутствии 10 мол. % Cr_2ZrCl_2 при комнатной температуре через сутки конверсия исходного пропаргилового спирта не превышает 5%. Однако повышение температуры проведения реакции до $30-40^\circ\text{C}$ и увеличение концентрации катализатора до 20 мол. % способствовало образованию алюминациклопент-2-енов. Следует отметить существенную роль температуры проведения реакции, поскольку при 40°C скорость превращения 2-гептинола значительна уже при использовании 10 мол. % катализатора (конверсия 2-гептинола через 3 часа при использовании 5, 10, 20 мол. % катализатора составляет <5, 33, 96 % соответственно). В случае алкилзамещенных пропаргиловых спиртов (2-гептинол, 2-нонинол) циклоалюминирование с последующим дейтеролизом приводит к продуктам дейтеролиза **1a-c** с выходом 37-42% (Схема 2). Реакция проходит стереоселективно с получением замещенных алильных спиртов Z-конфигурации. Циклоалюминирование 3-фенил-2-пропанола идет в более жестких условиях и требует использования 5 мольных эквивалентов Et_3Al по отношению к пропаргиловому спирту. Однако продукт реакции образуется с высокой регио- и стереоселективностью и с более высоким выходом (60%) относительно алкилзамещенных пропаргиловых спиртов.

Схема 2



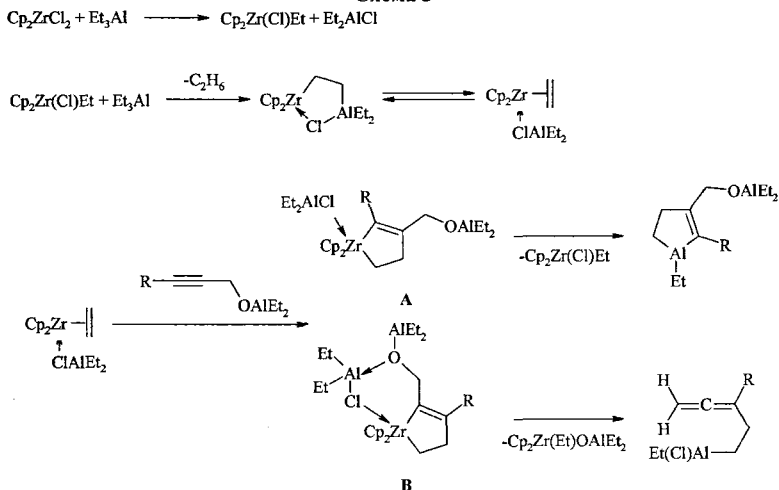
$R = n-C_4H_9$ (a), $n-C_6H_{13}$ (b), Ph (c), $n-C_8H_{17}$ (d)

Структура образующихся алюминациклопент-2-енов установлена с помощью 1D- и 2D- ЯМР спектроскопии продуктов их дейтеролиза **1a-c** и гидролиза **2b,c,d**. Прямая идентификация полученных алюминийорганических соединений была затруднена вследствие сложности изоляции индивидуальных чистых образцов, а также вследствие процессов лигандного обмена, приводящего к уширению или исчезновению из спектров ЯМР 1H и ^{13}C резонансных сигналов атомов водорода и углерода, связанных с атомом алюминия. В результате реакции возможно образование регио- и стереоизомеров с различным положением заместителей при двойной связи. В спектре ЯМР 1H соединений **2b, 2c** и **2d** синглетный характер метиленовой группы гидросиметильного фрагмента при

4.12 м.д., 4.32 м.д., 4.10 м.д. соответственно, свидетельствует о геминальном расположении этильной группы по отношению к гидроксиметильной и позволяет однозначно судить о положении гидроксиметильной группы, поскольку для другого возможного региоизомера метиленовая группа гидроксиметильного фрагмента должна проявляться в спектре ЯМР ^1H в виде дублета. В спектре NOESY **1b** отчетливо проявляется взаимодействие между метиленовой группой гидроксиметильного фрагмента и α -метиленовой группой *n*-гексильного заместителя, что указывает на *Z*-конфигурацию соединения **1c**, полученного при дейтероллизе продукта циклоалюминирования 3-фенил-2-пропинола, свидетельствует наличие кросс-пика в спектре NOESY между сигналами атомов водорода фенильной группы и метиленовой группы гидроксиметильного фрагмента.

Относительно низкий выход продуктов циклоалюминирования алкилзамещенных пропаргиловых спиртов можно объяснить нерегиоселективным характером протекания реакции. Согласно ранее предложенному механизму реакции циклоалюминирования⁴, на одной из стадий происходит формирование региоизомерных интермедиатов **A** и **B** (Схема 3). С учетом известных литературных данных⁵ вероятно, что цирконоцен-этиленовый комплекс образуется при перегруппировке пятичленного биметаллического интермедиата. В случае алкилзамещенных пропаргиловых спиртов **1a,b,d** реакция проходит нерегиоселективно с образованием наряду с алюминициклопентенами смеси соединений, являющихся, по видимому, продуктами димеризации аллена, который мог бы образоваться при β -элиминировании Et_2AlO группы в интермедиате **B**. Наличие фенильного заместителя при тройной связи способствует образованию преимущественно региоизомера **A** вследствие агостического взаимодействия между атомом циркония и атомом водорода фенильной группы, находящегося в *орто*-положении.

Схема 3



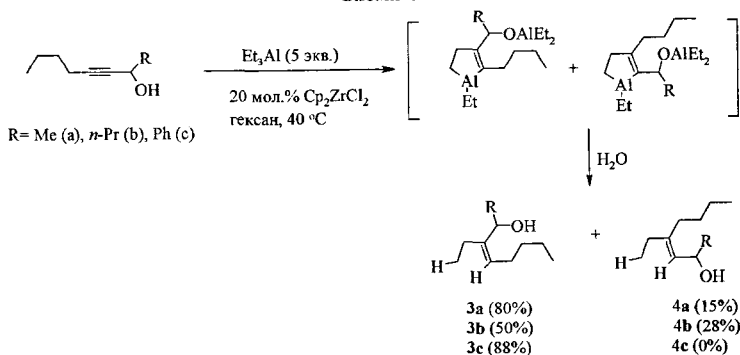
Из рассмотрения структуры интермедиатов **A** и **B** следует, что преимущественное образование интермедиата **A** будет происходить при: а) введении заместителей в гидроксиметильную группу при ацетиленовой связи, что приведет к возникновению

⁴ U.M.Dzhemilev, A.G.Ibragimov J. Organomet. Chem., 1994, 466, 1.

⁵ E.-i. Negishi, D. Y. Kondakov, D. Choueiry, K. Kasai, and T. Takahashi. J. Am. Chem. Soc., 1996, 118, 9577.

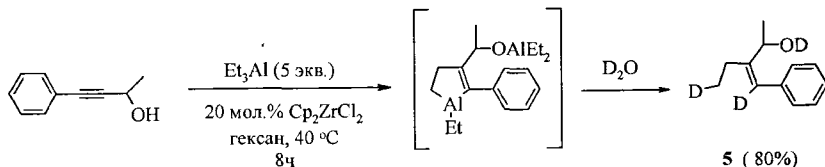
ерических затруднений в интермедиате **B**; б) увеличении относительного количества 3Al , используемого в реакции, что может уменьшить долю интермедиата **B** вследствие зрушения шестичленного межмолекулярного комплекса и увеличить долю термедиата **A** за счет его большей стабилизации. Действительно, было установлено, что тализируемое Cr_2ZrCl_2 взаимодействие 3-октин-2-ола с 5 экв. Et_3Al проходит ереселективно с преимущественным образованием после дейтероза региоизомера **3a** :1) с выходом 80% за 7 часов (Схема 4). В спектре ЯМР ^1H **3a** триплетный характер гнала протона при двойной связи свидетельствует о геминальном положении этильного агмента по отношению к 2-гидроксиэтильному. С несколько худшей тиоселективностью (~5:3) проходило циклоалюминирование 5-децин-4-ола. Следует метить, что замещение карбинольного атома углерода в пропаргиловых спиртах особствовало увеличению стабильности интермедиата **B** по отношению к β -иминированию Et_2AlO группы. Циклоалюминирование 1-фенил-2-гептин-1-ола иводит к селективному образованию только одного региоизомера. Таким образом, еденне заместителей в гидросиметильный фрагмент замещенного пропаргилового ирта ведет к повышению регио- и хемоселективности реакции.

