

Металлокомплексный катализ в синтезе алюминийорганических соединений

У.М.Джемилев, А.Г.Ибрагимов

*Институт нефтехимии и катализа Академии наук Республики Башкортостан
450075 Уфа, просп. Октября, 141, факс (347)231–2750*

Обобщены и систематизированы данные по синтезу алюминийорганических соединений с участием металлокомплексных катализаторов. Подробно рассмотрены реакции гидро-, карбо- и циклоалюминирования олефинов, сопряженных диенов и ацетиленов, катализируемые комплексами Ti и Zr. Обсуждено применение в органическом синтезе алюминийорганических реагентов и новых реакций с их участием.

Библиография — 240 ссылок.

Оглавление

I. Введение	134
II. Каталитическое гидроалюминирование олефинов	135
III. Каталитическое гидроалюминирование ацетиленов	137
IV. Карбоалюминирование олефинов, катализируемое комплексами титана и циркония	139
V. Карбоалюминирование ацетиленов, катализируемое комплексами переходных металлов	141
VI. Циклоалюминирование олефинов с участием цирконий- и титансодержащих катализаторов	142
VII. Каталитическое циклоалюминирование ацетиленов	144
VIII. Заключение	145

I. Введение

Со времени разработки Циглером¹ прямого метода синтеза триалкилаланов, основанного на реакции олефинов с активированным алюминием и водородом, прошло около 40 лет. За этот период алюминийорганические соединения (АОС) прочно вошли в практику синтетической и металлоорганической химии.

Фундаментальные исследования в области химии АОС, проведенные в 60-х годах,^{2–8} легли в основу создания промышленных способов их получения. Особо следует отметить исследования известных советских ученых: Захаркина,^{9,10} Жигача^{11,12} и Корнеева,^{13,14} благодаря которым удалось разработать и внедрить в производство целый ряд практически важных АОС, в том числе сокатализаторов процессов полимеризации и олигомеризации олефинов и диенов.¹⁵

С началом промышленного производства АОС заметно возрос интерес исследователей к ним как к реагентам, перспективным в тонком органическом и металлоорганическом синтезе. Наиболее важная область применения АОС — термическое гидроалюминирование олефинов, диенов и ацетиленов, восстановление карбонильных соединений, слож-

ных эфиров и нитрилов, синтез высших АОС и селективная функционализация непредельных соединений. Результаты этих исследований обобщены в многочисленных обзорах и монографиях (см., например,^{16–20}).

Среди них можно отметить работы Толстикова с соавт. (см., например,^{18,19}), в которых обобщены сведения по использованию АОС в качестве эффективных реагентов в органическом синтезе. Так, в недавно вышедшей монографии¹⁹ систематизированы данные по синтезу и превращениям АОС, начиная с 1970 г., однако в нее не вошли работы последних 10 лет. Между тем в последние годы в химии АОС начали широко применять методы металлокомплексного катализа, что позволило изменить не только стратегию алюминийорганического синтеза, но и разработать хемо-, регио- и стереоселективные методы получения новых классов АОС в мягких условиях (в отличие от традиционных способов, для осуществления которых требуется повышенное давление и температура).

К числу наиболее эффективных и широко применяемых катализаторов, разработанных для проведения реакций АОС, относятся комплексы Ti и Zr, в меньшей степени соединения Hf, Co, Ni, V и редкоземельных элементов.

С момента опубликования обзоров^{16,17}, в которых было обсуждено применение металлокомплексных катализаторов на основе комплексов Ti и Zr в синтезе и превращениях АОС, прошло около 10 лет. За эти годы появилось большое число публикаций, посвященных разработке нетрадиционных катализитических методов синтеза АОС. В настоящем обзоре приведены важнейшие результаты по применению металлокомплексных катализаторов в синтезе АОС путем каталитического гидро-, карбо- и циклометаллирования олефинов, диенов и ацетиленов с помощью простейших алкильных и гидридных производных Al, а также систематизированы данные по синтетическим превращениям АОС с участием комплексов переходных металлов.

У.М.Джемилев. Член-корреспондент РАН, директор ИНК АНРБ.
Телефон: (347)231–2750, e-mail: ink@anrb.ru

Область научных интересов: металлокомплексный катализ в органическом, металлоорганическом и нефтехимическом синтезе.

А.Г.Ибрагимов. Доктор химических наук, профессор, и.о. заведующего лабораторией каталитического синтеза того же института.
Телефон: (347)231–2750, e-mail: ink@anrb.ru

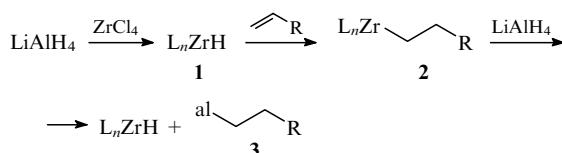
Область научных интересов: металлокомплексный катализ в алюминийорганическом синтезе.

Дата поступления 11 марта 1999 г.

II. Каталитическое гидроалюминирование олефинов

Термическое гидроалюминирование моно-, ди- и тризамещенных олефинов с помощью АОС, содержащих связь Al—H, до сих пор является одним из наиболее известных и широко применяемых способов синтеза высших АОС.^{18–20} Однако метод отличается рядом недостатков, которые ограничивают его применение: гидроалюминирование необходимо проводить при повышенной температуре (70–150°C); реакция применима не ко всем типам олефинов, поскольку наличие в их молекулах функциональных групп осложняет ее протекание.

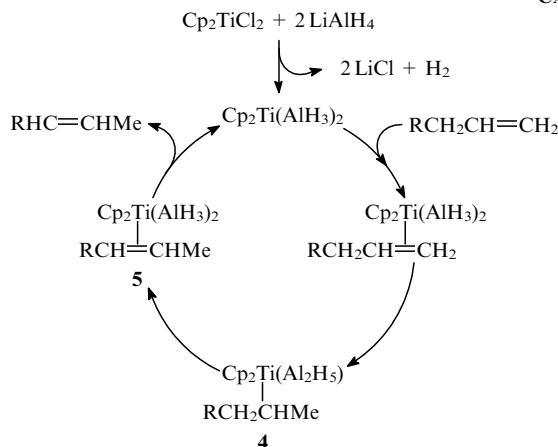
Одним из первых примеров каталитического гидроалюминирования в мягких условиях (0–20°C) является взаимодействие LiAlH₄ с α -олефинами в присутствии комплексов Ti и Zr.²¹ Этот новый метод позволяет синтезировать тетраалкилаланаты лития с выходами 60–100%. Авторы работы²¹ исследовали механизм каталитического гидроалюминирования олефинов LiAlH₄ в присутствии комплексов Zr и предположили, что в ходе реакции генерируются активные гидридные комплексы циркония 1, которые гидроцирконируют олефины с образованием алкильных комплексов циркония 2. Переалкилирование комплексов 2 исходным LiAlH₄ приводит к тетраалкилаланатам лития 3.



$$\text{al} = 1/4 \text{ Al.}$$

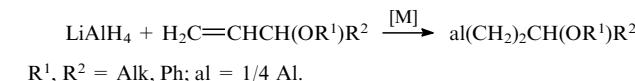
На примере гидроалюминирования гекс-1-ена литийалюминийгидридом установлено,²² что высокой катализической активностью помимо ZrCl₄ обладают TiCl₄, VCl₄, Cp₂TiCl₂, Cp₂ZrCl₂. При использовании VCl₄ и Cp₂TiCl₂, наряду с продуктами гидроалюминирования, в значительных количествах обнаружен гекс-2-ен, образующийся в результате изомеризации исходного гекс-1-ена. Изомеризация терминальных олефинов в присутствии Cp₂TiCl₂ представлена на схеме 1. Координация олефином центрального атома катализатора приводит к соответствующему σ -алкильному комплексу Ti 4, в котором в условиях реакции в присутствии избытка α -олефина происходит перенос гидрид-иона с образованием комплекса 5. Распад комплекса 5 дает смесь стереоизомерных гекс-2-енов.²³

Схема 1



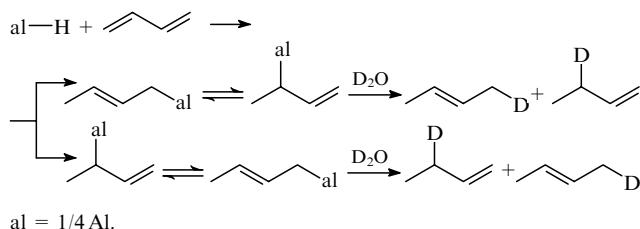
По своей реакционной способности в реакции гидроалюминирования гидриды алюминия и исходные олефины располагаются в следующие ряды:²⁴ LiAlH₄ > AlH₃ > > AlH₂Cl > AlHCl₂; RCH=CH₂ > R₂C=CH₂ > RCH=CHR.

В качестве катализаторов гидроалюминирования могут быть использованы хлориды Co, Ni, Fe (см.^{25,26}) и соли Cr,²⁷ U,²⁸ а также комплексы переходных металлов, иммобилизованные на неорганических²⁹ или полимерных носителях.^{29,30} В отличие от термического, каталитическое гидроалюминирование в присутствии комплексов Zr и Ti можно проводить и в случае функционально замещенных олефинов — аллиловых спиртов и простых эфиров.^{31–33}



Большой практический интерес представляют последующие превращения тетраалкилаланатов лития, которые можно проводить в одном реакционном сосуде без выделения образующихся АОС. Так, кросс-сочетание полученных *in situ* тетраалкилаланатов лития с аллилгалогенидами в присутствии солей меди (CuBr, CuI, CuCN, CuCl, Cu(OAc)₂) приводит к олефинам, отличающимся от исходных на три углеродных атома,³⁴ а катализируемая CuCl реакция с пропаргилбромидом позволяет получать с высокими выходами терминальные аллены.³⁵ Это один из самых простых и удобных методов превращения олефинов в соответствующие аллены в одну стадию. В дальнейшем в реакцию кросс-сочетания были успешно вовлечены алленбромид,³⁶ галогенангидриды карбоновых кислот,³⁷ акролеин,³⁸ метилвинилкетон.^{38,39} Каталитическое гидроалюминирование с помощью LiAlH₄ и последующая функционализация образующихся алкилаланов позволяет превращать исходные олефины в одну стадию в соответствующие органические галогениды,⁴⁰ ацетаты⁴¹ или бороганические соединения.⁴²

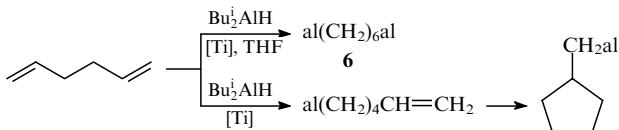
В отличие от терминальных олефинов гидроалюминирование 1,3-диенов с помощью LiAlH₄ или NaAlH₄ в присутствии таких катализаторов как Cp₂TiCl₂ или TiCl₄ протекает менее селективно с образованием продуктов 1,2-, 1,4- и 3,4-присоединения.^{43,44}



$$\text{al} = 1/4 \text{ Al.}$$

Кроме комплексных гидридов алюминия для каталитического гидроалюминирования олефинов используют доступные алкилалюминийгидриды. На примере гидроалюминирования смеси изомерных деценов с помощью Bu₂ⁱAlH в присутствии катализитических количеств Ti(OBu)₄ установлено, что терминальная двойная связь вступает в реакцию в 154 раза быстрее, чем *cis*-дизамещенная, и в 241 раз быстрее, чем *trans*-дизамещенная.⁴⁵

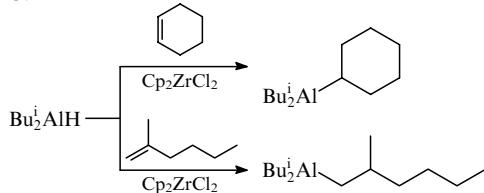
Гидроалюминирование гекса-1,5-диенов Bu₂ⁱAlH имеет свои особенности. При катализе Ti(OBu)₄ (1.5 мол. %),⁴⁶ так же как и без катализатора,⁵ происходит гидроалюминирование с последующей внутримолекулярной циклизацией. Однако при проведении реакции в растворителях, содержащих электронодонорные атомы (N, O, S, P), циклизация не наблюдается; образуется α,ω -диалюминиевое соединение 6.⁴⁶ Эти результаты свидетельствуют о том, что в ходе гидроалюминирования исходный гидрометаллирующий реагент легко образует донорно-акцепторные комплексы с растворителем за счет неподеленной пары электронов гетероатома, что и препятствует внутримолекулярной циклизации.



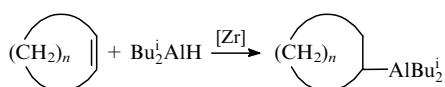
[Ti] = Ti(OBu)₄, al = 1/3 Al.

Дизобутилалюминийгидрид, который производится в промышленных масштабах, можно использовать в качестве эффективного гидроалюминирующего реагента для линейных и циклических моно-, ди- и триолефинов, в том числе содержащих функциональные группы. Наиболее активными катализаторами в этих реакциях являются комплексы Zr.^{16,47} Так, уже при ~20°C за 3–6 ч Bu₂AlH в присутствии ZrCl₄ гидроалюминирует с высоким выходом α-, α,β-дизамещенные и циклические олефины.⁴⁸ Применение титансодержащих катализаторов приводит к образованию побочных продуктов в результате изомеризации исходных олефинов.²³ Без катализатора реакция практически не идет.

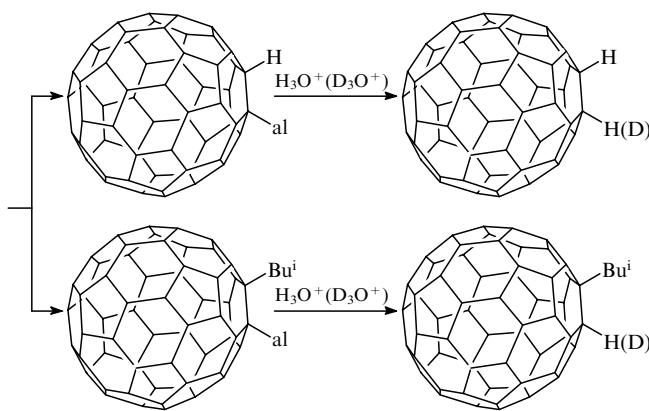
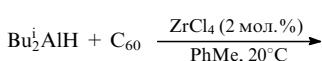
Основываясь на литературных данных по гидроцирконированию олефинов,⁴⁹ можно сделать вывод, что в процессе гидроалюминирования образуются активные гидридные циркониевые интермедиаты, которые и гидроцирконируют олефины; последующее переметаллирование алкильных и циклоалкильных комплексов циркония приводит к высшим АОС.⁴⁸



Толстиковым с соавт.⁵⁰ показано, что в реакции гидроалюминирования в качестве катализаторов более активны хлоралкоксиды циркония (RO)_nZrCl_{4-n}, чем ZrCl₄ или Zr(OBu)₄. Поэтому для получения активного катализатора используют смесь ZrCl₄ с BuⁿOH, MeOH, EtOH и PrⁿOH. Скорость гидроалюминирования циклоолефинов зависит от размера цикла и уменьшается в ряду C₅ > C₆ > C₇ > C₁₂ > C₈.