Схема 4



Циклоалюминирование 4-фенил-3-бутин-2-ола проходит регио- и гереселективно, давая с высоким выходом (80%) алуминациклопент-2-ен с -расположенной по отношению к атому алюминия фенильной группой (Схема 5). Регио-стереселективность циклоалюминирования аналогична той, что наблюдалась для акации с 3-фенил-2-пропинолом. (Схема 2).

Схема 5



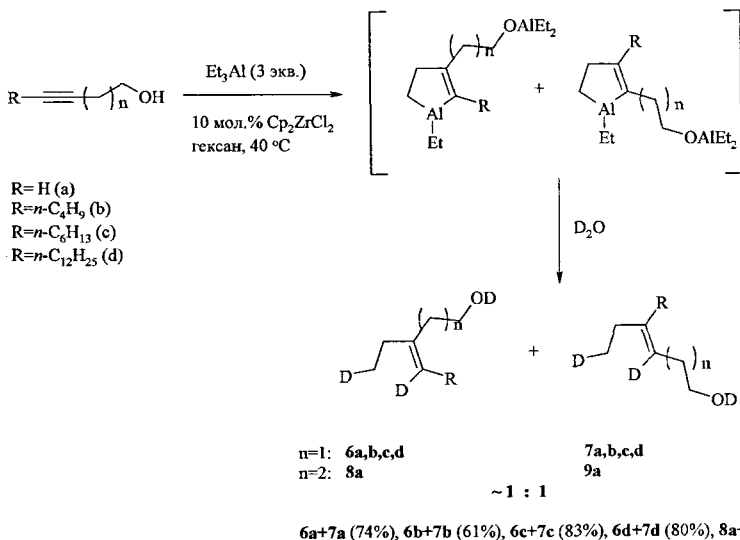
При введении двух метильных групп в гидросиметильный фрагмент замещенного ропаргилового спирта реакция циклоалюминирования не проходит. В изучаемую еакцию не удалось вовлечь алкил- и фенилзамещенные пропаргиловые спирты с идроксильной группой при третичном томе углерода (2-мети-4-фенил-3-бутин-2-ол, 2-етил-3-октин-2-ол). По-видимому, прохождению реакции препятствуют значительные стерические затруднения, возникающие при образовании комплекса с цирконоцен-гленовым интермедиатом.

Таким образом, относительно диалкиламещенных ацетиленов, циклоалюминирование пропаргиловых спиртов проходит при более высокой температуре проведения реакции (30-40 °С), и при использовании большего количества катализатора Cp_2ZrCl_2 (20 мол.%). Реакция с фениламещенными пропаргиловыми спиртами проходит регио- и стереоселективно с хорошими выходами (60 – 88%). В случае алкиламещенных пропаргиловых спиртов преимущественно образуется один региоизомер. Реакция чувствительна к влиянию стерических факторов.

1.2 Циклоалюминирование 3-бутинола и 4-пентинола, а также их производных

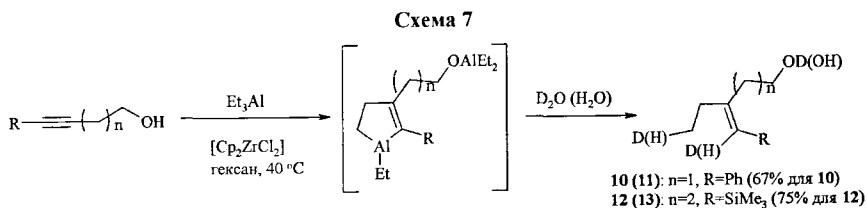
Результаты, подобные описанным выше, были получены и в случае ацетиленовых спиртов, содержащих две или три метиленовые группы между ацетиленовой и гидроксильной функцией (3-бутинол, 4-пентинол), а также для алкиламещенных гомопротаргиловых спиртов (3-октин-1-ола, 3-децин-1-ола, 3-гексадецин-1-ола) (Схема 6). Однако, в отличие от алкиламещенных пропаргиловых спиртов с гидроксиметильной группой, нежелательной перегруппировки с отщеплением Et_2AlO группы не происходит и образуется смесь региоизомеров в соотношении примерно 1:1. Реакция проходит стереоселективно, давая после дейтерализа с высоким выходом олефины 6-9. Поскольку гомо- и бисгомопротаргиловые спирты оказались более реакционноспособны в реакции циклоалюминирования по сравнению с пропаргиловыми спиртами (относительная реакционная способность ацетиленовых спиртов будет рассмотрена ниже в главе 2.5), удалось уменьшить количество используемого катализатора до 10 мол. %.

Схема 6.



Фениламещенное производное гомопротаргилового спирта (4-фенил-3-бутинол) преимущественно образует один региоизомер, структура которого устанавливалась с помощью ЯМР спектроскопии продуктов дейтерализа **10** и гидролиза **11** (Схема 7). В спектре NOESY соединения **10** кросс-пик между сигналами атомов водорода фенильной группы при 7.2-7.5 м.д. и метиленовой группы $\text{C}(2)\text{H}_2$ гидроксизетильного фрагмента при 2.23 м.д. свидетельствует о *cis*-конфигурации двойной связи. Синглетный сигнал атома водорода (6.46 м.д.) при двойной связи в спектре ЯМР ^1H продукта гидролиза **11**

однозначно указывает на положение фенильной группы в молекуле, поскольку для другого региоизомера должно наблюдаться расщепление сигнала вследствие спин-спинового взаимодействия с метиленовой группой.



Интересно, что циклоалюминирование кремнийзамещенного 4-пентинола (5-триметилсилил-4-пентинола) (Схема 7) также проходит с высокой степенью региоселективности в отличие от незамещенного 4-пентинола.

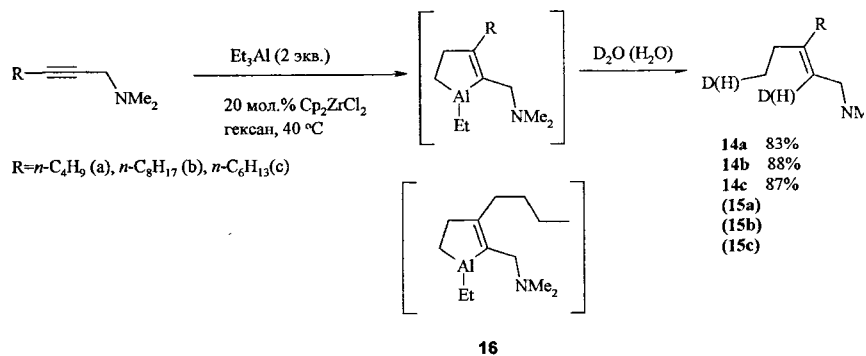
Таким образом, взаимодействие ацетиленовых спиртов с Et_3Al в присутствии каталитических количеств Cp_2ZrCl_2 приводит к получению соответствующих алюминоциклопент-2-енов. Циклоалюминирование алкилзамещенных пропаргиламинов проходит региоселективно, гомопропаргилового и бисгомопропаргилового) проходит нерегиселективно, в отличие от их фенилпроизводных.