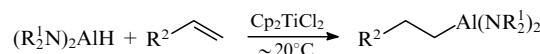
В работах^{51,52} осуществлено гидроалюминирование фуллерена C₆₀ с помощью Bu₂AlH в присутствии ZrCl₄ или (RO)_nZrCl_{4-n} при ~20°C (соотношение C₆₀:[Al] =



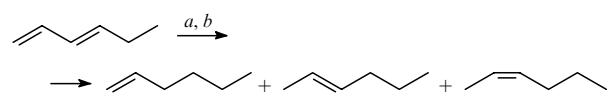
al = 1/3 Al.

= 1:(100÷300), 24 ч, толуол). На основании гидролиза и дейтеролиза полученных в этой реакции фуллереновых АОС сделан вывод, что в выбранных условиях образуются продукты как гидро-, так и карбоалюминирования с общим выходом ~90%.

Бис(диалкиламино)аланы проявляют высокую реакционную способность при гидроалюминировании олефинов лишь в присутствии Cp₂TiCl₂.^{53,54} Они гидроалюминируют α-олефины, метиленалканы, алифатические дизамещенные олефины практически с количественными выходами. Менее активны в этой реакции циклоолефины. Три- и тетразамещенные олефины не удается вовлечь в реакцию.

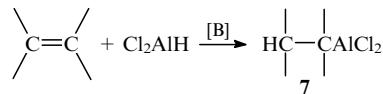


Преимущество бис(диалкиламино)аланов перед диалкилаланами заключается в том, что с их помощью удается осуществить катализируемое гидроалюминирование сопряженных диенов, однако селективность этих реакций, так же как и в случае комплексных гидридов, невысока.^{55,56}



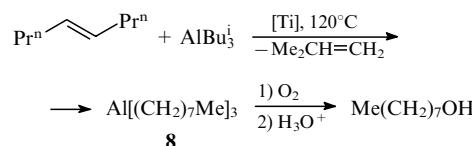
a) (Pr₂N)₂AlH, Cp₂TiCl₂, THF, 12 ч, 20°C; b) H₂O, 55%.

В качестве активного гидроалюминирующего реагента можно использовать дихлоралан, который вступает в реакцию с олефинами в присутствии соединений бора, давая соответствующие высшие алкилдихлоралюминийорганические соединения 7.^{57–60}

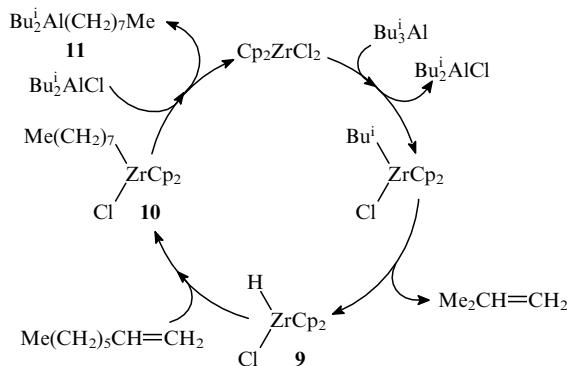


[B] = PhB(OH)₂, B(OH)₃, Et₃B, B(OMe)₃, 9-борабицикло[3.3.1]нонан (9-BBN), BF₃OEt₂.

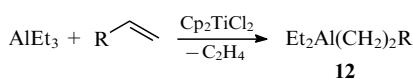
При гидроалюминировании Bu₃Al дизамещенных олефинов при 110–120°C в присутствии солей Ti⁴⁺ или Zr⁴⁺ образуются преимущественно АОС 8.⁶¹ Очевидно, под действием катализатора происходит изомеризация дизамещенной двойной связи в исходных олефинах в терминальную, которая значительно легче гидроалюминируется Bu₃Al.



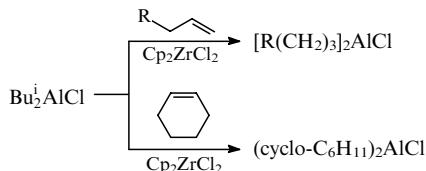
Выход продуктов реакции при гидроалюминировании олефинов с помощью Bu₃Al в значительной степени зависит от природы катализатора. Так, в присутствии катализитических количеств Cp₂ZrCl₂ при 0°C за 6 ч из терминальных олефинов и Bu₃Al могут быть получены высшие триалкилаланы с высокими выходами.⁶² Без катализатора реакция не идет. Столь высокую реакционную способность Bu₃Al в присутствии Cp₂ZrCl₂ можно объяснить образованием в ходе реакции гидридов циркония 9,^{63,64} которые способны гидрометаллировать олефины при низких температурах, давая комплекс 10. Последующее переметаллирование алкильных комплексов циркония приводит к алкилаланам 11.



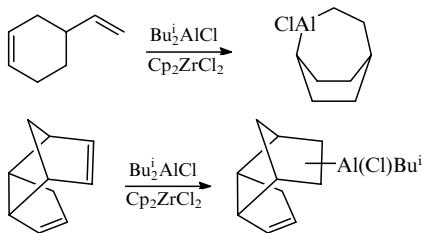
Гидроалюминирование терминальных олефинов с помощью другого гидроалюминирующего реагента — AlEt_3 в присутствии Cp_2TiCl_2 — идет по аналогичной схеме с образованием 1-алкил-1,1-диэтилаланов **12**.⁶⁵



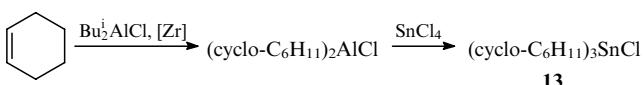
Высшие диалкилалюминийхлориды не могут быть получены термическим переалкилированием Bu^i_2AlCl , поэтому разработка катализируемого Cp_2ZrCl_2 гидроалюминирования олефинов с помощью Bu^i_2AlCl ,⁶⁶ позволяющего получать их практически с количественными выходами является большим достижением.



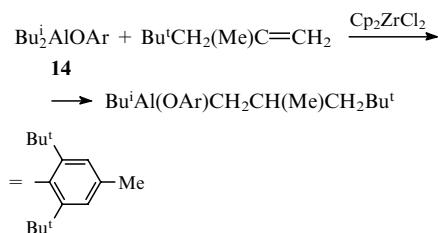
В реакцию вступают несопряженные ди- и триолефины, в том числе циклические и функционально замещенные.⁶⁷ Гидроалюминирование норборненов Bu^i_2AlCl проходит стереоселективно с образованием соответствующих циклоалкилгалогеналанов.⁶⁸ В реакциях с 4-винилциклогексеном и дициклопентадиеном образуются би- и трициклические галогеналаны.



Катализируемое Cp_2ZrCl_2 гидроалюминирование циклогексена с помощью Bu^i_2AlCl с успехом использовали для получения трициклогексиловохлорида (**13**).⁶⁹

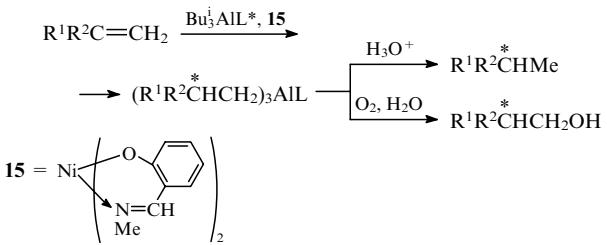


В качестве регио- и стереоселективного реагента для гидроалюминирования олефинов и карбонильных соединений в присутствии двухкомпонентного катализатора — Cp_2ZrCl_2 -гидрид алюминия (1:1) — предложен (2,6-димет-бутил-4-метилфенокси)дизобутилалюминий (**14**).⁷⁰



Из-за низкой активности реагента **14** гидроалюминирование необходимо проводить при повышенной температуре (145°C), однако наличие объемного ароксильного заместителя обеспечивает высокую региоселективность реакции.

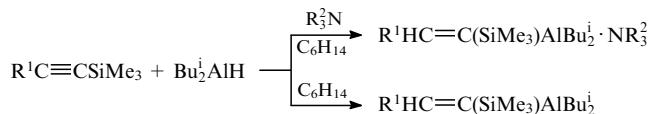
Показано,^{71,72} что реакция обмена между оптически активными сольватами $\text{L}^*\cdot\text{Bu}^i_3\text{Al}$ и дизамещенными терминалными алканами в присутствии комплекса никеля(II) с *N*-метилалицилиденамином **15** приводит к оптически активным триалкилаланам и затем, после окисления или гидролиза, — к оптически активным спиртам или углеводородам. В качестве хиральных лигандов, образующих сольваты с AlBu^i_3 использовали $(-)-N,N$ -диметилментиламин, $(+)-(S,S)$ -2,3-диметокси-1,4-бис(*N,N*-диметиламино)бутан, $(+)-N,N$ -диметилборниламин, $(+)-(R)-N,N$ -диметил-1-фенилэтиламин и др.^{71,72}



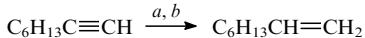
Гидроалюминирование оксабициклических алканов с помощью Bu^i_3AlH может быть осуществлено в присутствии $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (COD — циклооктадиенил) или его комбинаций с фосфинами;⁷³ при этом регио- и энантиоселективность реакции зависят главным образом от лигандного окружения центрального атома катализатора.

III. Каталитическое гидроалюминирование ацетиленов

Некатализируемое гидроалюминирование дизамещенных ацетиленов может быть осуществлено с помощью Bu^i_3AlH , Et_2AlH или Bu^i_3Al в достаточно мягких условиях, но с низкой селективностью, так как образующиеся в ходе реакции винилаланы способны вступать в дальнейшие превращения.²⁰ Гидролиз винилаланов приводит к 1,2-дизамещенным олефинам *Z*- или *E*-конфигурации в зависимости от природы исходного гидроалюминирующего реагента,⁷⁴ структуры ацетилена⁷⁵ или растворителя.⁷⁶

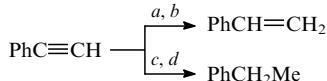


В присутствии комплексов переходных металлов гидроалюминирование ацетиленов в ряде случаев проходит с большей селективностью и более высокими выходами. Например, в результате реакции окт-1-ина с Bu^i_3AlH в присутствии стехиометрических количеств метилкупратра за 1.25 ч при 20°C и последующего гидролиза реакционной смеси получен окт-1-ен с количественным выходом.⁷⁷



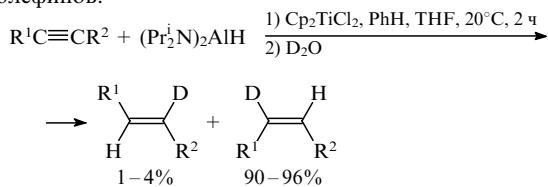
a) Bu_2^iAlH , MeMgBr , CuCl , LiCl , THF ; b) H_2O , 100%.

Гидроалюминирование монозамещенных алкинов дает, как правило, смесь алкенов и алканов за счет того, что реакции моно- и дигидроалюминирования тройной связи протекают одновременно. В присутствии солей Fe или Ni можно селективно провести либо моно-, либо дигидроалюминирование ацетиленов.²⁶



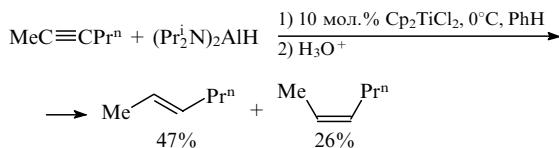
a) LiAlH_4 , FeCl_2 , $\sim 20^\circ\text{C}$, 24 ч; b) H_2O , 94%;
c) LiAlH_4 , NiCl_2 , $\sim 20^\circ\text{C}$, 24 ч; d) H_2O , 99%.

Гидроалюминирование моно- и дизамещенных ацетиленов с помощью LiAlH_4 в присутствии TiCl_4 или Cp_2TiCl_2 удалось осуществить с высокой селективностью. Так, при взаимодействии окт-4-ина или гекс-2-ина с гидридными комплексами алюминия (LiAlH_4 , NaAlH_4 , LiAlMe_3H , NaAlMe_3H , $\text{NaAl(OCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_2\text{H}_2$) в присутствии каталических количеств Cp_2TiCl_2 в ТГФ уже через 2 ч при 20°C образуются алкенилаланы, гидролиз которых приводит к *cis*-окт-4-ену и *cis*-гекс-2-ену с выходами $\sim 100\%$.⁷⁸ Для гидроалюминирования ацетиленов могут быть использованы аминоаланы.⁵³ При этом гидроалюминирование дизамещенных ацетиленов протекает с высокой селективностью и в более мягких условиях, чем терминальных. Так, реакция фенилметилацетиlena с $(\text{Pr}_2^i\text{N})_2\text{AlH}$ в присутствии 5 мол. % Cp_2TiCl_2 дает алкенилаланы с общим выходом $> 95\%$.⁵⁴ Взаимодействие аминоаланов с дизамещенными ацетиленами проходит преимущественно как *cis*-присоединение, что позволяет использовать этот метод для получения *Z*-олефинов.

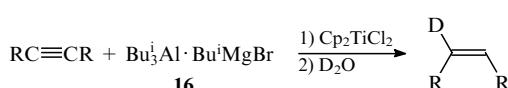


$\text{R}^1 = \text{Me}; \text{R}^2 = \text{Bu}^n, \text{n-C}_6\text{H}_{13}, \text{Ph}; \text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Ph}$.

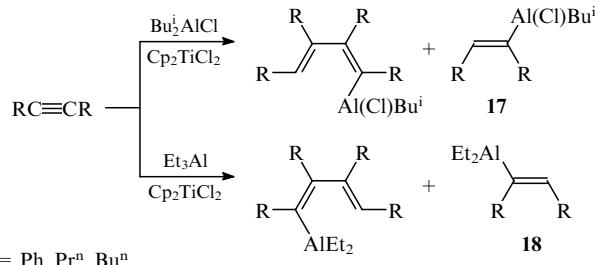
Состав реакционной смеси зависит от температуры, используемого растворителя и продолжительности реакции. Так, гидроалюминирование гекс-2-ина $(\text{Pr}_2^i\text{N})_2\text{AlH}$ при 0°C в бензole проходит с образованием смеси алкенилаланов с *транс*- и *cis*-расположением заместителей. После гидролиза получена смесь изомерных гекс-1-енов.⁵⁴



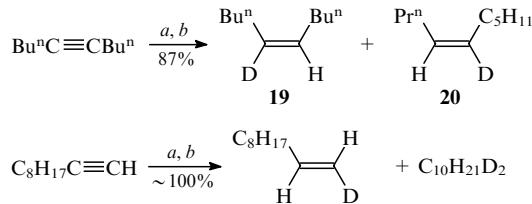
Для стереоселективного гидрометаллирования дизамещенных ацетиленов предложен алюминий-магниевый реагент **16** — $\text{Bu}_3^i\text{Al} \cdot \text{Bu}^i\text{MgBr}$,⁷⁹ не уступающий по эффективности 9-BBN. Метод перспективен для превращения дизамещенных ацетиленов в *Z*-олефины. Реакция с избыtkом реагента (3–10 экв.) в присутствии 2 мол. % Cp_2TiCl_2 протекает при 20°C за 20 мин. *Z*-Олефины образуются с выходами 95–98% и селективностью $\sim 98\text{--}100\%$.



Заслуживают внимания недавно разработанные реагенты — $\text{Bu}_2^i\text{AlCl} \cdot \text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ и $\text{Et}_3\text{Al} \cdot \text{Cp}_2\text{TiCl}_2$, — используемые для селективного гидроалюминирования дизамещенных ацетиленов в соответствующие непредельные АОС **17**, **18** со стереоселективностью, близкой к 100%.^{80–82} Гидролиз АОС **17**, **18** приводит к *Z*-олефинам. В зависимости от структуры исходных ацетиленов и условий проведения реакции наряду с алкенилаланами образуется от 5 до 30% алкадиенилаланов. Строение непредельных АОС **17**, **18** установлено спектральными методами.⁸³

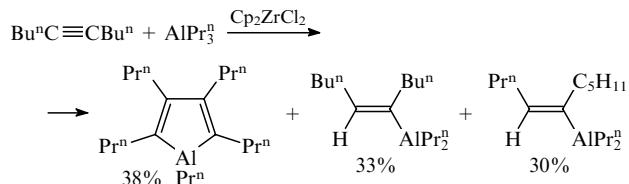


Гидроалюминирование дизамещенных ацетиленов с помощью Bu_3^iAl в присутствии катализитических количеств Cp_2ZrCl_2 идет с образованием изомерных алкенилаланов, которые после гидролиза дают олефины **19** и **20** в соотношении $\sim 1:1$.^{84,85} Терминальные ацетилены в аналогичных условиях дают смесь ($\sim 1:1$) моно- и 1,1-диалюминиевых соединений практически с количественным выходом.⁸⁴



a) Bu_3^iAl , Cp_2ZrCl_2 ; b) D_2O .

В отличие от гидроалюминирования системой $\text{Et}_3\text{Al} \cdot \text{Cp}_2\text{TiCl}_2$,⁸¹ реакция дизамещенных ацетиленов с Pr_3^nAl в присутствии Cp_2ZrCl_2 проходит менее селективно и дает смесь изомерных алкенилаланов (общий выход 63%) и алломациклогептадиена (38%).⁸⁴

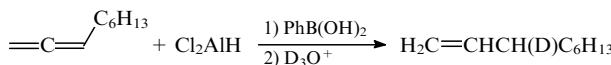


Следует отметить, что при замене титан- или цирконий-содержащих катализаторов на комплексы Fe или Ni осуществлять селективное гидроалюминирование терминальных ацетиленов с помощью триалкилаланов R_3Al ($\text{R} = \text{Et}, \text{Bu}^i, \text{EtCH}(\text{Me})\text{CH}_2$) не удается. В этом случае образовавшиеся алкенилаланы вступают в дальнейшие превращения, давая после гидролиза сложную смесь олефинов, 1,3-диенов и триалкилзамещенных бензолов.^{86,87}

Реакция гидроалюминирования моно- и дизамещенных ацетиленов нашла широкое применение в синтетической органической химии для получения практически важных тризамещенных олефинов,⁷⁶ замещенных 1,3-диенов,⁸⁸ алкил-1-ен-3-инов,⁸⁹ алкенилсиланов и алкенилсульфонов,^{90,91} 1-галоген-2-алкилциклогептанов,⁹² *Z*-олефинов⁹³ и др.

Гидроалюминирование алленов как термическое с помощью Bu_2^iAlH ,⁹⁴ так и гидроалюминирование LiAlH_4 в ТГФ в присутствии катализитических количеств комплексов Ti или Zr, таких как Cp_2TiCl_2 , TiCl_4 , TiCl_3 , ZrCl_4 , Cp_2ZrCl_2 , проходит неселективно.⁹⁵ Реакцию удается осуществить с

высокой региоселективностью с помощью NaCl_2 в присутствии катализитических количеств органоборанов.^{95, 96}



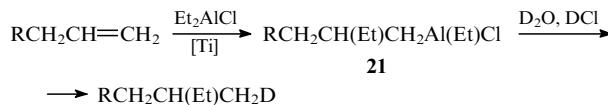
Таким образом, в большинстве случаев стереоселективное гидроалюминирование ацетиленов и алленов проходит в мягких условиях. Гидролиз полученных высших алкенил-аланов дает с высокими выходами *Z*-олефины.

IV. Карбоалюминирование олефинов, катализируемое комплексами титана и циркония

Катализитическое карбоалюминирование непредельных соединений позволяет синтезировать новые типы высших АОС. Известно,⁹⁷ что в отсутствие катализаторов карбоалюминирование терминальных олефинов протекает, как правило, в жестких условиях и сопровождается побочными процессами гидро- и дегидроалюминирования. В присутствии металло-комплексных катализаторов удается осуществить карбоалюминирование в более мягких условиях и с высокой селективностью.

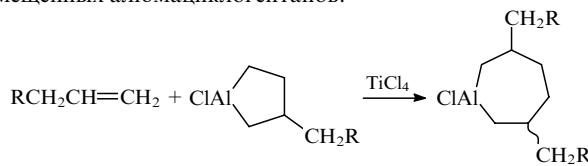
Первые примеры катализитического карбоалюминирования олефинов для получения высших диалкилгалогеналанов описаны в 1979 г.⁹⁸ В основу метода положена реакция последовательного внедрения этилена по связи Al—C под действием комплексов низковалентного Ti, приводящая к высшим АОС (диалкилалюминийхлоридам) с числом углеродных атомов от 4 до 30.

В работе⁹⁹ изучено взаимодействие терминальных олефинов с Et_2AlCl в присутствии 0.3–3 мол.% $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ или TiCl_4 и найдено, что Et_2AlCl уже при $\sim 20^\circ\text{C}$ с высокой региоселективностью карбоалюминирует олефины, давая соответствующие высшие диалкилалюминийхлориды **21** с высокими выходами.

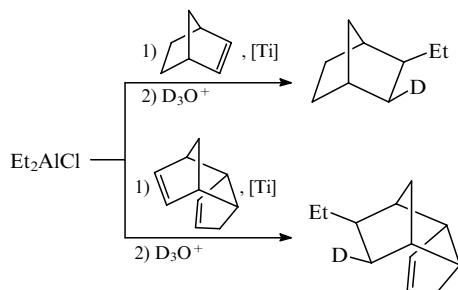


Реакция имеет общий характер и с успехом используется для синтеза АОС, а также для направленного синтеза природных соединений.^{99–101}

Карбоалюминирование терминалных олефинов 1-хлор-3-алкилалюминациклогептантами было использовано для получения других циклических АОС, например 1-хлор-3,6-дизамещенных алюминациклогептанов.¹⁰²

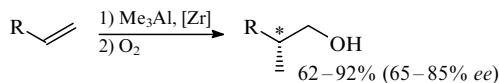


Диалкилгалогеналаны, такие как Et_2AlCl , Me_2AlCl , в присутствии катализитических количеств комплексов Ti^{IV}

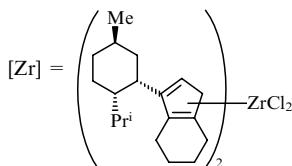


$(C_2P_2TiCl_2$, $Ti(acac)_2Cl_2$, $TiCl_4$) карбоалюминируют замещенные норборнены, образуя после гидролиза алкилированные норборнаны с высокой стереоселективностью.^{103, 104}

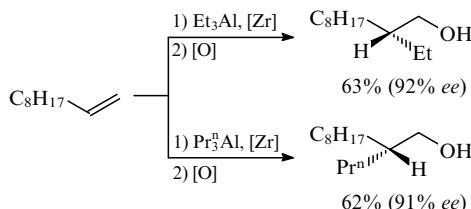
Карбоалюминирование терминальных олефинов с помощью Me_3Al в присутствии хиральных производных цирконоцена — бис(1-неоментилинденил)цирконийдихлорида, бис(1- neo-изо-ментил-4,5,6,7-тетрагидроинденил)цирконийдихлорида и др. — с последующим окислением аланов позволяет синтезировать оптически активные спирты с высокой энантиоселективностью.¹⁰⁵



R = C₆H₁₃, PrⁱCH₂, Ph, PhCH₂, HO(CH₂)₄, Et₂N(CH₂)₃;

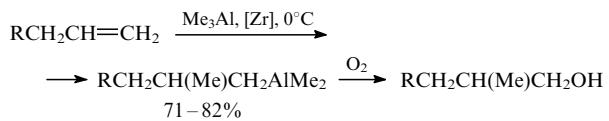


Направление реакции триалкилаланов с алкенами зависит от растворителя. В 1,1-дихлорэтане в присутствии катализитических количеств хиральных циркониевых катализаторов карбоалюминирование происходит с высокой энантиоселективностью.¹⁰⁶



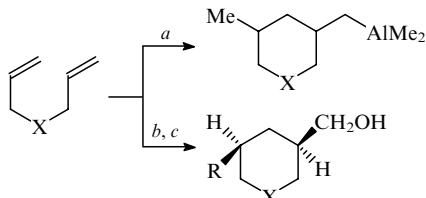
[Zr] — бис(1-неоментилинденил)цирконийдихлорид.

Карбоалюминирование терминалных олефинов Me_3Al проходит селективно при использовании двухкомпонентного катализатора — $\text{Cp}^*\text{ZrMe}_2 - \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) (толуол, 0°C , ~ 3 ч).¹⁰⁷



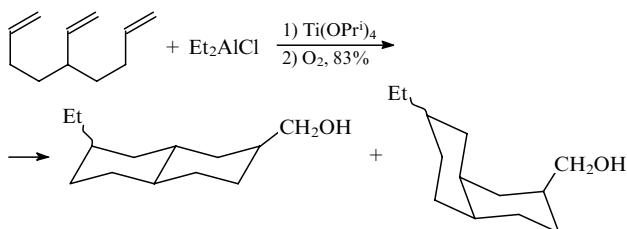
R = H₂C=C(Me)(CH₂)₂, Me(CH₂)₂.

В отличие от терминальных моноолефинов, гекса-1,5-диен, гепта-1,6-диен, окта-1,7-диен и их N-, O-, Si-содержащие производные, как правило, реагируют с триалкилаланами¹⁰⁷ или диалкилгалогеналанами¹⁰⁸ в присутствии Zr- или Ti-содержащих комплексных катализаторов с образованием циклоалкилметилаланов или их гетероциклических аналогов.

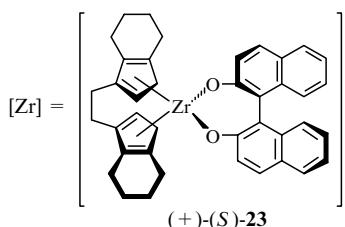
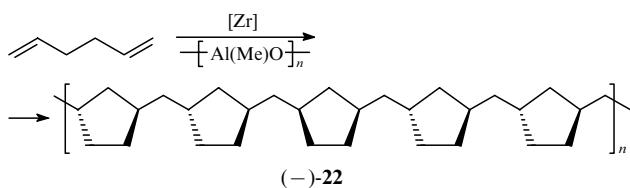


a) Me₃Al, Cp^{*}ZrMe₂, B(C₆F₅)₃, 0°C; Cp* = η⁵-C₅Me₅; X = (CH₂)_n, R₂Si, PhN, CHOSiR₃; 51–88%; b) R₂AlCl, Ti(OPrⁱ)₄; R = Et, Prⁿ Buⁱ; X = CH₂; c) [O].

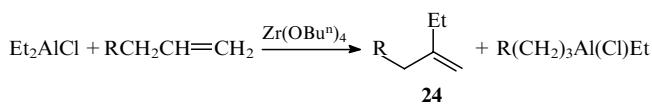
Негиши с соавт.¹⁰⁸ осуществляли каскадное карбоалюминирование 5-пропенилнона-1,8-диона с использованием $Ti(OPr^i)_4$ в качестве катализатора и Et_2AlCl .



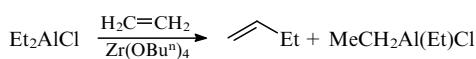
Каталитическое карбоалюминирование несопряженных диенов в присутствии комплексов $\text{Zr}, \text{Cp}_2\text{ZrX}_2$ или Cp^*ZrX_2 ($X = \text{Cl}, \text{Me}$; $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) и метилалюмоксана $[\text{Al}(\text{Me})\text{O}]_n$ использовано в диастерео- и энантиоселективной циклополимеризации гекса-1,5-диена. При этом диастереоселективность реакции зависит от исходного катализатора. При катализе Cp_2ZrMe_2 при -78°C образуется полимер *транс*-**22** с выходом 91%; а при катализе Cp^*ZrCl_2 при -25°C выход *транс*-**22** составляет 14%.¹⁰⁹ Циклополимеризация гекса-1,5-диена с участием хиального циркониевого катализатора (+)-(*S*)-**23** и метилалюмоксана приводит к хиальному полимеру (-)-**22** (*транс*-изомер 68%, $\alpha_D^{20} = -49.3^\circ$).^{110, 111}



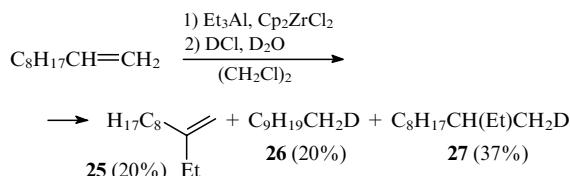
В присутствии $Zr(OBu)_4$ происходит алкилирование терминальных олефинов Et_2AlCl в положение 2; в одну стадию с высокой селективностью образуются алкены **24**.¹¹²



Реакция этилирования этилена с помощью Et_2AlCl в присутствии циркониевых катализаторов ($\text{Zr}(\text{OBu}^n)_4$, $\text{Zr}(\text{OR})_n\text{Cl}_{4-n}$) положена в основу синтеза бут-1-ена.¹¹³



При взаимодействии дец-1-ена с AlEt_3 в присутствии Cp_2ZrCl_2 наряду с 1,1-диалкилэтиленами **25** образуются продукты гидро- (**26**) и карбоалюминирования (**27**).¹⁰⁶



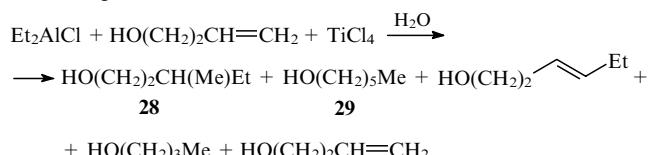
Реакция триалкилаланов с терминальными олефинами, в том числе функционально замещенными, в присутствии двух эквивалентов Cp_2TiCl_2 и триалкилалюминия в CH_2Cl_2 также приводит к 1,1-дизамещенным алканам. Как предполагают авторы работы¹¹⁴, при карбоалюминировании олефинов в

в этих условиях образуются триалкилаланы, содержащие углеводородные радикалы *изо*-строения, которые в ходе β -гидридного элиминирования под действием комплексов титана дают соответствующие алкены с достаточно высокими выходами (45–85%).

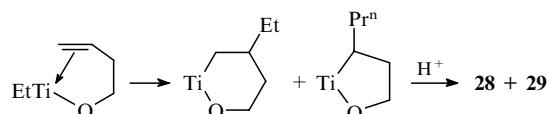


$R^1 = C_8H_{17}$, $MeCO_2(CH_2)_4$, $Br(CH_2)_4$, $NC(CH_2)_4$; $R^2 = Me$, Et , Bu^n .