1.2 Циклоалюминирование пропаргиламинов

Продолжая исследование каталитического циклоалюминирования функционально-замещенных ацетиленов, а также учитывая доступность и широкое использование пропаргиламинов в синтетической практике, были исследованы закономерности циклоалюминирования этих соединений. Установили, что в отличие от алкилзамещенных пропаргиловых спиртов, циклоалюминирование алкилзамещенных пропаргиламинов проходит региоселективно с высоким выходом. Кроме того, пропаргиламины демонстрируют гораздо более высокую реакционную способность, чем пропаргиловые спирты. Так, взаимодействие N,N -диметилгепт-2-ин-1-амина с 2 эквивалентами Et_3Al в присутствии 20 мол. % Cp_2ZrCl_2 в среде гексана проходит при 40 °C за 2 часа, давая после дейтеролиза (2*Z*)-2-дейтеро-3-(2-дейтерозтил)- N,N -диметилгепт-2-ен-1-амин **14a** с выходом 83% (Схема 8). Для установления структуры 1-этил-2-(N,N -диметиламинометил)-3-*n*-бутилалюминациклопент-2-ена помимо дейтеролиза был проведен гидролиз и получен замещенный аллиламин **15a**, в COSY спектре которого триплетный сигнал винильного атома водорода имеет кросс-пик с дублетом метиленовой группы N,N -диметиламинометильного фрагмента. Поскольку алюминийорганическое соединение образуется с высоким выходом, были проанализированы спектры ЯМР ^{13}C и 1H непосредственно реакционной массы. В слабополярной области спектра ЯМР ^{13}C наблюдаются сигналы 139.58 и 160.64 м.д., соответствующие углеродным атомам двойной связи соединения **16**. В НМВС спектре они имеют кросс-пики с ближайшими атомами водорода диметиламинометильного и бутильного заместителя. В спектре ЯМР 1H наблюдается диастереотопность метиленовых протонов диметиламинометильной группы (3.10 и 3.45 м.д.) и атомов водорода метиленового фрагмента при двойной связи, входящего в состав алюминоцикла (1.80 и 1.95 м.д.). Последнее может свидетельствовать как о цикличности образующегося алюминийорганического соединения, так и об образовании димерных структур. Кроме того, в спектре ЯМР ^{13}C присутствует подгруппа сигналов меньшей интенсивности, которая тоже может быть связана с процессами образования димеров различной структуры в растворах неполярных растворителей. Известно, что алкенилаланы, полученные гидроалюминированием алкил- и

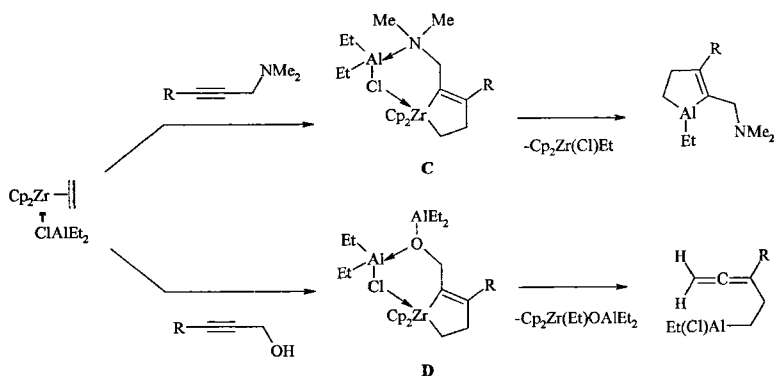
арилацетиленов, в неполярных растворителях существуют в димерной форме, однако наличие электронодонорного атома азота в соединении **16** не позволяет проводить прямые аналогии.

Схема 8



Таким образом, в случае алкилзамещенных пропаргиламинов нежелательной перегруппировки с отщеплением функциональной группы не происходит. По видимому это объясняется меньшей электроотрицательностью атома азота по сравнению с кислородом и большей стабильностью цирконийорганических интермедиатов вследствие меньшей склонности к реакции β -элиминирования (Схема 9). Большой по сравнению с алкилзамещенными пропаргиламиновыми спиртами региоселективности реакции может способствовать формирование шестичленного межмолекулярного комплекса **C** с более прочной $\text{N} \rightarrow \text{Al}$ донорно-акцепторной связью, вследствие большей нуклеофильности аминов в сравнении со спиртами.

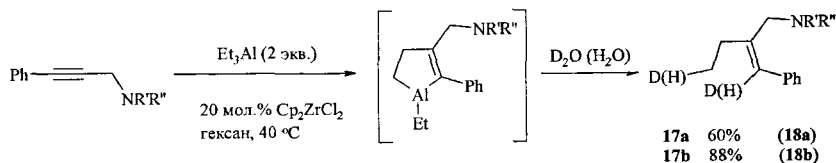
Схема 9



Как и в случае с ацетиленовыми спиртами, циклоалюминирование фенилзамещенных пропаргиламинов (N,N -диметил-3-фенилпроп-2-ин-1-амин и 1-(3-фенил-2-пропинил)пиперидина) проходит регио- и стереоселективно, причем

региоселективность противоположна той, что наблюдается в реакции с килзамещенными пропаргиламинами (Схема 10), что можно объяснить влиянием орбитального взаимодействия атома циркония с *орто*-атомом водорода фенильной группы.

Схема 10

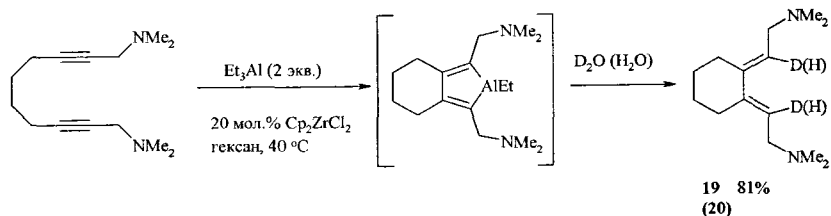


$\text{R}'\text{R}'' = \text{Me, Me}$ (a), $-(\text{CH}_2)_3-$ (b)

При циклоалюминировании *N,N,N',N'*-тетраметилдека-2,8-диин-1,10-диамина, олученного при аминотетраметилпировании 1,7-октадина с помощью бисамина, происходит вытеснение этилена из координационной сферы атома циркония и окислительное счтание двух ацетиленовых фрагментов молекулы с образованием ирконациклопентадиена, последующее переметаллирование в каталитическом цикле и ейтероллиз которого приводят к *бис*-алкилиденному производному циклогексана **19** (Схема 11).

В спектре NOESY продукта гидролиза **20** наблюдается взаимодействие этиленовой группы (2.93 м.д.) *N,N*-диметиламиноэтильного фрагмента с α -метиленовой группой циклогексанового кольца (2.15-2.35 м. д.), что указывает на *E*-конфигурацию двойной связи. В спектре COSY продукта гидролиза **20** кросс-пик между триплетным сигналом атомов водорода при двойной связи и дублетом метиленовой группы при атоме зота свидетельствует о геминальном расположении атома водорода и *N,N*-иметиламиноэтильной группы при атоме углерода двойной связи. Ранее аналогичное бразование алкилидензамещенного циклогексана наблюдалось при иклоалюминировании триметил(окт-7-ен-1-ин-1-ил)силана⁶.

Схема 11



Таким образом было установлено, что циклоалюминирование алкил- и фенилзамещенных пропаргиламинов проходит с высокой регио- и стереоселективностью, давая с высоким выходом (60-88%) соответствующие алюминийорганические соединения.