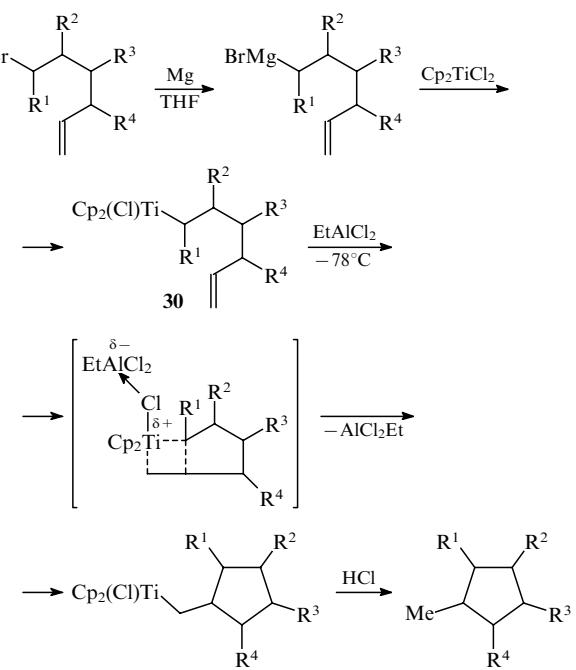
Гомоаллильные спирты реагируют с Et_2AlCl неселективно. Осуществить эту реакцию удается лишь в присутствии стехиометрических количеств Ti -содержащих соединений (Cp_2TiCl_2 , TiCl_4 , $\text{Ti}(\text{acac})_2\text{Cl}_2$).^{114–117} Карбометаллизирование приводит к двум региоизомерным продуктам **28** и **29** и сопровождается побочными реакциями гидрометаллизирования, гидрирования, изомеризации и β -гидридного эlimинирования.



Как считают авторы работ^{114–117}, при взаимодействии Et_2AlCl с соединениями титана образуются соответствующие этильные комплексы титана, которые затем карбометаллируют терминальные олефины. Их гидролиз приводит к изомерным спиртам **28** и **29**.



В развитие этих исследований реакция внутримолекулярного карбонатирования в присутствии EtAlCl_2 использована для селективного получения замещенных циклопентанов из 1-бромгекс-5-енов.^{118–120} Роль EtAlCl_2 заключается в активации промежуточного титанового комплекса **30**.



Таким образом, катализируемое комплексами переходных металлов карбоалюминирование олефинов с помощью

простейших алюминийорганических соединений позволяет с высокой регио- и стереоселективностью одновременно создавать связи C–C и Al–C. Дальнейшая трансформация полученных алюминийорганических соединений дает возможность получать спирты, альдегиды, кислоты и другие соединения.

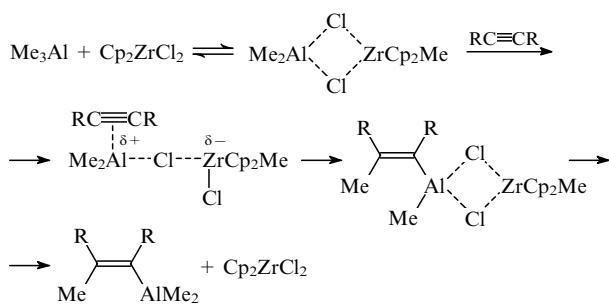
V. Карбоалюминирование ацетиленов, катализируемое комплексами переходных металлов

Одним из самых простых примеров карбоалюминирования ацетиленовых углеводородов с помощью АОС является реакция газообразного ацетиlena с триалкилаланами, приводящая в мягких условиях ($40\text{--}60^\circ\text{C}$) с высокой стереоселективностью к Z-алкенилдиалкилаланам.⁷⁴ Особенностью этой реакции, проводимой в отсутствие катализаторов, и превращениям алкенилаланов посвящена обширная литература (см., например,^{18–20, 121}). Каталитическое карбоалюминирование ацетиленов достаточно полно обобщено.^{17, 47, 122–125} В настоящем обзоре рассмотрено получение алкенилаланов с помощью каталитического карбоалюминирования ацетиленов триалкил- и галогеналкилаланами.

Карбоалюминирование моно- и дизамещенных ацетиленов можно осуществить в присутствии соединений переходных металлов на основе солей и комплексов Fe,⁸⁶ Mn, Ni, Ti,^{126–130} Zr,¹³¹ Cu^{132–134} при этом в качестве карбометаллирующих реагентов используют триалкилаланы (Et_3Al , Bu_3Al , $[\text{EtCH}(\text{Me})\text{CH}_2]_3\text{Al}$),⁸⁶ диалкилхлораланы (Me_2AlCl ,¹³⁵ Et_2AlCl ,¹³¹ $\text{Pr}_2^{\text{n}}\text{AlCl}$),¹³¹ аллил-, бензилаланы,¹³⁶ алюмокупратные реагенты.^{132–134} Эти реакции, как правило, неселективны и приводят к сложной смеси региоизомеров.

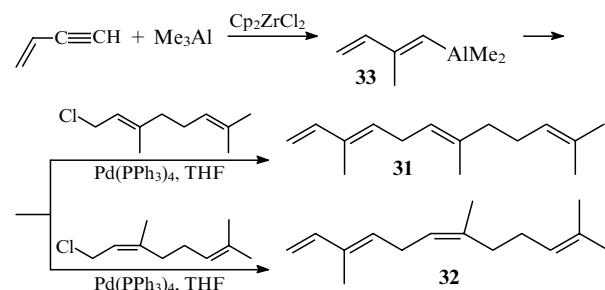
В настоящее время одним из наиболее эффективных реагентов для карбометаллирования ацетиленов следует считать предложенную Негиши с соавт.^{137–139} двухкомпонентную систему, состоящую из AlMe_3 и катализических количеств Cp_2ZrCl_2 . Позднее она была модифицирована добавлением H_2O .¹⁴⁰

Авторы работы¹⁴¹ вначале предположили, что катализируемое Cp_2ZrCl_2 карбоалюминирование ацетиленов включает стадию метилирования Cp_2ZrCl_2 триметилалюминием с образованием MeZrCp_2Cl и Me_2AlCl . Последующее карбонирование алкина приводит к соответствующим алкенилциркониевым производным, переметаллирование которых Me_2AlCl дает алкенилдиметилаланы. Одновременно регенерируется катализатор. Этот механизм базировался на том, что существует обратимая реакция переноса метильной группы или метильного радикала с атома Al на атом Zr, наблюдаемая методом ЯМР. Однако последующие исследования^{142, 143} показали, что реакция может включать прямое карбоалюминирование ацетиленов.



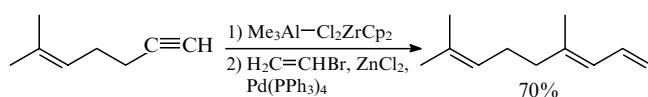
Карбоалюминированием алкинов получено большое количество практически значимых алюминийорганических и органических соединений. Например, в работе¹⁴⁴ предложен элегантный метод синтеза линейных тримеров изопрена **31** и **32** стерео- и региоспецифичным кросс-сочетанием геранил- и нерилхлоридов с алкадиенилалюминием **33**. Реагент **33** полу-

чен карбоалюминированием винилацетиlena триметилалюминием в присутствии катализитических количеств Cp_2ZrCl_2 .

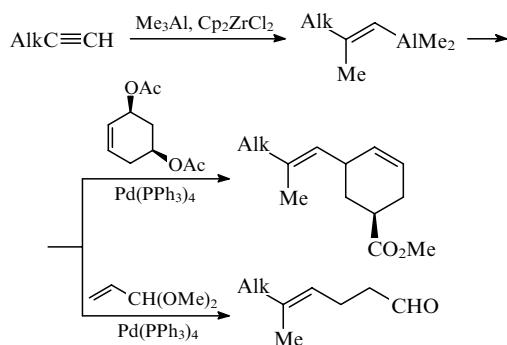


Метод катализитического карбоалюминирования терминалных ацетиленов AlMe_3 с последующей функционализацией образующихся алкенилаланов использован для синтеза природных изопреноидов, например гераниола,¹⁴⁵ моноцикличарнезола¹⁴⁶ и фарнезола.¹⁴⁷

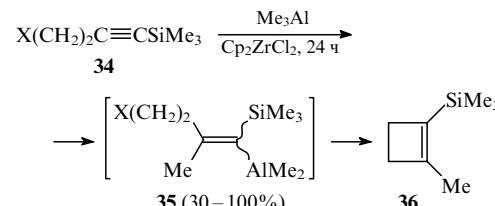
На основе алкенилаланов и катализических количеств фосфиновых комплексов Ni или Pd разработан эффективный метод синтеза полиеновых углеводородов различной структуры, в том числе содержащих сопряженные двойные связи.¹⁴⁸



Подобный подход использован в синтезе циклических и ациклических функционально замещенных непредельных соединений.^{149, 150}



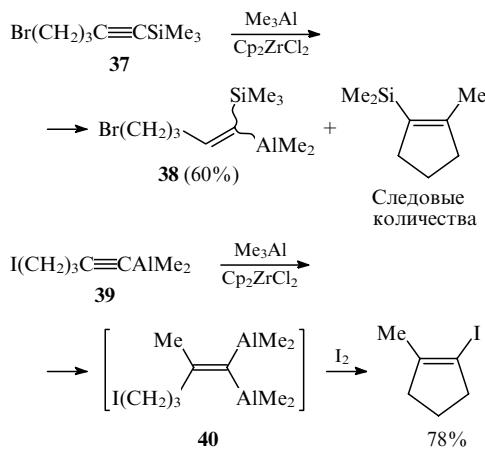
Способность алкенилаланов вступать в реакцию кросс-сочетания с органическими галогенидами положена в основу нового метода синтеза замещенных циклобутенов. Так, карбоалюминирование силицированных ацетиленов **34** триметилалюминием в мягких условиях дает алкенилаланы **35**, содержащие легко уходящую группу X. Внутримолекулярная циклизация интермедиатов **35** приводит к 1-метил-2-(триметилсилил)циклобутену (**36**).¹⁵¹



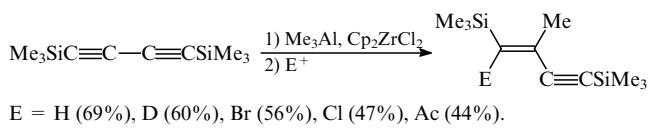
$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{OTs}$.

Карбометаллирование ω -галогензамещенных 1-триметилсилилалк-1-инов или енинов алкильными производными Al, Zn или Li с последующей внутримолекулярной циклизацией образовавшихся металлоорганических соединений позволяет получать замещенные циклоалкены с высокими

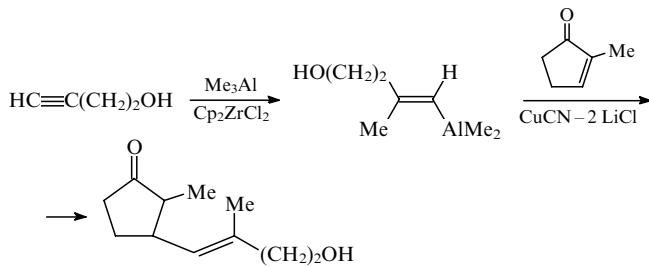
выходами.^{152–154} Наименее склонен к внутримолекулярной циклизации 2-(3-бромопропил)-1-триметилсилилакрилен (**37**); с выходом 60% образуется алкенилалан **38**. Иодзамещенный алкинилалан **39** вступает в реакцию карбоалюминирования, давая диалюминиевое производное **40**, которое после обработки I₂ образует иодзамещенный циклопентен.¹⁵⁵



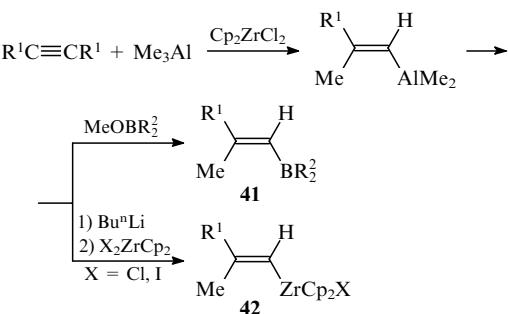
Катализируемое Cp₂ZrCl₂ карбоалюминирование моно- и дизамещенных ацетиленов или 1,3-диинов представляет собой эффективный регио- и стереоселективный путь синтеза тризамещенных олефинов, гомоаллильных спиртов, эфиров α,β -непредельных кислот, 1,4-дисилированных 1,3-енинов.^{156–159}



Алкенилаланы, полученные карбоалюминированием ацетиленов, исключительно полезные реагенты для введения алкиильных групп в β -положение циклических енонов. Такой подход использован, например, при получении ключевых соединений для синтеза простагландинов.^{160, 161}



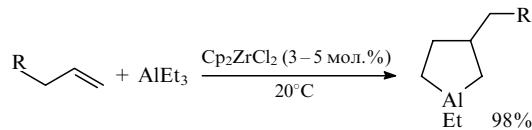
Переметаллирование алкенилаланов бор- или цирконийорганическими реагентами проходит в мягких условиях (25°C, 1 ч) и приводит к соответствующим алкенилбор- (**41**) или -цирконийорганическим (**42**) соединениям, которые могут быть использованы в синтезе терпеноидов.¹⁶²



В последние годы каталитическое карбоалюминирование ацетиленов нашло применение в синтезе природных и биологически активных соединений, например брассинолида,¹⁶³ милбемицина,^{164–166} зоапатенола,¹⁶⁷ фрагментов макбекина,¹⁶⁸ синтетических предшественников лофотоксина и пукалида,¹⁶⁹ мокупалида,¹⁷⁰ триховерола В,¹⁷¹ веррукамина¹⁷² и др.