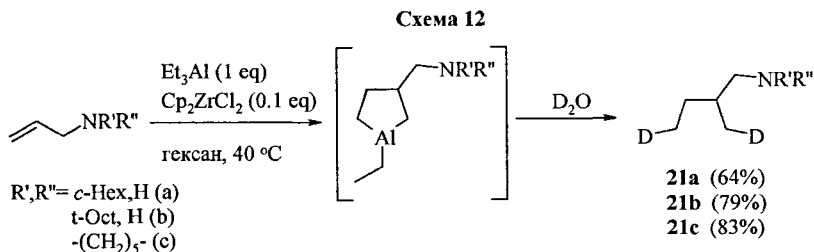
2.3 Циклоалюминирование функционально-замещенных олефинов триэтилалюминием, катализируемое Cp_2ZrCl_2

К началу наших исследований в литературе отсутствовали данные, касающиеся циклоалюминирования виниловых, аллиловых и гомоаллиловых спиртов и аминов, превращение которых позволило бы разработать в одореакторном варианте новые

⁶ E.-i. Negishi, J.-L. Montchamp, L. Anastasia, A. Elizarov and D. Choueiry. *Tetrahedron Lett*, **1998**, 39, 2503

методы синтеза функционально-замещенных циклобутанов, циклопентанолов, тетрагидроиофенов. Было известно, что хиральные комплексы циркония ($\text{Cp}(\text{NMI})\text{ZrCl}_2$ (NMI - 1-неоментилинденил) и $[\text{ETBNI}]\text{ZrCl}_2$ (ETBNI - (R,R)-этилен-1,2-бис(η^5 -4,5,6,7-тетрагидро-1-инденил)) катализируют взаимодействие Et_3Al с аллилфенилсульфидом и 2,5-дигидрофураном⁷. Как указывалось ранее, при катализируемом Cp_2ZrCl_2 взаимодействии ацетиленовых спиртов и пропаргиламинов с Et_3Al , наличие гидроксильной или аминной функции в молекуле ацетиленового соединения не препятствует циклоалюминированию и образованию 2,3-дизамещенных алумоциклопент-2-енов. В связи с вышеизложенным, а также с целью разработки эффективного метода синтеза функционально-замещенных алуминациклопентанов изучено взаимодействие виниловых, аллиловых и гомоаллиловых соединений с Et_3Al в присутствии каталитических количеств Cp_2ZrCl_2 .

Установлено, что реакция аллиламинов (*N*-аллилциклогексилламин, *N*-аллил-*трет*-октиламин, *N*-аллилпиперидин,) с 1 эквивалентом Et_3Al в присутствии Cp_2ZrCl_2 (5 мол.%) в гексане при температуре 40 °С в течении 8 часов давала после дейтеролиза 4-дейтеро-2-(дейтерометил)бутилзамещенные амины **21a-c** с выходом 64-83% (Схема 12). Циклоалюминирование ненасыщенной связи проходит региоселективно.

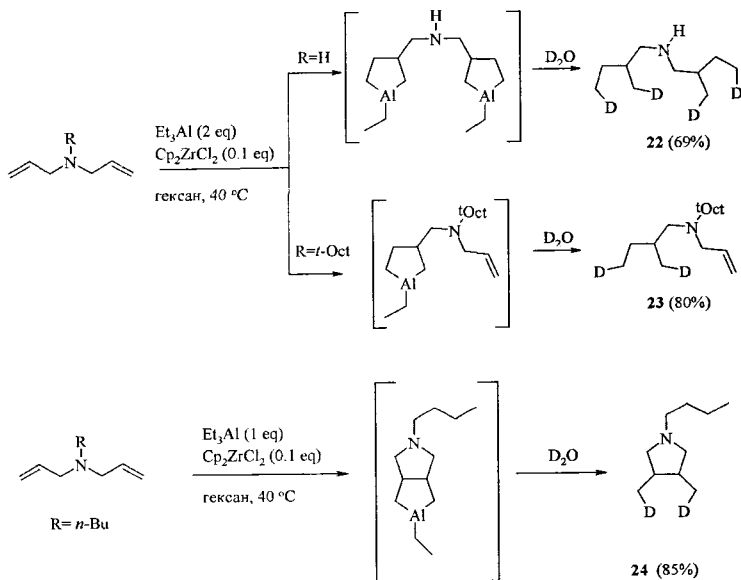


Структура продуктов дейтеролиза установлена методами одно- и двумерной ЯМР спектроскопии. В спектре ЯМР ^{13}C соединения **21a** наблюдаются два триплета дейтерозамещенных атомов углерода при 11.00 м.д. ($^1J_{\text{CD}}=19$ Гц) и 17.45 м.д. ($^1J_{\text{CD}}=19$ Гц). Два мультиплета диастероотопных атомов водорода метиленовой группы (2.35- 2.45 м.д. (H_a) и 2.5- 2.6 м.д. (H_b)) при атоме азота связаны в спектре COSY кросс-пиком с атомом водорода третичного атома углерода при CH_2D группе (1.45- 1.55 м.д.). В спектре НМВС упомянутые мультиплеты связаны кросс-пиками с сигналом третичного атома углерода циклогексанового цикла, метиленового атома углерода 2-дейтероэтильного фрагмента, третичного атома углерода при CH_2D группе, а также с триплетным сигналом CH_2D группы при 17.45 м.д. Аналогичным образом идентифицированы соединения **21b,c**.

Интересно, что аллилфениламин и диаллилфениламин не проявили активности в изучаемой реакции. Незамещенный диаллиламин давал в результате реакции продукт циклоалюминирования сразу по двум двойным связям (Схема 13). После дейтеролиза реакционной массы выделили тетрадейтерозамещенный амин **22** с выходом 69%. Однако взаимодействие с диаллил(*трет*-октил)амином проходит только по одной двойной связи с образованием после дейтеролиза дидейтеросодержащего ненасыщенного алкина **23**. Взаимодействие диаллилбутиламина с 1 эквивалентом Et_3Al в присутствии Cp_2ZrCl_2 (5 мол.%) в гексане при температуре 40 °С в течении 8 часов приводит к образованию продукта циклизации, давая после дейтеролиза 2,3-бис(дейтерометил)-*N*-бутилпиперидин **24** с выходом 85%.

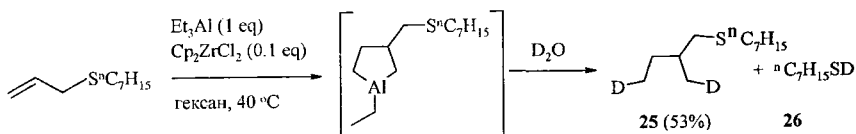
⁷ G. Dawson, C. A. Durrant, G. G. Kirk, R. J. Whitby, R. V. H. Jones and M. C. H. Standen. *Tetrahedron Lett*, 1997, 38, 2335

Схема 13



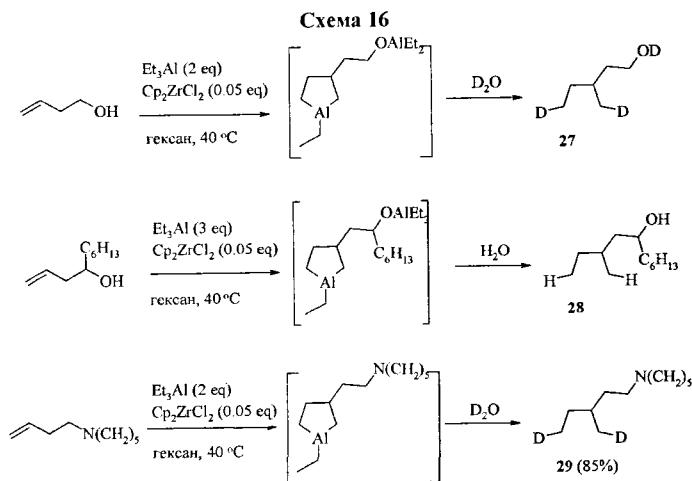
С меньшими выходами проходит каталитическое циклоалюминирование аллилгептилсульфида (Схема 14). После дейтерализации реакционной массы наряду с дидейтерированным производным **25** (53%) обнаружили d_1 -гептантиол **26** в количестве 28%. В спектре ЯМР ^{13}C соединения **25** проявляются два триплета CH_2D групп при 11.01 м.д. ($^1J_{\text{CD}}=19$ Гц) и 18.66 м.д. ($^1J_{\text{CD}}=19$ Гц).