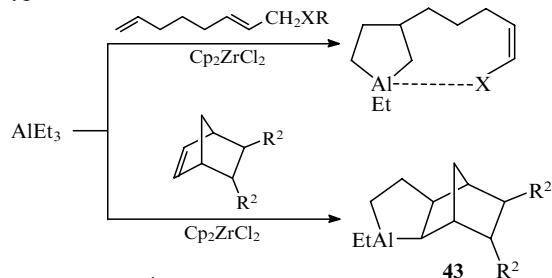
VI. Циклоалюминирование олефинов с участием цирконий- и титансодержащих катализаторов

К концу 80-х годов были разработаны методы синтеза преимущественно алкил-, циклоалкил-, алкенил- и винилаланов. Сведения о возможности препаративного синтеза стабильных трех- и пятичленных АОС в литературе практически отсутствовали. Первое сообщение о региоселективном синтезе ранее не описанных пятичленных АОС — алломацикло-пентанов (АЦП) — появилось лишь в 1989 г.¹⁷³

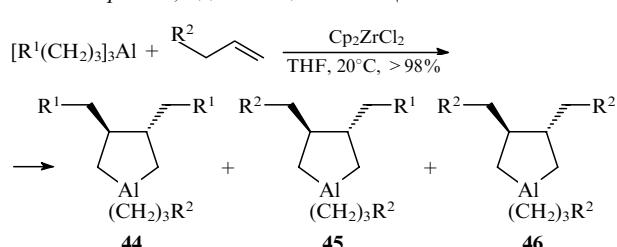


Впоследствии было показано, что реакция имеет общий характер и позволяет, исходя из AlEt₃ и терминалных олефинов, синтезировать в одну стадию пятичленные АОС практически с количественными выходами. Реакция получила название «катализическое циклоалюминирование непредельных соединений»^{174–177} или «циклическое карбоалюминирование».^{84, 178}

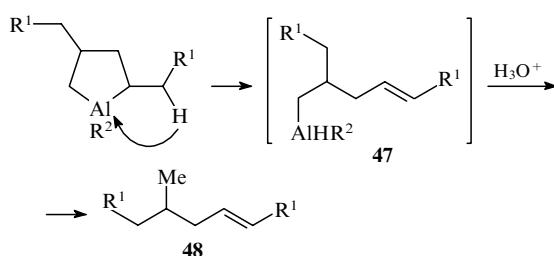
В реакцию циклоалюминирования с образованием соответствующих АЦП^{179, 180} вступают O-, N- и S-содержащие олефины, а также норборнены. При этом циклоалюминирование норборненов проходит строго избирательно с формированием пятичленных металлоциклов **43** экзо-конфигурации.¹⁷⁹



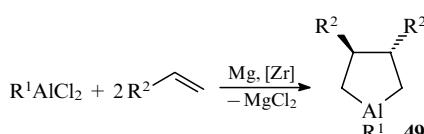
При замене AlEt₃ на высшие АОС образуются преимущественно *транс*-3,4-дизамещенные АЦП **44**–**46**.¹⁸¹



Наряду с ними получаются 2,4-диалкилзамещенные алломацикло-пентаны (5–12%), которые в результате внутримолекулярного β -гидридного переноса превращаются в E-алкенилаланы **47**, а после гидролиза — в E-олефины **48**.¹⁸¹



При замене высших триалкилаланов на дигалогеналаны циклоалюминирование терминальных олефинов проходит более селективно с образованием *транс*-3,4-диалкилзамещенных АЦП. В этих реакциях, в отличие от ранее разработанных методов,^{173, 179, 180} генерирование активного катализического интермедиата — Cp_2Zr — проводят восстановлением Cp_2ZrCl_2 в ТГФ с помощью Mg , активированного RAICl_2 . Этот подход позволяет получать из α -олефинов, дигалогеналанов и металлического магния (он является акцептором ионов галогена) в присутствии каталитических количеств Cp_2ZrCl_2 или ZrCl_4 соответствующие 1-алкил-, 1-алокси-, 1-диалкиламино-, 1-галоген-*транс*-3,4-диалкилзамещенные алюмацикlopентаны **49** с выходами 70–90%.^{182–184} Структура замещенных алюмацикlopентанов, положение заместителей и их конфигурация установлены спектральными методами.^{185, 186}

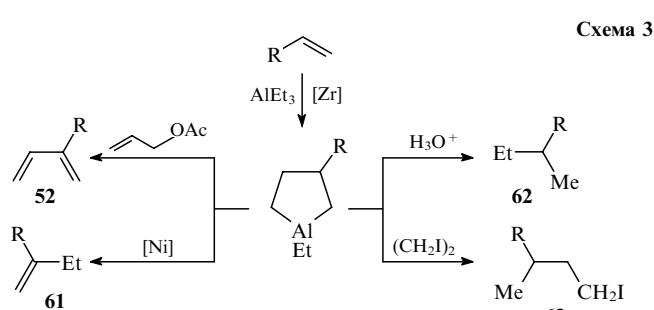
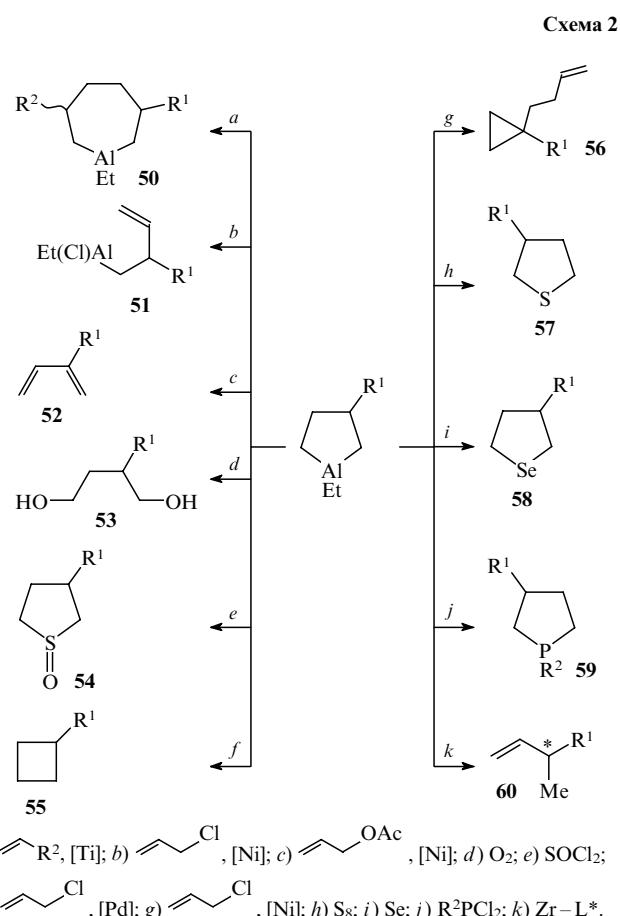


$\text{R}^1 = \text{Alk, RO, R}_2\text{N}; \text{R}^2 = \text{Alk(C}_3\text{—C}_{20}\text{)}; [\text{Zr}] = \text{Cp}_2\text{ZrCl}_2, \text{ZrCl}_4.$

Внедрение молекулы олефина в связь $\text{Al}—\text{C}$ 3-алкилзамещенных АЦП под действием комплексов Ti является эффективным способом получения 1-этил-3,6-диалкилзамещенных алюмациклогептанов **50**.¹⁰² Раскрытие связи $\text{Al}—\text{C}$ в АЦП в присутствии никелевых катализаторов приводит количественно к непредельным АОС **51**¹⁸⁷ или 2-алкилзамещенным 1,3-диенам **52** (схема 2).¹⁸⁸

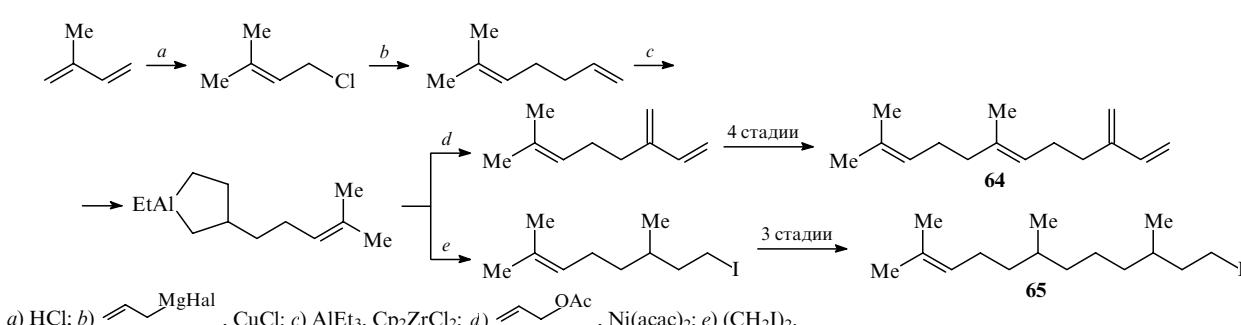
С помощью АЦП осуществлен синтез соединений различных классов (см. схему 2). Они являются активными сокатализаторами в реакциях сополимеризации, а также в осуществляемых в одном реакторе превращениях α -олефинов в 1,4-бутандиолы **53**,¹⁸⁹ тиолан-1-оксиды **54**,¹⁹⁰ циклобутаны **55**,^{191, 192} циклопропаны **56**,¹⁹³ тиофаны **57**, сelenофаны **58**,^{194, 195} фосфораны **59**,¹⁹⁶ α,ω -диены¹⁹⁷ и оптически активные углеводороды **60**.¹⁹⁸

С использованием АЦП в качестве интермедиатов разработаны препаративные методы, позволяющие получать из олефинов 2-алкилзамещенные 1,3-диены **52** (β -винилирование¹⁸⁸), 1,1-диалкилэтилены **61** (восстановительное β -винилирование^{187, 199}), разветвленные углеводороды **62** (восстановительное β -этилирование²⁰⁰), иодпроизводные **63** (восстановительное β -иодэтилирование²⁰¹) (схема 3).

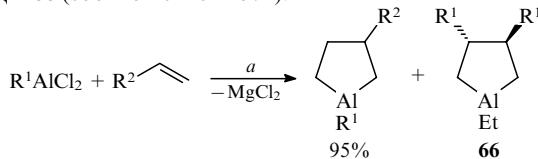


Использование АЦП открывает простой путь к синтезу линейных *E*-изопреноидов **64**, **65** с заданным числом фрагментов C_5 .²⁰² Алюмацикlopентаны могут быть использованы в синтезе биологически активных соединений, например феромонов соснового пилильщика,²⁰³ рыжего таракана,²⁰⁴ малого и булавоусого мучных хрущиков (схема 4).^{205, 206}

Предложенный в работах^{173, 179, 180} подход к синтезу 3-алкилзамещенных АЦП из α -олефинов и AlEt_3 недавно был модифицирован за счет применения более доступных и

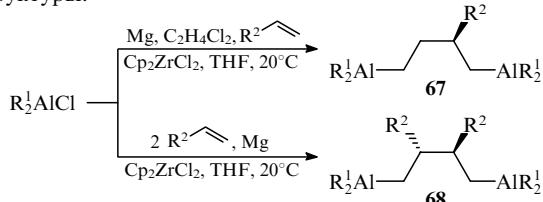


менее пирофорных реагентов. В основе нового метода также лежит генерирование *in situ* активной катализитической частицы Cp_2Zr из Cp_2ZrCl_2 . Одновременно в координационную сферу центрального атома катализатора вводят молекулы α -олефина и этилена, полученного *in situ* из дихлорэтана и металлического Mg.^{207,208} Основным продуктом реакции является 3-алкилзамещенный АЦП; в качестве минорного продукта образуется 1-этил-*транс*-3,4-диалкилзамещенный АЦП **66** (соотношение ~6:1).



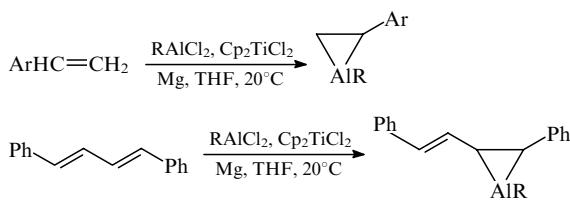
a) Cp_2ZrCl_2 , Mg, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, THF, 20°C.

При использовании R_2AlCl вместо RAICl_2 получаются замещенные 1,4-диалюминиобутаны **67** и **68** — новый класс ациклических АОС. Реакция достаточно подробно изучена на примере многочисленных α -олефинов и АОС различной структуры.²⁰⁹

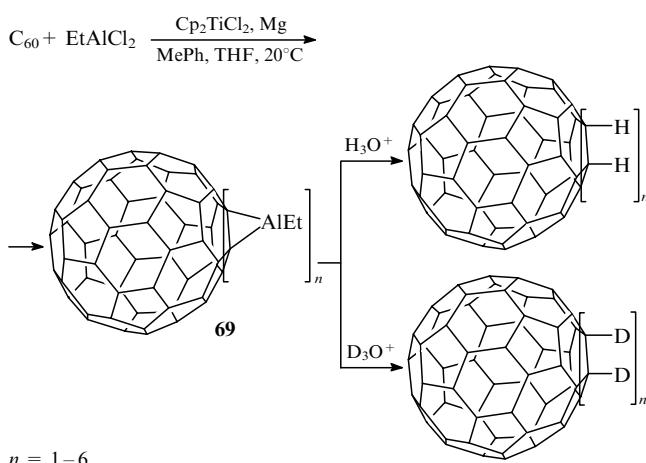


$\text{R}^1 = \text{OR}^3, \text{NR}_2^3, \text{R}^3\text{S}, \text{Alk}(\text{C}_3-\text{C}_{20})$.

В 1997 г. авторами настоящего обзора разработан способ получения ранее не описанного класса металлациков — аллюмациклоопланов. При циклоалюминировании этилалюминийдихлоридом в присутствии металлического магния в качестве акцептора ионов хлора и Cp_2TiCl_2 арилолефинов — стирола, *o*-, *n*-метилстирола и 1,4-дифенилбути-1,3-диена — получены аллюмациклоопланы с выходами 80%.²¹⁰

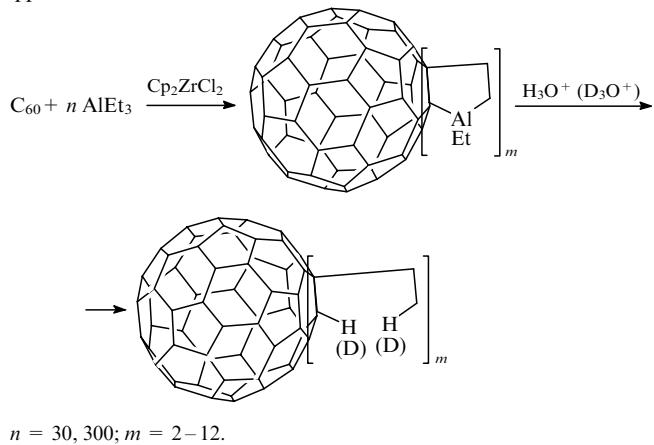


При обработке EtAlCl_2 в присутствии Cp_2TiCl_2 и Mg фуллерена C_{60} получены металлоорганические соединения **69**, содержащие аллюмациклооплановые фрагменты.^{207,211} Циклоалюминирование C_{60} идет, по-видимому, с участием титанациклооплановых интермедиатов $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2-\text{C}_{60})$.²¹²

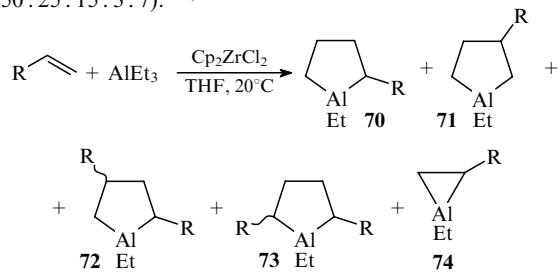


переметаллирование которых EtAlCl_2 приводит к фуллереновым аллюмациклоопланам **69**.

Недавно^{213,214} осуществлено катализируемое Cp_2ZrCl_2 циклоалюминирование фуллера C_{60} с помощью AlEt_3 ; при этом образовались металлоорганические производные C_{60} , содержащие аллюмациклооптановые фрагменты. В толуоле (~22°C, 36 ч) при соотношении $\text{C}_{60}:\text{AlEt}_3 = 1:30$ с общим выходом ~80% образуются металлоорганические производные фуллера, содержащие два аллюмациклооптановых фрагмента. При соотношении $\text{C}_{60}:\text{AlEt}_3 = 1:300$ в молекуле C_{60} удается ввести до 12 аллюмациклооптановых фрагментов.