Схема 14



Согласно ранее предложенному механизму реакции циклоалюминирования⁴, на одной из стадий происходит формирование цирконоцен-этиленового комплекса **E** (Схема 15), который при взаимодействии с аллилсульфидом превращается либо цирконациклопропан **F**, либо в цирконациклопентан **G**. По-видимому, образование гептантиола происходит вследствие β -элиминирования сульфидной группы из интермедиата **F**.

выходом (80%). Таким образом, при наличии двух метиленовых групп между двойной связью и гидроксильной группой, циклоалюминирование не сопровождается побочной реакцией элиминирования. Аналогично вступает в реакцию циклоалюминирования замещенный гомоаллиламин (1-(3-бутенил)пиперидин). После дейтеролиза с хорошим выходом (85%) выделили дидейтеросодержащий амин 29.



Таким образом, было изучено взаимодействие функционально-замещенных олефинов (аллиловых аминов, сульфидов и эфиров, гомоаллиловых спиртов и аминов, а также виниловых эфиров) с Et_3Al под действием каталитических количеств Cp_2ZrCl_2 . Установлено, что циклоалюминирование аллиламинов проходит с высокой региоселективностью с образованием после дейтеролиза 4-дейтеро-2-(дейтерометил)бутилзамещенных аминов. Циклоалюминирование алкилаллилсульфида сопровождается побочным процессом расщепления C-S связи. В случае аллиловых и виниловых эфиров в условиях реакции продукты циклоалюминирования не образуются. Однако реакция с гомоаллиловыми спиртами и амином проходит с хорошим выходом (79-85%), давая после дейтеролиза соответствующие дидейтеросодержащие соединения.

2.4. Реакционная способность олефиновых и ацетиленовых соединений в реакции циклоалюминирования

Изучая реакции циклоалюминирования функционально-замещенных олефинов и ацетиленов, наблюдалось, что введение гидроксильной, аминной и тиогруппы в структуру ненасыщенного соединения требует использования более жестких условий реакции. В частности, температура проведения реакции составляла во всех случаях 40°C , тогда как согласно ранее описанной процедуре циклоалюминирование алкил- и фенилзамещенных ацетиленов и олефинов проходит при комнатной температуре. Понижение реакционной способности функционально-замещенных олефинов и ацетиленов можно связать с отрицательным индуктивным эффектом гидроксильной, аминной и тиогруппы, который приводит к уменьшению электронной плотности на атомах углерода кратной связи и ее нуклеофильности. С целью изучения влияния природы функциональной группы на активность функционально-замещенных олефинов и ацетиленов в реакции циклоалюминирования, а также для установления количественных характеристик их

реакционной способности было проведено сравнительное кинетическое исследование. Первоначально оценивалось время полупревращения в реакции циклоалюминирования октена-1 и октина-4 в стандартных ранее описанных условиях ($[\text{октин-4 или октен-1}] = 0.4 \text{ M}$, $[\text{Et}_3\text{Al}] = 1.2 \text{ M}$, $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2] = 0.02 \text{ M}$, гексан, $22 \text{ }^\circ\text{C}$). Однако было обнаружено, что при комнатной температуре кинетическая кривая изменения концентрации исходного ненасыщенного соединения (октен-1, октин-4) в этих условиях имеет область индукционного периода, который длится порядка 2-10 часов. Для завершения реакции, то есть более чем 95% конверсии исходного ненасыщенного соединения, в вышеуказанных условиях требуется не менее 18 часов для октина-4 и 8 часов для октена-1. Характер кинетической кривой не позволяет оценивать относительную реакционную способность олефинов и ацетиленов в условиях реакции циклоалюминирования по времени их полупревращения (График 1, График 2).. При увеличении количества катализатора в два раза происходит уменьшение времени индукционного периода, что свидетельствует о наличии циркония в составе интермедиата, определяющего этот период. Известно, что длительность индукционного периода каталитической реакции связана с продолжительностью установления стационарной концентрации интермедиатов, участвующих в каталитическом цикле, который можно уменьшить, повысив температуру проведения реакции. Действительно, при увеличении температуры до $40 \text{ }^\circ\text{C}$ реакция значительно ускоряется (График 1, График 2). Таким образом, при повышении температуры проведения реакции область индукционного периода исчезает или становится несущественной для исследования относительной реакционной способности олефинов и ацетиленов методом полупревращений.

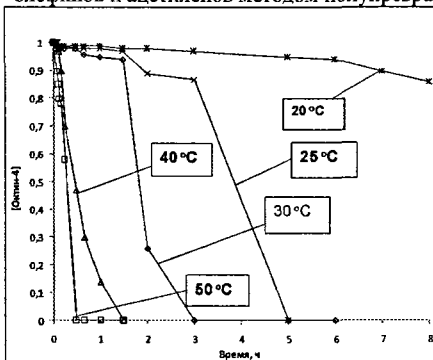


График 1. Зависимость концентрации октина-4 от времени при различных температурах в условиях реакции циклоалюминирования (гексан, $[\text{октин-4}] = 0.4 \text{ M}$, $[\text{Et}_3\text{Al}] = 1.2 \text{ M}$, $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2] = 0.02 \text{ M}$)

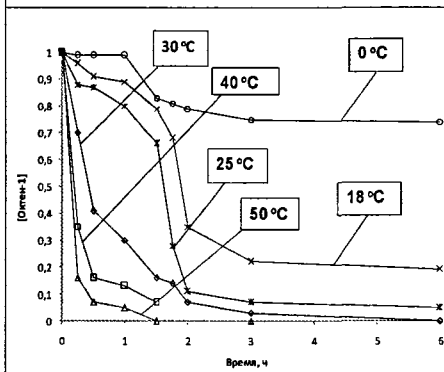


График 2. Зависимость концентрации октена-1 от времени при различных температурах в условиях реакции циклоалюминирования (гексан, $[\text{октен-1}] = 0.4 \text{ M}$, $[\text{Et}_3\text{Al}] = 1.2 \text{ M}$, $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2] = 0.02 \text{ M}$)

С другой стороны, в соответствии с законом действующих масс скорость превращения можно ускорить за счет увлечения концентрации реагентов. Однако при использовании пятикратного избытка Et_3Al по отношению к октину-4 при комнатной температуре не наблюдалось уменьшения индукционного периода реакции. В то же время при повышенной температуре (40°C) при рационально обоснованном эквимольном соотношении октина-4 и Et_3Al (1:1) наблюдается столь же высокая скорость превращения этилена, как и при соотношении 1:3 (График 3).

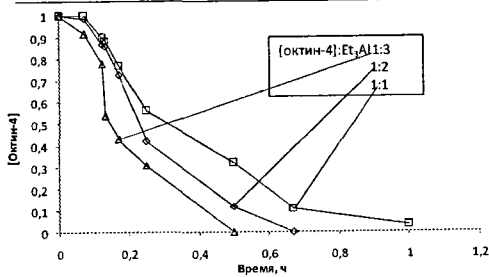
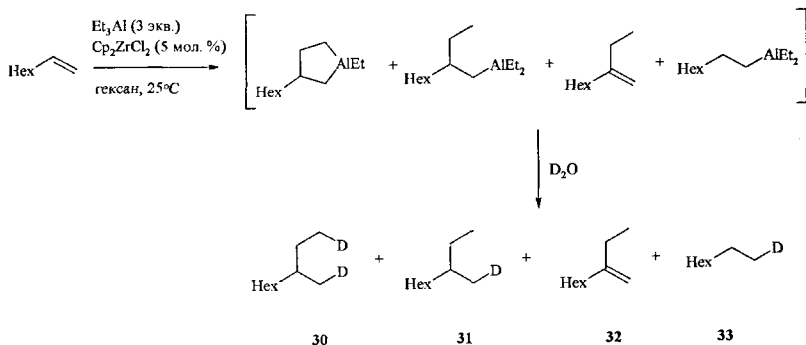


График 3. Зависимость концентрации октина-4 от времени при различных соотношениях октина-4 и Et_3Al и при температуре проведения реакции 40°C .
 ([октин-4]=0.4 М,
 $[\text{Et}_3\text{Al}] = 0.4, 0.8, 1.2$ М,
 $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2] = 0.04$ М)

В связи с полученными результатами необходимо было исследовать влияние температуры и соотношения реагентов на характер реакции циклоалюминирования. Согласно⁹, катализируемое Cp_2ZrCl_2 взаимодействие α -олефинов с Et_3Al проходит с преимущественным образованием алуминациклопентанов. В реакционной массе обнаруживали также продукты карбоалюминирования, гидроалюминирования и этиленалканы (Схема 17)¹⁰. Было изучено влияние температуры проведения реакции, а также соотношения [октен-1]: $[\text{Et}_3\text{Al}]$ на состав реакционной смеси. Установили, что изменение температуры проведения реакции от 20 до 40°C и соотношение реагентов олефинового субстрата к Et_3Al от 1:1 до 1:3 не оказывают существенного влияния на выход алуминациклопентана **30**. Небольшое увеличение доли продукта гидроалюминирования **33** при использовании 3 эквивалентов Et_3Al связано, по-видимому, наличием примеси гидрида алюминия Et_2AlH в используемом алюминийорганическом соединении в количестве $\sim 5\%$ (оценивалось по спектру ЯМР ^1H коммерческого образца $t_3\text{Al}$).

Схема 17



⁹ Джемилев У.М., Ибрагимов А.Г., Золотарев А.П., Муслухов Р.Р., Толстиков Г.А. Изв.АН Сер.Хим., 1990, №12, 2831

¹⁰ Parfenova L.V., Gabdrakhmanov V.Z., Khalilov L.M., Dzhemilev U.M. *J. Organomet. Chem.*, 2009, 694, 3725.

Таблица 1. Влияние температуры проведения реакции и соотношения [октен-1]:[Et₃Al] на состав реакционной смеси.

| Температура (°C) | Время (ч) | Соотношение [1-октен]:[Et ₃ Al] | Выход 30 (%) | Выход 33 (%) |
|------------------|-----------|--|---------------------|---------------------|
| 20 | 8 | 1:3 | 71 | 25 |
| 40 | 2 | 1:1 | 75 | 20 |
| 40 | 2 | 1:2 | 70 | 26 |
| 40 | 2 | 1:3 | 66 | 27 |

Аналогичное исследование было проведено и для диалкилзамещенного ацетилена. Известно, что в ходе каталитического циклоалюминирования дизамещенных ацетиленов наряду с преимущественным образованием алюминачиклопентенов, наблюдаются также продукты карбоалюминирования, гидроалюминирования и циклической димеризации (Схема 18)¹¹. Было изучено влияние температуры проведения реакции, а также соотношения [децин-5]:[Et₃Al] на состав образующихся в ходе реакции соединений (Таблица 2). При использовании эквимольных количеств децина-5 и Et₃Al при 40 °C значительно уменьшается доля продукта гидроалюминирования **36** и алюминачиклопентадиена **37** и заметно возрастает селективность реакции по алюминачиклопентену **34**.

Схема 18

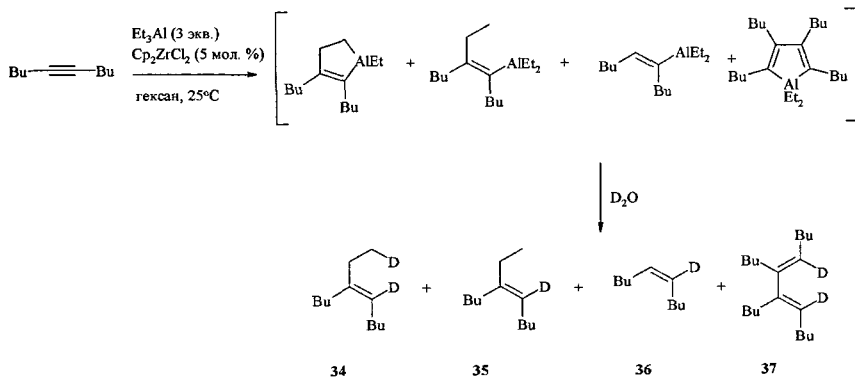


Таблица 2. Влияние температуры проведения реакции и соотношения [октин-4]:[Et₃Al] на состав реакционной смеси.

| Температура (°C) | Время (ч) | Соотношение [октин-4]:[Et ₃ Al] | Выход 36 (%) | Выход 34 (%) | Выход 37 (%) |
|------------------|-----------|--|---------------------|---------------------|---------------------|
| 20 | 18 | 1:3 | 25 | 63 | 7 |
| 40 | 2 | 1:1 | 11 | 72 | 10 |
| 40 | 2 | 1:2 | 17 | 57 | 20 |
| 40 | 2 | 1:3 | 20 | 53 | 22 |

¹¹ Dzhemilev, U. M., Ibragimov, A. G., Zolotarev, A. P. *Mendeleev Commun.*, 1992, 135.

Таким образом, проведение реакции циклоалюминирования при повышенной температуре (40 °С) не ухудшает хемоселективность образования алюминачиклопентанов алюминачиклопентенов, но значительно сокращает ее продолжительность.

Для количественной оценки влияния природы заместителя при кратной связи на реакционную способность олефина или ацетилен в условиях реакции циклоалюминирования в аналогичных условиях при постоянной температуре (40 °С) изучалась кинетика превращения ряда ненасыщенных соединений (Таблица 3). Проводили ГХ анализ продуктов гидролиза через 10, 20, 30, 60, 90, 120, 180 минут после загрузки реагентов. Относительную реакционную способность определяли по соотношению величины времени полупревращения октена-1 или октина-1 ко времени полупревращения олефинового или ацетиленового субстрата. Из анализа кинетических кривых превращения ряда ненасыщенных соединений было установлено, что реакционная способность олефинов в условиях реакции циклоалюминирования падает в ряду: октен-1 > α -аллилнафталин \approx стирол \approx аллилбензол > норборнен > триметилвинилсилан, а для ацетиленов – в ряду: октин-1 > фенилацетилен > октин-4 > бутил(триметилсилил)ацетилен \approx октил(триметилсилил)ацетилен.

Таблица 3. Относительная реакционная способность ряда олефинов и ацетиленов в условиях реакции циклоалюминирования.

| Олефин | $k_{отн.}$ | Ацетилен | $k_{отн.}$ |
|-------------------------|------------|------------------------------|------------|
| Октен-1 | 1 | Октин-1 | 1 |
| α -Аллилнафталин | ~ 0.2 | Фенилацетилен | ~ 0.5 |
| Стирол | ~ 0.2 | Октин-4 | ~ 0.2 |
| Аллилбензол | ~ 0.2 | Бутил(триметилсилил)ацетилен | ~ 0.1 |
| Норборнен | ~ 0.1 | Октил(триметилсилил)ацетилен | ~ 0.1 |
| Триметилвинилсилан | < 0.1 | | |

Условия реакции: 40 °С, гексан, [алкен или алкин]=0.4 М, [Et₃Al]=1.2 М, [Cr₂ZrCl₂]=0.02 М.

Таким же образом оценивали относительную реакционную активность функционально-замещенных ацетиленов в изучаемой реакции. При постоянной температуре (40 °С) изучали кинетику превращения 1-гексина, 5-децина, 2-гептинола, 3-октинола, 2-гептинил(диметил)амин в реакции с Et₃Al (3 мольных эквивалента) в присутствии Cr₂ZrCl₂ (20 мол. % по отношению к ацетилену) в растворе гексана ([ацетилен]=0.2М, [Et₃Al]=0.6М, [Cr₂ZrCl₂]=0.04М). Установили, что реакционная способность ацетиленовых соединений строения *n*-Bu-≡R уменьшается в ряду 1-гексин > 5-децин > гептинил(диметил)амин > 3-октинол > 2-гептинол. Наименьшую активность в исследуемой реакции проявил алкилзамещенный пропаргиловый спирт. Следует отметить, что данную оценку реакционной способности функционально-замещенных ацетиленов не следует воспринимать как характеристику активности тройной связи в вышеупомянутых соединениях по отношению к реакции циклоалюминирования, поскольку часть Et₃Al идет на взаимодействие с гидроксильной группой и комплексообразует с атомом азота или кислорода. Кроме того, наряду с процессом циклоалюминирования проходят побочные реакции гидроалюминирования и изомеризации промежуточных цирконаликлопентенов (в случае алкилзамещенных пропаргиловых спиртов).