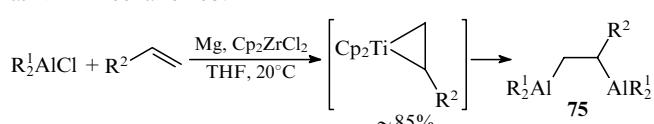


В отличие от алифатических алканов, циклоалюминирование терминальных арилзамещенных олефинов AlEt_3 в присутствии Cp_2ZrCl_2 проходит менее селективно: с общим выходом >90% образуется смесь моно- и дизамещенных арилаллюмациклооптанов, а также 2-арил-1-аллюмациклооплан (соотношение **70**:**71**:**72**:**73**:**74** ~ 50:25:15:3:7).^{207,215}



$\text{R} = \text{Ph}, 2\text{-MeC}_6\text{H}_4, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4$.

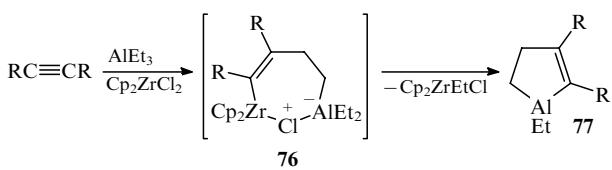
Реакцией R_2AlCl с арилолефинами с использованием в качестве катализатора Cp_2TiCl_2 осуществлен синтез 1,2-диалюминиоэтанов **75**.²¹⁵



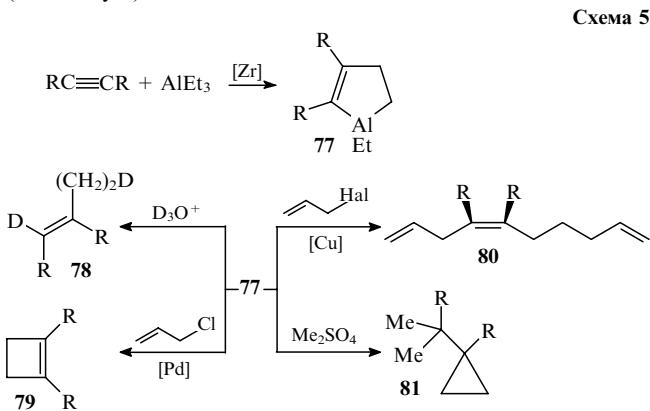
VII. Каталитическое циклоалюминирование ацетиленов

На основе насыщенных трех- и пятичленных циклических АОС в присутствии титан- и цирконийсодержащих металлокомплексных катализаторов разработаны простые методы синтеза непредельных циклических АОС. Так, циклоалюминированием дизамещенных ацетиленов триэтилалюминием в присутствии каталитических количеств Cp_2ZrCl_2 получены 2,3-диалкил(арил)замещенные аллюмациклоопент-2-ены **77**.^{216,217} В галогенсодержащих растворителях проходит реакция карбоалюминирования дизамещенных ацетиленов с образованием алициклических алкиниаланов.²¹⁸

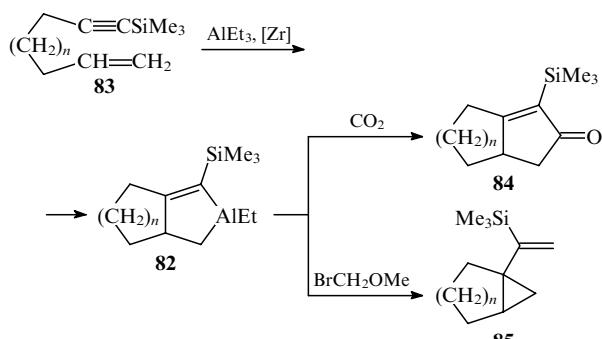
Природа растворителя играет решающую роль в формировании промежуточных титан- и цирконийсодержащих металлоциклов **76** — ключевых интермедиатов, ответственных за образование алюмациклогептенов **77**.^{84,218}



Структура алюмациклогептенов **77** установлена спектральными методами,²¹⁷ а также их превращениями. Так, дейтеролизом соединений **77** получены тризамещенные олефины **78** (схема 5).²¹⁷ Деалюминирование АОС **77** в присутствии катализитических количеств фосфиновых комплексов палладия приводит к 1,2-дизамещенным циклобутенам **79**.²¹⁹ Под действием избытка диметилсульфата соединения **77** легко трансформируются в 1,1-диалкилзамещенные циклопропаны **81**. Кросс-сочетание АОС **77** с аллилгалогенидами приводит к 4,5-дизамещенным 1,4(*Z*),9-декатриенам **80** (см. схему 4).²²⁰

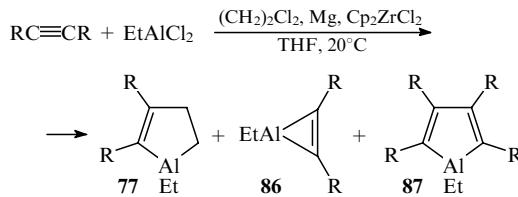


В 1998 г. Негиши с соавт.¹⁷⁸ осуществили синтез бициклических алюмациклогептенов **82** внутримолекулярным циклоалюминированием енинов **83** в присутствии катализитических количеств Cp_2ZrCl_2 . Последующей обработкой АОС **82** CO_2 или BrCH_2OMe синтезированы соответствующие циклопентеноны **84** и винилциклогептаны **85**.

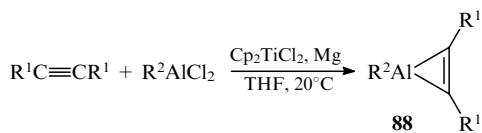


$n = 1, 2$.

Недавно^{221,222} предложен усовершенствованный метод синтеза 1-этил-2,3-диалкил(арил)алюмациклогептен-2-енов **77** из дизамещенных ацетиленов и этилена, генерируемого *in situ* из дихлорэтана и активированного металлического магния. В этой реакции в качестве побочных продуктов (5–30%) образуются соответствующие алюмациклогепепены **86** и алюмациклогептенадиены **87**.



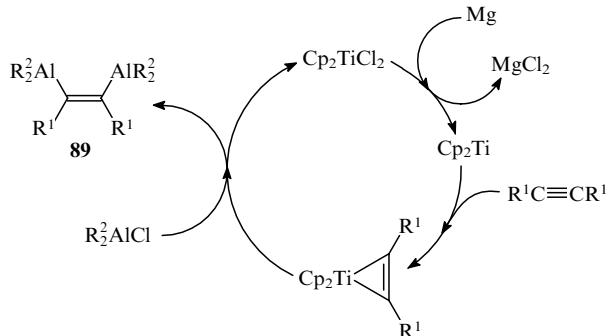
Одним из важных достижений в синтезе малых алюмациклов является синтез алюмациклогепепенов **88** циклоалюминированием 1,2-дизамещенных ацетиленов с помощью алкилдихлораланов²²³ в присутствии комплексов Ti. Вероятно, в условиях реакции генерируются титанациклопропеновые интермедиаты,^{224–235} переметаллирование которых дигалогеналанами приводит к соответствующим тризамещенным алюмациклогепепенам **88**.^{223,236–238}



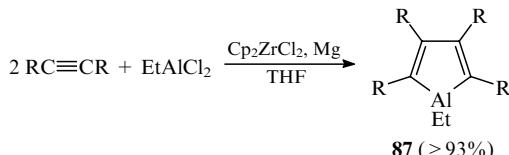
$R^1 = \text{Alk, Ph}; R^2 = \text{Alk, OR}^3, \text{NR}_2^1$.

В отличие от 1,2-дизамещенных ацетиленов терминальные ацетилены реагируют с RAlCl_2 в присутствии комплексов Ti менее селективно; наряду с алюмациклогепепенами **88** образуются алюмациклогептенадиены **87**.

Осуществлен синтез 1,2-диалюминиоэтиленов **89** взаимодействием 1,2-дизамещенных ацетиленов с R_2AlCl под действием катализитических количеств Cp_2TiCl_2 в присутствии акцептора ионов хлора — активированного Mg.²³⁹



С высокой селективностью получены 1-этил-2,3,4,5-тетраалкил-1-алюмациклогепта-2,4-диены **87** циклоалюминированием 1,2-диалкилзамещенных ацетиленов с помощью EtAlCl_2 в присутствии Cp_2ZrCl_2 (5 мол.%, $\sim 23^\circ\text{C}$, ТТФ).^{221,240} При этом содержание алюмациклогепепенов в реакционной смеси не превышает 5–7%.



$R = \text{Alk(C}_3\text{--C}_{10}\text{)}$.

VIII. Заключение

За последние 10–15 лет алюминийорганические соединения прочно вошли в практику синтетической органической и металлоорганической химии наряду с магнийорганическими реагентами.

Катализитические реакции гидро-, карбо- и циклоалюминирования олефинов, диенов и ацетиленов осуществляются в мягких условиях и позволяют получать АОС с высокой регио- и стереоселективностью. С участием АОС

получены важнейшие классы природных соединений — витаминов, антибиотиков, алкалоидов, стероидов, углеводов, простагландинов, изопреноидов, а также лекарственные препараты и др.

Мы уверены, что в будущем на базе алюминийорганических соединений будут получены новые сокатализаторы процессов олигомеризации и полимеризации, эффективные реагенты для регио- и стереоселективного восстановления и алкилирования непредельных соединений, а также будут разработаны нетрадиционные методы конструирования органических и металлоорганических соединений, созданы перспективные химические технологии.

Литература

1. K.Ziegler, H.G.Gellert, H.Lehmkuhl, W.Pfohl, K.Zosel. *Liebigs Ann. Chem.*, **629**, 1 (1960)
2. R.Polster. *Liebigs Ann. Chem.*, **654**, 20 (1962)
3. G.Hata, A.Miyake. *J. Org. Chem.*, **28**, 3237 (1963)
4. R.Rienacker, G.F.Göthel. *Angew. Chem.*, **79**, 862 (1967)
5. R.Schimpf, P.Heimbach. *Chem. Ber.*, **103**, 2122 (1970)
6. W.R.Kroll, B.E.Hudson Jr. *J. Organomet. Chem.*, **28**, 205 (1971)
7. K.Ziegler, H.Martin, F.Krupp. *Liebigs Ann. Chem.*, **629**, 14 (1960)
8. E.Marcus, D.L.MacPeek, S.W.Tinsley. *J. Org. Chem.*, **36**, 381 (1971)
9. Л. И. Захаркин, В. В. Гавриленко. *Докл. АН СССР*, **118**, 713 (1958)
10. Н.М.Аллатова, В.В.Гавриленко, Ю.М.Кесслер, О.Р.Осипов, Д.Н.Маслин. В кн. *Комплексы металлоорганических, гидридных и галоидных соединений*. (Под ред. Л. И. Захаркина). Наука, Москва, 1970
11. А.Ф.Жигач, Д.С.Стасиневич. В кн. *Реакции и методы исследования органических соединений. Т. 10*. Госхимиздат, Москва, 1961. 374 с.
12. А.Ф.Жигач. *Алюминийорганические соединения*. Изд-во иностр. лит., Москва, 1962. 320 с.
13. Н.Н.Корнеев. *Химия и технология алюминийорганических соединений*. Химия, Москва, 1979. 254 с.
14. Н.Н.Корнеев, Н.Н.Говоров, М.В.Томашевский. *Алюминийорганические соединения (свойства, способы получения, применение, методы аналитического контроля, основные правила обращения)*. НИИТЭХим, Москва, 1988. 48 с.
15. Ю.Б.Монаков, Г.А.Толстиков. *Катализическая полимеризация 1,3-диенов*. Наука, Москва, 1990. 211 с.
16. У.М.Джемилев, О.С.Вострикова, А.Г.Ибрагимов. *Успехи химии*, **55**, 191 (1986)
17. У.М.Джемилев, О.С.Вострикова, Г.А.Толстиков. *Успехи химии*, **59**, 1972 (1990)
18. Г.А.Толстиков, В.П.Юрьев. *Алюминийорганический синтез*. Наука, Москва, 1979. 290 с.
19. А.В.Кучин, Г.А.Толстиков. *Препартивный алюминийорганический синтез*. Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, 1997. 208 с.
20. J.R.Zietz, G.C.Robinson, K.L.Lindsay. In *Comprehensive Organometallic Chemistry. V. 7*. (Eds A.F.G.A.Stone, G.Wilkinson). Pergamon Press, Oxford. 1982. P. 384
21. F.Sato, S.Sato, M.Sato. *J. Organomet. Chem.*, **122**, C25 (1976)
22. F.Sato, S.Sato, M.Sato. *J. Organomet. Chem.*, **131**, C26 (1977)
23. K.Isagawa, K.Tatsumi, H.Kosugi, Y.Otsuji. *Chem. Lett.*, 1017 (1977)
24. F.Sato, S.Sato, H.Kodama, M.Sato. *J. Organomet. Chem.*, **142**, 71 (1977)
25. Пат. 53103426 Япония; РЖХим., 13 Н 90П (1978)
26. E.C.Ashby, J.J.Lin. *J. Org. Chem.*, **43**, 2567 (1978)
27. F.Sato. In *Fundamental Research in Homogeneous Catalysis*. (Eds Y.Ishii, M.Tsutsui). Plenum Press, New York, 1977. P. 81
28. J.-F.Le Marechal, M.Ephritikhine, G.Folcher. *J. Organomet. Chem.*, **309**, C1 (1986)
29. F.Sato, H.Ishikawa, Y.Takahashi, M.Miura, M.Sato. *Tetrahedron Lett.*, 3745 (1979)
30. О.С.Вострикова, Н.М.Шишлов, В.В.Саврасов. В кн. *Применение металлокомплексного катализа в органическом синтезе*. (Тез. докл.). Уфа, 1989. С. 5
31. F.Sato, Y.Tomuro, H.Ishikawa, M.Sato. *Chem. Lett.*, 99 (1980)
32. J.Tsuji, T.Mandai. *Chem. Lett.*, 975 (1977)
33. J.Tsuji, T.Yamakawa, T.Mandai. *Tetrahedron Lett.*, 565 (1978)
34. F.Sato, H.Kodama, M.Sato. *J. Organomet. Chem.*, **157**, C30 (1978)
35. F.Sato, K.Oguro, M.Sato. *Chem. Lett.*, 805 (1978)
36. F.Sato, H.Kodama, M.Sato. *Chem. Lett.*, 789 (1978)
37. F.Sato, H.Kodama, Y.Tomuro, M.Sato. *Chem. Lett.*, 623 (1979)
38. F.Sato, T.Oikawa, M.Sato. *Chem. Lett.*, 167 (1979)
39. F.Sato, Y.Mori, M.Sato. *Chem. Lett.*, 1337 (1978)
40. F.Sato, Y.Mori, M.Sato. *Chem. Lett.*, 833 (1978)
41. F.Sato, Y.Mori, M.Sato. *Tetrahedron Lett.*, 1405 (1979)
42. F.Sato, S.Haga, M.Sato. *Chem. Lett.*, 999 (1978)
43. S.Nagahara, T.Uchimoto, W.Yano, Y.Do. *J. Chem. Soc. Jpn., Chem. Ind. Chem.*, 2246 (1985)
44. Л.И.Захаркин, М.И.Винникова, В.В.Гавриленко. *Металлоорг. химия*, **1**, 101 (1988)
45. F.Asinger, B.Fell, F.Theissen. *Chem. Ber.*, **100**, 937 (1967)
46. B.Fell, S.Warwel, F.Asinger. *Chem. Ber.*, **103**, 855 (1970)
47. U.M.Dzhemilev, O.S.Vostrikova, G.A.Tolstikov. *J. Organomet. Chem.*, **304**, 17 (1986)
48. У.М.Джемилев, О.С.Вострикова, А.Г.Ибрагимов, Г.А.Толстиков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2134 (1980)
49. J.Schwartz. *Pure Appl. Chem.*, **52**, 733 (1980)
50. Г.А.Толстиков, У.М.Джемилев, О.С.Вострикова, А.Г.Толстиков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 669 (1982)
51. A.G.Ibragimov, Z.A.Yusupov, M.F.Akhmetov, I.V.Zagreb'nalaya, L.M.Khalilov, U.M.Dzhemilev. In *The IWFAC' 97 «Fullerenes and Atomic Clusters»*. (Abstracts of Reports). St. Petersburg, 1997. P. 121
52. Yu.V.Vasil'ev, R.F.Tuktarov, M.F.Chegodaeva, A.G.Ibragimov, L.M.Khalilov, U.M.Dzhemilev. In *The IWFAC' 97 «Fullerenes and Atomic Clusters»*. (Abstracts of Reports). St. Petersburg, 1997. P. 216
53. E.C.Ashby, S.A.Noding. *Tetrahedron Lett.*, 4579 (1977)
54. E.C.Ashby, S.A.Noding. *J. Organomet. Chem.*, **177**, 117 (1979)
55. E.C.Ashby, S.A.Noding. *J. Org. Chem.*, **44**, 4364 (1979)
56. G.Dozzi, S.Cucinella, A.Mazzei. *J. Organomet. Chem.*, **164**, 1 (1979)
57. K.Maruoka, H.Sano, K.Shinoda, S.Nakai, H.Yamamoto. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 6036 (1986)
58. K.Maruoka, H.Sano, K.Shinoda, H.Yamamoto. *Chem. Lett.*, 73 (1987)
59. K.Maruoka, K.Shinoda, H.Yamamoto. *Synth. Commun.*, **18**, 1029 (1988)
60. K.Maruoka, H.Yamamoto. *Tetrahedron*, **44**, 5001 (1988)
61. F.Asinger, B.Fell, R.Osberghaus. *Chem. Ber.*, **104**, 1332 (1971)
62. E.-i.Negishi, T.Yoshida. *Tetrahedron Lett.*, **21**, 1501 (1980)
63. P.C.Wailes, H.Weigold, A.P.Bell. *J. Organomet. Chem.*, **43**, C32 (1972)
64. P.C.Wailes, H.Weigold. *J. Organomet. Chem.*, **24**, 405 (1970)
65. А.Г.Ибрагимов, И.В.Загребельная, К.Г.Сатенов, Л.М.Халилов, У.М.Джемилев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 712 (1998)
66. У.М.Джемилев, О.С.Вострикова.А.Г.Ибрагимов, Г.А.Толстиков, Л.М.Зеленова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 476 (1981)
67. У.М.Джемилев, А.Г.Ибрагимов, О.С.Вострикова, Е.В.Васильева, Г.А.Толстиков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1089 (1987)
68. А.Г.Ибрагимов, Д.Л.Минскер, А.А.Берг, О.В.Шитикова, С.И.Ломакина, У.М.Джемилев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2791 (1992)
69. В.В.Гавриленко, Л.А.Чекулаева, Л.И.Захаркин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1171 (1984)
70. А.В.Кучин, Р.А.Нурушев, Л.И.Уманская, Г.А.Толстиков. *Журн. общ. химии*, **57**, 1334 (1987)
71. G.Giacomelli, L.Bertero, L.Lardicci. *Tetrahedron Lett.*, **22**, 883 (1981)
72. K.Fischer, K.Jonas, A.Mollbach, G.Wilke. *Z. Naturforsch. B, Anorg. Chem., Org. Chem.*, **39**, 1011 (1984)
73. M.Lantens, P.Chin, S.Ma, T.Rovis. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 532 (1995)
74. G.Zweifel, R.B.Steele. *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5085 (1967)
75. J.J.Eisch, R.Amtmann. *J. Org. Chem.*, **37**, 3410 (1972)
76. J.J.Eisch, G.A.Damasevitz. *J. Org. Chem.*, **41**, 2214 (1976)
77. D.Masure, P.Coutrot, J.F.Normant. *J. Organomet. Chem.*, **226**, C55 (1982)
78. E.C.Ashby, S.A.Noding. *J. Org. Chem.*, **45**, 1035 (1980)

79. О.С.Вострикова, А.Р.Гимаева. В кн. *Применение металло-комплексного катализа в органическом синтезе. (Тез. докл.). Уфа, 1989.* С. 44
80. У.М.Джемилев, А.Г.Ибрагимов, И.Р.Рамазанов, Р.М.Султанов, Л.М.Халилов, Р.Р.Муслухов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2751 (1996)
81. А.Г.Ibragimov, I.R.Ramazanov, L.M.Khalilov, R.M.Sultanov, U.M.Dzhemilev. *Mendeleev Commun.*, 231 (1996)
82. У.М.Джемилев, А.П.Золотарев, И.Р.Рамазанов, Р.Р.Муслухов, А.Г.Ибрагимов. В кн. *VI Всерос. конф. по металлоорганической химии. (Тез. докл.). Нижний Новгород, 1995.* С. 16
83. Р.Р.Муслухов, Л.М.Халилов, И.Р.Рамазанов, А.З.Шарипова, А.Г.Ибрагимов, У.М.Джемилев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2194 (1997)
84. E.-i.Negishi, D.Y.Kondakov, D.Choueiry, K.Kasai, T.Takahashi. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 9577 (1996)
85. H.Makabe, E.-i.Negishi. *Eur. J. Org. Chem.*, 969 (1999)
86. A.M.Caporusso, G.Giacomelli, L.Lardicci. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 3139 (1979)
87. G.Giacomelli, A.M.Caporusso, L.Lardicci. *J. Org. Chem.*, **44**, 231 (1979)
88. G.Zweifel, R.L.Miller. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 6678 (1970)
89. J.A.Miller, W.Leong, G.Zweifel. *J. Org. Chem.*, **53**, 1839 (1988)
90. G.Zweifel, W.Lewis. *J. Org. Chem.*, **43**, 2739 (1978)
91. J.J.Eisch, M.Behrooz, S.K.Dua. *J. Organomet. Chem.*, **285**, 121 (1985)
92. G.Zweifel, G.M.Clark, C.C.Whitney. *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 1305 (1971)
93. Н.И.Андреева, А.В.Кучин, Г.А.Толстиков. *Журн. общ. химии*, **55**, 1316 (1985)
94. M.Montury, J.Gore. *Tetrahedron Lett.*, **21**, 51 (1980)
95. S.Nagahara, K.Maruoka, H.Yamamoto. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 3783 (1993)
96. S.Nagahara, K.Maruoka, Y.Do, H.Yamamoto. *Chem. Lett.*, 1595 (1990)
97. J.N.Hay, P.G.Hooper, J.C.Robb. *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 2045 (1970)
98. А.с. 687076 СССР; *Бюл. изобрет.*, (35), 108 (1979)
99. У.М.Джемилев, А.Г.Ибрагимов, О.С.Вострикова, Г.А.Толстиков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 207 (1985)
100. У.М.Dzhemilev, O.S.Vostrikova. *J. Organomet. Chem.*, **285**, 43 (1985)
101. У.М.Джемилев, А.Г.Ибрагимов, О.С.Вострикова, Г.А.Толстиков, Л.М.Зеленова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 361 (1981)
102. У.М.Джемилев, А.Г.Ибрагимов, А.Б.Морозов, Г.А.Толстиков. В кн. *V Всесоюз. конф. по металлоорганической химии. (Тез. докл.). Рига, 1991.* С. 101
103. H.G.Richey, L.M.Moses, J.J.Hangeland. *Organometallics*, **2**, 1545 (1983)
104. У.М.Джемилев, А.Г.Ибрагимов, Д.Л.Минскер, Г.А.Толстиков. В кн. *V Всесоюз. конф. по металлоорганической химии. (Тез. докл.). Рига, 1991.* С. 100
105. D.Y.Kondakov, E.-i.Negishi. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 10771 (1995)
106. D.Y.Kondakov, E.-i.Negishi. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 1577 (1996)
107. K.H.Shaughnessy, R.M.Waymouth. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 5873 (1995)
108. E.-i.Negishi, M.D.Jensen, D.Y.Kondakov, S.Wang. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 8404 (1994)
109. L.Resconi, R.M.Waymouth. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 4953 (1990)
110. G.W.Coates, R.M.Waymouth. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 6270 (1991)
111. G.W.Coates, R.M.Waymouth. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 91 (1993)
112. У.М.Джемилев, О.С.Вострикова, Г.А.Толстиков, А.Г.Ибрагимов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2626 (1979)
113. У.М.Dzhemilev, A.P.Zolotarev, I.R.Ramazanov, A.G.Ibragimov. In *International Symposium on Recent Advances in Organometallic Chemistry in Organic Synthesis. (Pre-OMCOS-8). (Abstracts of Reports).* Davis, 1995. P. 26
114. J.J.Barber, C.Willis, G.M.Whitesides. *J. Org. Chem.*, **44**, 3603 (1979)
115. H.E.Tweedy, P.E.Hahn, L.C.Smedley, A.V.Youngblood, R.A.Coleman, D.W.Thompson. *J. Mol. Catal.*, **3**, 239 (1978)
116. A.V.Youngblood, S.A.Nichols, R.A.Coleman, D.W.Thompson. *J. Organomet. Chem.*, **146**, 221 (1978)
117. T.V.Harris, R.A.Coleman, R.B.Dickson, D.W.Thompson. *J. Organomet. Chem.*, **69**, C27 (1974)
118. P.Rigollier, J.R.Young, L.A.Fowley, J.R.Stille. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 9441 (1990)
119. J.R.Young, J.R.Stille. *Organometallics*, **9**, 3022 (1990)
120. J.R.Young, J.R.Stille. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 4936 (1992)
121. А.В.Кучин. Дис. д-ра хим. наук. ИХ БНЦ УрО АН СССР, Уфа, 1989
122. J.F.Normant, A.Alexakis. *Synthesis*, 841 (1981)
123. E.-i.Negishi. *Pure Appl. Chem.*, **53**, 2333 (1981)
124. E.-i.Negishi, T.Takahashi. *Aldrichim. Acta*, **18**, 31 (1985)
125. E.-i.Negishi. *Acc. Chem. Res.*, **20**, 65 (1987)
126. M.D.Schiavelli, J.J.Plunkett, D.W.Thompson. *J. Org. Chem.*, **46**, 807 (1981)
127. J.C.Ewing, G.S.Ferguson, D.W.Moore, F.W.Schultz, D.W.Thompson. *J. Org. Chem.*, **50**, 2124 (1985)
128. T.J.Zitzelberger, M.D.Schiavelli, D.W.Thompson. *J. Org. Chem.*, **48**, 4781 (1983)
129. F.W.Schultz, G.S.Ferguson, D.W.Thompson. *J. Org. Chem.*, **49**, 1736 (1984)
130. E.-i.Negishi, D.Y.Kondakov, D.E.Van Horn. *Organometallics*, **16**, 951 (1997)
131. T.Yoshida. *Chem. Lett.*, 293 (1982)
132. J.Hibino, S.Matsubara, Y.Morizawa, K.Oshima, H.Nozaki. *Tetrahedron Lett.*, 25, 2151 (1984)
133. S.Matsubara, J.-i.Hibino, Y.Morizawa, K.Oshima, H.Nozaki. *J. Organomet. Chem.*, **285**, 163 (1985)
134. S.Sharma, A.C.Oehlschlager. *Tetrahedron Lett.*, **27**, 6161 (1986)
135. B.B.Snider, M.Karras. *J. Organomet. Chem.*, **179**, C37 (1979)
136. J.A.Miller, E.-i.Negishi. *Tetrahedron Lett.*, **25**, 5863 (1984)
137. D.E.Van Horn, E.-i.Negishi. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 2252 (1978)
138. D.E.Van Horn, L.F.Valente, M.J.Idacavage, E.-i.Negishi. *J. Organomet. Chem.*, **156**, C20 (1978)
139. C.L.Rand, D.E.Van Horn, M.W.Moore, E.-i.Negishi. *J. Org. Chem.*, **46**, 4093 (1981)
140. P.Wipf, S.Lim. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **32**, 1068 (1993)
141. T.Yoshida, E.-i.Negishi. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 1276 (1981)
142. T.Yoshida, E.-i.Negishi. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 4985 (1981)
143. E.-i.Negishi, D.E.Van Horn, T.Yoshida. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 6639 (1985)
144. H.Matsushita, E.-i.Negishi. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 2882 (1981)
145. N.Okukado, E.-i.Negishi. *Tetrahedron Lett.*, 2357 (1978)
146. E.-i.Negishi, A.O.King, W.L.Klima. *J. Org. Chem.*, **45**, 2526 (1980)
147. E.-i.Negishi, L.Valente, M.Kobayashi. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 3298 (1980)
148. E.-i.Negishi, N.Okukado, A.O.King, D.E.Van Horn, B.J.Spiegel. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 2254 (1978)
149. S.Chatterjee, E.-i.Negishi. *J. Org. Chem.*, **50**, 3406 (1985)
150. H.Matsushita, E.-i.Negishi. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 160 (1982)
151. E.-i.Negishi, L.D.Boardman, J.M.Tour, H.Sawada, C.L.Rand. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 6344 (1983)
152. L.D.Boardman, V.Bagheri, H.Sawada, E.-i.Negishi. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6105 (1984)
153. E.-i.Negishi, L.D.Boardman, H.Sawada, V.Bagheri, A.T.Stoll, J.M.Tour, C.L.Rand. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 5383 (1988)
154. J.A.Miller, E.-i.Negishi. *Isr. J. Chem.*, **24**, 76 (1984)
155. E.-i.Negishi, H.Sawada, J.M.Tour, Y.Wei. *J. Org. Chem.*, **53**, 913 (1988)
156. T.Kusumoto, K.Nishide, T.Hiyama. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 1947 (1990)
157. E.-i.Negishi, F.Luo, C.L.Rand. *Tetrahedron Lett.*, **23**, 27 (1982)
158. M.Kobayashi, L.F.Valente, E.-i.Negishi. *Synthesis*, 1034 (1980)
159. T.Kusumoto, K.Nishide, T.Hiyama. *Chem. Lett.*, 1409 (1985)
160. R.E.Ireland, P.Wipf. *J. Org. Chem.*, **55**, 1425 (1990)
161. B.H.Lipshutz, S.H.Dimock. *J. Org. Chem.*, **56**, 5761 (1991)
162. E.-i.Negishi, L.D.Boardman. *Tetrahedron Lett.*, **23**, 3327 (1982)
163. S.Fung, J.B.Siddall. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 6580 (1980)
164. K.Mori, M.Sakakibara, K.Okada. *Tetrahedron*, **40**, 1767 (1984)
165. D.R.Williams, B.A.Berner, K.Nishitani, J.G.Phillips. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 4708 (1982)