Аналогичное исследование, сделанное в отношении функционально-замещенных олефинов показало, что в целом введение атома азота, серы или кислорода в состав ненасыщенного соединения, уменьшает его реакционную способность.

Таким образом, впервые обнаружен индукционный период в реакции циклоалюминирования алкилзамещенных олефинов и ацетиленов. Установлено, что при повышении температуры проведения реакции циклоалюминирования алкил-, фенилзамещенных и кремнийорганических олефинов и ацетиленов до 30–40 °С область индукционного периода существенно сокращается. Были получены количественные

характеристики реакционной способности ряда олефинов и ацетиленов, в том числе функционально-замещенных.

2.5 Галогенирование алкенилаланов сульфонилгалогенидами

В металлоорганической химии для идентификации высокореакционноспособных алюминийорганических соединений часто используют их различные производные. Одним из наиболее широко используемых методов функционализации металлоорганических соединений является галогенирование с помощью источников электрофильного галогена. Несмотря на то, что реакция дигтилцинка с бензолсульфонилхлоридом, дающая этилхлорид и фенилсульфинат цинка, известна еще с 19 века в литературе описано крайне малое количество примеров использования сульфонилгалогенидов в качестве галогенирующих агентов для функционализации металлоорганических соединений. Триэтилалюминий и этилалюминийсесквихлорид реагируют с сульфонилхлоридами с образованием сульфинового кислот и этилхлорида¹². Бензолсульфонилхлорид был использован также для монохлорирования органогембисцинковых соединений. Интересно, что замещение Zn на Cl может проходить и при sp^2 , и при sp^3 -гибризованном атоме углерода. С другой стороны, аллилцинковые реагенты реагируют с алкил- и арилсульфонилхлоридами с получением исключительно β,γ -ненасыщенных сульфонов. Реагенты Гриньера так же дают с сульфонилхлоридами соответствующие сульфоны. Реакция алкенилцирконоценовых производных с алкил- и арилсульфонилхлоридами приводит к получению алкенилсульфонов в мягких условиях¹³. Арилсульфонилхлориды вступают в реакцию кросс-сочетания с триалкиларилстанными при 130 °C и с алкенилстанными в присутствии каталитических количеств палладиевых комплексов, давая арилсульфоны. Диарилкадмиевые реагенты реагируют с ароматическими сульфидхлоридами с получением смеси арилсульфонов, арилхлоридов и сульфинового кислот¹⁴. В то же время, дигтилкадмий не дает сульфоны в качестве продуктов. Таким образом, направление реакции кросс-сочетания ($RM+R'SO_2X = RX+R'SO_2M$ против $R'SO_2R+MX$) зависит и от природы металла, и от природы заместителей при металле. Известно, что алкиловые эфиры сульфоновых кислот эффективны для алкилирования циклических алкенилаланов (алюминациклопент-2-енов). Высокий выход образующихся циклопропанов и селективность превращения обратили наше внимание на перспективность применения производных сульфоновых кислот для трансформации алюминийорганических соединений. В первую очередь планировалось исследовать реакцию с сульфонилгалогенидами, которые, предположительно, являются эффективными источниками электрофильного галогена. В это связи следует упомянуть, что ранее для получения галогенпроизводных из алкенилаланов использовали галогены (Br_2 , I_2), N-галогенсукцинимиды (NCS, NBS, NIS) и псевдогалогеновые соединения ($Brcn$, ICl). Аналогично, с разрывом алюминий-углеродной связи реагируют с вышеупомянутыми соединениями и алкильные производные алюминия.

Получение в индивидуальном виде чистых образцов алкенилаланов является сложной задачей, вследствие их разложения при попытке дистилляции, поэтому изучалась реакционная способность алкенилаланов, полученных *in situ* реакцией гидро- и карбоалюминирования ацетиленов. Карбоалюминирование по Негши является одним из наиболее полезных трансформаций ацетиленов. Установлено, что алкенилаланы, полученные при Zr-катализируемом метилалюминировании терминальных ацетиленов (октин-1, фенилацетилен) реагируют с мезилхлоридом или мезилбромидом за 15 минут при комнатной температуре в среде дихлорметана, давая с высокими выходами соответствующие галогенпроизводные **38a,b** или **39a,b** (Схема 19). Превращение

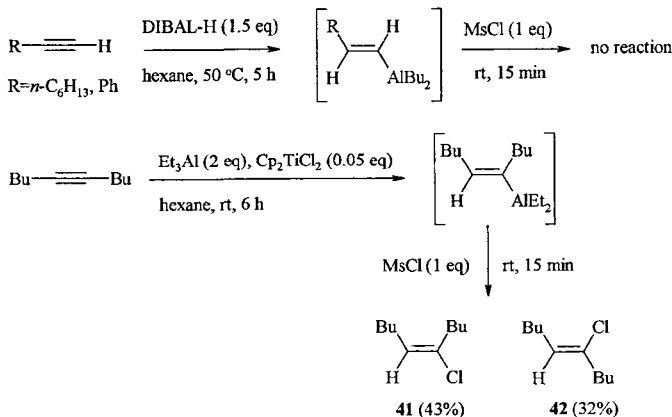
¹² Reinheckel, H., Jahnke, D. *Chem. Ber.*, 1966, 99, 1718.

¹³ Duan, D.-H., Huang, X. *Synlett*, 1999, 3, 317.

¹⁴ Gilman, H., Nelson, J. F. *Rec. trav. Chim.*, 1936, 55, 518

E-изомера оценивали по спектру ЯМР ^1H реакционной смеси. Выход соединений **41** и **42** оценивался исходя из количества выделенной при перегонке смеси с учетом доли изомеров. С другой стороны, не удалось получить (*E*)- и (*Z*)-1-хлор-1-алкенилсиланы реакцией соответствующих алкенилаланов с мезилхлоридом. Очевидно, что данная методология плохо применима к галогенированию α,β -замещенных алкенилаланов.

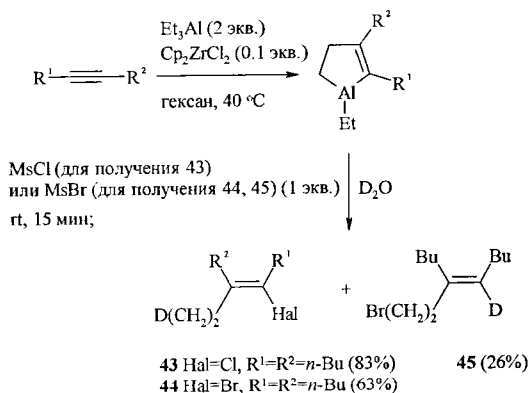
Схема 20



Таким образом, наилучшие результаты были получены при галогенировании β,β -замещенных винилаланов, полученных при карбометаллировании терминальных ацетиленов. Zr-Катализируемое циклоалюминирование дизамещенных ацетиленов триэтилалюминием, известное также как циклическое карбоалюминирование, дает алюминачиклопент-2-ены, являющиеся частным случаем α,β -замещенных винилаланов. Предполагалось, что нуклеофильность α,β,β - и β,β -замещенных винильных анионов сопоставима, и ожидалось, что реакция с сульфонилогалогенидами будет успешно проходить. Действительно, взаимодействие 1 эквивалента мезилхлорида с алюминачиклопент-2-еном, полученным циклоалюминированием 5-децина, проходит региоселективно только по атому углерода двойной связи, давая после дейтеролита соответствующий алкенилхлорид с высоким выходом и с сохранением стереоконфигурации двойной связи (Схема 21). Увеличение количества мезилхлорида до 5 эквивалентов не приводит к вовлечению в реакцию второй метал-углеродной связи металлацикла. Аналогичная региоспецифичность наблюдалась ранее при алкилировании алюминачиклопент-2-енов диалкилсульфатами¹⁵. При использовании мезилбромидом вместо мезилхлорида проходит монобромирование в аналогичной манере, однако наряду с алкенилбромидом **44** в реакции также получается его изомер **45** в количестве 26%, образующийся при бромировании другой метал-углеродной связи. Следует отметить, что при бромировании алюминачиклопент-2-ена с помощью NBS (Et_2O , $-20\text{ }^\circ\text{C}$) доля побочного продукта выше (45%). NCS реагировал с упомянутым алюминачиклопент-2-еном в этих же условиях с получением только соединения **43**. Выход алкенилхлорида был близок к тому, что наблюдался при использовании MsCl, TsCl и PhSO_2Cl .

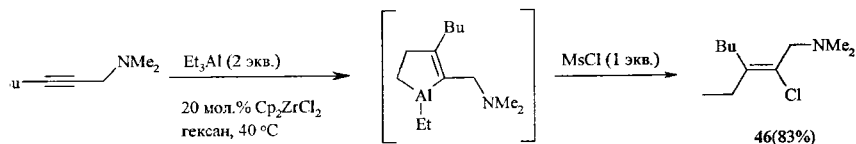
¹⁵ Dzhemilev, U. M., Ibragimov, A. G., Ramazanov, I. R., Lukjyanova, M. P., Sharipova, A. Z., Khalilov, L. M. *Russ. Chem. Bull.*, **2000**, 49, 1086.

Схема 21



Также стерео- и региоселективно по атому углерода двойной связи проходит алогенирование алуминациклопент-2-ена, полученного циклоалуминированием *N,N*-диметил-2-гептин-1-амина. Его реакция с 1 эквивалентом мезилхлорида дает после гидролиза соответствующий (*E*)-2-хлор-3-этил-, *N,N*-диметил-2-гептен-1-амин **46** (выход 83%). В спектре NOESY соединения **46** кросс-пик между синглетным сигналом протонов этиленовой группы и метиленовой группой утильного фрагмента свидетельствует о *E*-конфигурации образующегося ненасыщенного мина.

Схема 22



Следует отметить, что в отличие от нашей процедуры, галогенирование алкенилаланов с помощью NCS и NBS требует использования эфирных растворителей и низкой температуры проведения реакции (-20°C). Бромирование алкенилаланов с помощью Br_2 проводят при температуре $-70 - (-50)^\circ\text{C}$. Однако галогены (Br_2 , I_2) и алогенсукцинимиды (NCS, NBS) успешно использовали для галогенирования β -замещенных винилаланов, которые были неактивны в нашей реакции.

Таким образом, сульфониохлориды и бромиды являются более удобными алогенирующими агентами для β , β - и α , β , β -замещенных винилаланов по сравнению NCS и NBS, что проявляется в том, что: а) реакция проходит при комнатной температуре; б) реакция не требует использования эфирных растворителей (более того, последние ингибируют галогенирование); в) наблюдается более высокая региоселективность при бромировании алуминациклопент-2-енов.

Выводы

1. Впервые осуществлено катализируемое Cr_2ZrCl_2 циклоалюминирование замещенных пропаргильных, гомопропаргильных и бисгомопропаргильных спиртов и действием Et_3Al .
2. Предложен новый регио- и стереоселективный метод получения азотсодержащих алуминациклопент-2-енов путем циклоалюминирования алкил- и фенилзамещенных пропаргиламинов под действием Et_3Al и каталитических количеств Cr_2ZrCl_2 .
3. Впервые установлено, что взаимодействие аллилзамещенных аминов и сульфидов также гомоаллилзамещенных аминов и спиртов с Et_3Al под действием каталитических количеств Cr_2ZrCl_2 проходит с региоселективным образованием соответствующих функционально-замещенных алуминациклопентанов.
4. Впервые обнаружен индукционный период в реакции циклоалюминирования алкилзамещенных олефинов и ацетиленов. Установлено, что при повышении температуры проведения реакции циклоалюминирования алкил-, фенилзамещенных и кремнийорганических олефинов и ацетиленов до 30-40 °C индукционный период существенно сокращается. Получены количественные характеристики реакционной способности ряда олефинов и ацетиленов, в том числе функционально-замещенных.
5. Предложен новый эффективный метод галогенирования β,β - и α,β -замещенных винилалканов сульфонилхлоридами и бромидами.

Материалы диссертации изложены в следующих публикациях:

1. Рамазанов И.Р., Кадикова Р.Н., Джемилев У.М. Катализируемое Cr_2Zr циклоалюминирование ацетиленовых спиртов и пропаргиламинов под действием Et_3Al . // Изв.АН, сер.хим. – 2011. – №1. – С. 96-102.
2. Рамазанов И.Р., Кадикова Р.Н., Джемилев У.М. Циклоалюминирование функционально-замещенных олефинов под действием Et_3Al , катализируемое Cr_2ZrCl_2 . // Изв.АН, сер.хим. - 2011. - №8. - С. 1602-1606.
3. Лаврентьева Ю.С., Губайдуллин И.М., Кадикова Р.Н., Рамазанов И.Р. Построен кинетической модели реакции циклоалюминирования олефинов. // Обзор прикладной и промышленной математики. - 2010. - Т.17. - С. 743.
4. Лаврентьева Ю.С., Губайдуллин И.М., Кадикова Р.Н., Рамазанов И.Р. Исследование реакционной способности олефиновых и ацетиленовых соединений в реакции циклоалюминирования на основе ее кинетической модели. // Вестник Башкирского университета. - 2011. - Т.16, №3. - С. 668-671.
5. Лаврентьева Ю.С., Губайдуллин И.М., Кадикова Р.Н., Рамазанов И.Р. Численный анализ реакционной способности олефиновых и ацетиленовых соединений в реакции циклоалюминирования. // Журнал Средневолжского математического общества. 2010. - Т.12, №1. - С. 67-73.
6. Рамазанов И.Р., Кадикова Р.Н., Джемилев У.М. Кинетические закономерности реакции циклоалюминирования замещенных олефинов и ацетиленов. Всероссийская конференция по органической химии. – Москва. – 2009. – С. 756
7. Рамазанов И.Р., Кадикова Р.Н., Джемилев У.М. Реакция циклоалюминирования функционально-замещенных олефинов и ацетиленов. // International symposium advanced science in organic chemistry. – Miskhor, Crimea. – 2010. – С. 323

Ramazanov, I.; Kadikova, R.; Dzhemilev, U. Halogenation of alkenylaluminums by sulfonyl chlorides and bromides. // In Proceedings of the 15th Int. Electron. Conf. Synth. Org. Chem., 1-30 November 2011; Sciforum Electronic Conferences Series, 2011.

ИСКАТЕЛЬ:

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'I. Ramazanov', written over a light blue grid background.

Кадикова Рита Назифовна
КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ЦИКЛОАЛЮМИНИРОВАНИЕ
ФУНКЦИОНАЛЬНО-ЗАМЕЩЕННЫХ ОЛЕФИНОВ И АЦЕТИЛЕНА

02.00.03 – Органическая химия

02.00.15 – Кинетика и катализ

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Лицензия №0177 от 10.06.96 г.

Подписано в печать 24.08.2012 г.

Бумага офсетная. Отпечатано на ризографе.

Формат 60x84 1/16. Усл.печ.л. 1,5. Уч.-изд.л.1,5.

Тираж 115 экз. Заказ №235.

450000, г. Уфа, ул. Ленина, 3

ГБОУ ВПО «Башгосмедуниверситет Минздравсоцразвития»