166. P.J.Kocienski, S.D.A.Street, C.Yeates, S.F.Campbell. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 2189 (1987)
167. R.C.Cookson, N.J.Liverton. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1589 (1985)
168. R.Baker, W.J.Cummings, J.F.Hayes, A.Kumar. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1237 (1986)
169. I.Paterson, M.Gardner, B.J.Banks. *Tetrahedron*, **45**, 5283 (1989)
170. M.Kobayashi, E.-i.Negishi. *J. Org. Chem.*, **45**, 5223 (1980)
171. W.R.Roush, A.P.Spada. *Tetrahedron Lett.*, **24**, 3693 (1983)
172. W.R.Roush, T.A.Blizzard. *J. Org. Chem.*, **48**, 758 (1983)
173. У.М.Джемилев, А.Г.Ибрагимов, А.П.Золотарев, Р.Р.Муслуков, Г.А.Толстиков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 207 (1989)
174. О.С.Вострикова, А.Г.Ибрагимов, Р.М.Султанов, У.М.Джемилев. *Металлоорг. химия*, **5**, 782 (1992)
175. У.М.Dzhemilev, A.G.Ibragimov. *J. Organomet. Chem.*, **466**, 1 (1994)
176. У.М.Dzhemilev. *Tetrahedron*, **51**, 4333 (1995)
177. У.М.Джемилев, А.Г.Ибрагимов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 816 (1998)
178. E.-i.Negishi, J.-L.Montchamp, L.Anastasia, A.Elizarov, D.Choueiry. *Tetrahedron Lett.*, **39**, 2503 (1998)
179. У.М.Джемилев, А.Г.Ибрагимов, А.П.Золотарев, Р.Р.Муслуков, Г.А.Толстиков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2831 (1990)
180. У.М.Джемилев, А.Г.Ибрагимов, А.П.Золотарев, Л.М.Халилов, Р.Р.Муслуков. *Изв. АН. Сер. хим.*, 386 (1992)
181. У.М.Джемилев, А.Г.Ибрагимов, А.Б.Морозов, Л.М.Халилов, Р.Р.Муслуков, Г.А.Толстиков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1141 (1991)
182. У.М.Джемилев, А.Г.Ибрагимов, А.Б.Морозов, Р.Р.Муслуков, Г.А.Толстиков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1607 (1991)
183. У.М.Dzhemilev, A.G.Ibragimov, A.B.Morozov. *Mendeleev Commun.*, 26 (1992)
184. У.М.Джемилев, А.Г.Ибрагимов, А.Б.Морозов, Р.Р.Муслуков, Г.А.Толстиков. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1393 (1992)
185. Р.Р.Муслуков, Л.М.Халилов, А.П.Золотарев, А.Б.Морозов, А.Г.Ибрагимов, У.М.Джемилев, Г.А.Толстиков. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2110 (1992)
186. Р.Р.Муслуков, Л.М.Халилов, А.Г.Ибрагимов, А.П.Золотарев, У.М.Джемилев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2742 (1992)
187. У.М.Джемилев, А.Г.Ибрагимов, А.П.Золотарев, Р.Р.Муслуков. *Изв. АН. Сер. хим.*, 382 (1992)
188. А.Г.Ибрагимов, А.П.Золотарев, Р.Р.Муслуков, С.И.Ломакина, У.М.Джемилев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 118 (1995)
189. У.М.Джемилев, А.Г.Ибрагимов, А.П.Золотарев. В кн. *Применение металлокомплексного катализа в органическом синтезе*. (Тез. докл.). Уфа, 1989. С. 41
190. А.с. 1735294 СССР; *Бюл. изобрет.*, (19), 103 (1992)
191. У.М.Джемилев, А.Г.Ибрагимов, А.П.Золотарев, Р.Р.Муслуков, Г.А.Толстиков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2152 (1989)
192. У.М.Джемилев, А.Г.Ибрагимов, М.Н.Ажгалиев, А.П.Золотарев, Р.Р.Муслуков. *Изв. АН. Сер. хим.*, 273 (1994)
193. У.М.Джемилев, А.Г.Ибрагимов, А.П.Золотарев, Р.Р.Муслуков, Г.А.Толстиков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1190 (1990)
194. У.М.Джемилев, А.Г.Ибрагимов, М.Н.Ажгалиев, Р.Р.Муслуков. *Изв. АН. Сер. хим.*, 276 (1994)
195. У.М.Джемилев, А.Г.Ибрагимов, А.П.Золотарев, Г.А.Толстиков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1444 (1989)
196. А.с. 1747452 СССР; *Бюл. изобрет.*, (26) 79 (1992)
197. Пат. 2109718 РФ; *Бюл. изобрет.*, (12), 222 (1998)
198. У.М.Dzhemilev, A.P.Zolotarev, I.R.Ramazanov, A.G.Ibragimov. In *The International Symposium on Recent Advances in Organometallic Chemistry in Organic Synthesis. (Pre-OMCOS-8)*. (Abstracts of Reports). Davis, 1995. P. 24
199. У.М.Dzhemilev, A.G.Ibragimov, A.P.Zolotarev. *Mendeleev Commun.*, 28 (1992)
200. А.П.Золотарев. Дис. канд. хим. наук. Ин-т нефтехимии и катализа АН РБ, Уфа, 1994
201. У.М.Джемилев, А.П.Золотарев, И.Р.Рамазанов, Р.Р.Муслуков, А.Г.Ибрагимов. В кн. *VI Всерос. конф. по металлоорганической химии*. (Тез. докл.). Нижний Новгород, 1995. С. 14
202. У.М.Dzhemilev, A.P.Zolotarev, I.R.Ramazanov, A.G.Ibragimov. In *The XVIth International Conference on Isoprenoids. (Abstracts of Reports)*. Praha, 1995. P. 39
203. В.Н.Одиноков, Г.Ю.Ишмуратов, Р.Я.Харисов, У.М.Джемилев, А.Г.Ибрагимов. В кн. *IV Всесоюз. симп. по хеморецепции насекомых*. (Тез. докл.). Вильнюс, 1988. С. 39
204. У.М.Dzhemilev, V.N.Odinokov, A.P.Zolotarev, I.R.Ramazanov, A.G.Ibragimov. In *The International Symposium on Recent Advances in Organometallic Chemistry in Organic Synthesis. (Pre-OMCOS-8)*. (Abstracts of Reports). Davis, 1995. P. 25
205. В.Н.Одиноков, Г.Ю.Ишмуратов, А.Г.Ибрагимов, М.П.Яковleva, А.П.Золотарев, У.М.Джемилев, Г.А.Толстиков. *Химия природ. соединений*, 567 (1992)
206. В.Н.Одиноков, Г.Ю.Ишмуратов, Р.Я.Харисов, А.Г.Ибрагимов, Р.М.Султанов, У.М.Джемилев, Г.А.Толстиков. *Химия природ. соединений*, 272 (1989)
207. Л.О.Хафизова. Дис. канд. хим. наук. Ин-т нефтехимии и катализа АН РБ, Уфа, 1998
208. А.Г.Ибрагимов, Л.О.Хафизова, Л.Г.Яковleva, Е.В.Никитина, К.Г.Сатенов, Л.М.Халилов, У.М.Джемилев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 778 (1999)
209. У.М.Джемилев, А.Г.Ибрагимов, М.Н.Ажгалиев, Р.Р.Муслуков. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1561 (1995)
210. У.М.Dzhemilev, A.G.Ibragimov, L.O.Khafizova, S.V.Rusakov, L.M.Khalilov. *Mendeleev Commun.*, 198 (1997)
211. У.М.Dzhemilev, A.G.Ibragimov, L.O.Khafizova, L.M.Khalilov, Yu.V.Tomilov, O.M.Nefedov. In *The IWFAC' 99 «Fullerenes and Atomic Clusters»*. (Abstracts of Reports). St. Petersburg, 1999. P. 31
212. A.V.Usatov, V.V.Bulgakov, K.A.Lyssenko, M.Yu.Antipin, V.B.Shur, Yu.N.Novikov. In *The IWFAC' 99 «Fullerenes and Atomic Clusters»*. (Abstracts of Reports). St. Petersburg, 1999. P. 284
213. У.М.Dzhemilev, A.G.Ibragimov, Z.A.Yusupov, M.F.Akhmetov, L.M.Khalilov, R.V.Kunakova. In *The IWFAC' 97 «Fullerenes and Atomic Clusters»*. (Abstracts of Reports). St. Petersburg, 1997.
214. У.М.Джемилев, А.Г.Ибрагимов, Л.О.Хафизова, Л.М.Халилов, Ю.В.Васильев, Р.Ф.Туктаров, Ю.В.Томилов, О.М.Нефедов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 572 (1999)
215. А.Г.Ибрагимов, Л.О.Хафизова, К.Г.Сатенов, Л.М.Халилов, Л.Г.Яковleva, С.В.Русаков, У.М.Джемилев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1594 (1999)
216. В кн. *Важнейшие результаты в области естественных и общественных наук за 1990 год*. (Отчет АН СССР). Москва, 1991. С. 44
217. У.М.Dzhemilev, A.G.Ibragimov, A.P.Zolotarev. *Mendeleev Commun.*, 135 (1992)
218. E.-i.Negishi, D.Y.Kondakov. *Chem. Soc. Rev.*, **26**, 417 (1996)
219. У.М.Dzhemilev, A.P.Zolotarev, I.R.Ramazanov, R.R.Muslukhov, A.G.Ibragimov. In *The International Symposium on Recent Advances in Organometallic Chemistry in Organic Synthesis. (Pre-OMCOS-8)*. (Abstracts of Reports). Davis, 1995. P. 23
220. У.М.Джемилев, И.Р.Рамазанов, А.П.Золотарев, Р.Р.Муслуков, А.Г.Ибрагимов. В кн. *VI Всерос. конф. по металлоорганической химии*. (Тез. докл.). Нижний Новгород, 1995. С. 15
221. И.Р.Рамазанов. Дис. канд. хим. наук. Ин-т нефтехимии и катализа АН РБ, Уфа, 1998
222. А.Г.Ибрагимов, И.Р.Рамазанов, М.П.Лукьянова, Л.М.Халилов, У.М.Джемилев. В кн. *VII Всерос. конф. по металлоорганической химии*. (Тез. докл.). Москва, 1999. С. 33
223. У.М.Джемилев, А.Г.Ибрагимов, И.Р.Рамазанов, Л.М.Халилов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2269 (1997)
224. V.B.Shur, S.Z.Bernadyuk, V.V.Burlakov, V.G.Andrianov, A.I.Yanovsky, Yu.T.Struchkov, M.E.Vol'pin. *J. Organomet. Chem.*, **243**, 157 (1983)
225. В.Б.Шур, В.В.Бурлаков, А.И.Яновский, Ю.Т.Стручков, М.Е.Вольпин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1212 (1983)
226. В.Б.Шур, В.В.Бурлаков, М.Е.Вольпин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1929 (1983)
227. V.B.Shur, V.V.Burlakov, A.I.Yanovsky, P.V.Petrovsky, Yu.T.Struchkov, M.E.Vol'pin. *J. Organomet. Chem.*, **297**, 51 (1985)
228. В.Б.Шур, В.В.Бурлаков, А.И.Яновский, Ю.Т.Стручков, М.Е.Вольпин. *Металлоорг. химия*, **1**, 475 (1988)

229. V.B.Shur, V.V.Burlakov, M.E.Vol'pin. *J. Organomet. Chem.*, **347**, 77 (1988)
230. В.В.Бурлаков, У.Розенталь, П.В.Петровский, В.Б.Шур, М.Е.Вольпин. *Металлоорг. химия*, **1**, 953 (1988)
231. В.В.Бурлаков, У.Розенталь, А.И.Яновский, Ю.Т.Стручков, О.Г.Эллерт, В.Б.Шур, М.Е.Вольпин. *Металлоорг. химия*, **2**, 1193 (1989)
232. U.Rosenthal, G.Oehme, V.V.Burlakov, P.V.Petrovskii, V.B.Shur, M.E.Vol'pin. *J. Organomet. Chem.*, **391**, 119 (1990)
233. U.Rosenthal, H.Görls, V.V.Burlakov, V.B.Shur, M.E.Vol'pin. *J. Organomet. Chem.*, **426**, C53 (1992)
234. В.В.Бурлаков, У.Розенталь, Ф.М.Долгушин, А.И.Яновский, Ю.Т.Стручков, О.Г.Эллерт, В.Б.Шур, М.Е.Вольпин. *Металлоорг. химия*, **5**, 1213 (1992)
235. V.V.Burlakov, A.V.Polyakov, A.I.Yanovsky, Yu.T.Struchkov, V.B.Shur, M.E.Vol'pin, U.Rosenthal, H.Görls. *J. Organomet. Chem.*, **476**, 197 (1994)
236. У.М.Джемилев, А.Г.Ибрагимов, Л.О.Хафизова, И.Р.Рамазанов, И.В.Загребельная, Л.Г.Яковлева, К.Г.Сатенов. В кн. *XVI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Т. 1. (Тез. докл.)*. Москва, 1998. С. 81
237. Л.М.Халилов, Л.В.Парфенова, С.В.Русаков, А.З.Шарипова, И.Р.Рамазанов, А.Г.Ибрагимов, У.М.Джемилев. В кн. *XVI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Т. 1. (Тез. докл.)*. Москва, 1998. С. 318
238. U.M.Dzhemilev, A.G.Ibragimov, I.R.Ramazanov, L.M.Khalilov, R.V.Kunakova. In *The XIth International Symposium on Homogeneous Catalysis. (Abstracts of Reports)*. London, 1998. P. 85
239. U.M.Dzhemilev, A.G.Ibragimov, L.G.Dudoladova, R.V.Kunakova, L.M.Khalilov. In *The IXth International Symposium on Organometallic Chemistry (IUPAC). (Abstracts of Reports)*. Göttingen, 1997. Р. 76
240. А.Г.Ибрагимов, И.Р.Рамазанов, М.П.Лукьянова, У.М.Джемилев. В кн. *VII Всерос. конф. по металлоорганической химии. (Тез. докл.)*. Москва, 1999. С. 34

METAL COMPLEX CATALYSIS IN THE SYNTHESIS OF ORGANOALUMINIUM COMPOUNDS

U.M. Dzhemilev, A.G. Ibragimov

*Institute of Petrochemistry and Catalysis, Academy of Sciences of Republic Bashkortostan
141, Prosp. Oktyabrya, 450075 Ufa, Russian Federation, Fax +7(347)231–2750*

The review summarises and systematises the published data on the synthesis of organoaluminium compounds in the presence of metal complex catalysts. Reactions of hydro-, carbo- and cycloalumination of olefins, conjugated dienes and acetylenes catalysed by Ti and Zr complexes are described in detail. The use of organoaluminium reagents and novel reactions involving them in organic synthesis is considered. Bibliography — 240 references.

Received 11th March 1999