

УДК 542.97:547.386:547.314:547.315.2

Посвящается юбилею академика РАН Ирины Петровны Белецкой

АКТИВИРУЮЩИЙ ЭФФЕКТ AlCl_3 В РЕАКЦИИ ГОМО-СОЧЕТАНИЯ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СИСТЕМЫ РЕАГЕНТОВ $\text{Mg}-\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2$

© 2023 г. И. Р. Рамазанов^{1,*}, Ф. Т. Садыкова¹, Т. П. Зосим¹,
К. С. Фролова¹, член-корреспондент РАН У. М. Джемилев²

Поступило 09.12.2022 г.

После доработки 30.03.2023 г.

Принято к публикации 07.04.2023 г.

Впервые обнаружен активирующий эффект AlCl_3 в количестве 10 мол. % в реакции гомо-сочетания алкил-, фенил- и силилзамещенных ацетиленов с системой реагентов $\text{Mg}-\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2$. На уникальный характер данной активации указывает то, что в присутствии 10 мол. % таких кислот Льюиса, как $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, Me_3SiCl , InCl_3 и SnCl_4 , реакция с 5-децином не проходит и за 5 ч, в то время как в присутствии AlCl_3 происходит селективное образование продуктов гомо-сочетания с высоким выходом в течение 10 мин при комнатной температуре.

Ключевые слова: алкины, гомо-сочетание, циклометаллирование, цирконациклопентадиены, цирконоцен

DOI: 10.31857/S2686953522600878, **EDN:** HGOXOC

Реакции, в которых формируются новые углерод-углеродные связи, являются ключевыми стадиями в построении сложных биоактивных молекул, лекарств и агрохимикатов. Они также жизненно важны при разработке новых поколений органических материалов с необычными электронными, оптическими или механическими свойствами. За последние 50 лет наиболее важные методологии построения углерод-углеродной связи базировались на использовании переходных металлов. Не случайно практически все металлоорганические системы, используемые в реакциях кросс-сочетания с участием металло- или элементоорганических соединений, карбо-металлирования и гомо-сочетания ненасыщенных соединений, получили именны названия или ассоциированы с именными реакциями. Один из наиболее эффективных методов создания углерод-углеродной связи в металлоорганической химии связан с использованием цирконий- и титансодержащих реагентов в реакции го-

мо-сочетания ацетиленовых, олефиновых и алленовых соединений. Принято считать, что эти превращения происходят через промежуточное образование низковалентных комплексов циркония и титана, которые образуются при взаимодействии цирконий- и титансодержащих соединений, таких как Cr_2ZrCl_2 , Cr_2TiCl_2 и $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$, с металлами группы IA и IIA, а также с алкилпроизводными Li, Mg, Al и Zn. На основе цирконоцендихлорида были разработаны реагенты Негиши (Cr_2ZrBu_2) [1, 2], Такахаши (Cr_2ZrEt_2) [3] и Розенталя ($\text{Cr}_2\text{Zr}(\text{py})\text{TMSC}\equiv\text{CTMS}$) [4–6]. Алкоксиды титана были использованы для разработки реагента Сато ($(\eta_2\text{-пропен})\text{Ti}(\text{OPr}^i)_2$) [7] и реакции Кулинковича [8]. Из достижений отечественных исследователей в этой области следует особо выделить реакцию Джемилева [9, 10], заключающуюся в синтезе новых классов трех-, пяти- и макроциклических металакарбоциклов на основе соединений Mg, Zn, Al, Ga, In и В. Эти исследования позволили сформировать эффективную стратегию получения практически важных классов металла- и карбоциклов, в том числе N-, O-, S-, P-содержащих. Были разработаны принципиально новые подходы к синтезу высших Z,Z-диеновых кислот, лембехинов и феромонов [11, 12]. Основой одной из ключевых реакций является синтез алюминачиклов в результате взаимодей-

¹Институт нефтехимии и катализа УФИЦ, Российская академия наук, 450075 Уфа, Россия

²Институт органической химии им. Зелинского Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

*E-mail: ilfir.ramazanov@gmail.com

ствия ненасыщенных углеводородов (олефинов, ацетиленов, алленов) с EtAlCl_2 и Mg в присутствии каталитических количеств Cr_2ZrCl_2 или Cr_2TiCl_2 в ТГФ или диэтиловом эфире. Предполагаемый каталитический цикл включает стадии восстановления циркония или титана в составе металлоцендихлорида до двухвалентного состояния с помощью магния, координации металлоцена с молекулами ненасыщенных углеводородов, формирования металлациклического интермедиа, последующее переметаллирование которого с помощью EtAlCl_2 или AlCl_3 приводит к образованию трех- или пятичленных алюминачиклов и регенерации металлоцендихлорида. В случае реакции дизамещенных ацетиленов с системой реагентов $\text{EtAlCl}_2\text{—Mg—}[\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2]$ или $\text{EtAlCl}_2\text{—Mg—}[\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2]$ селективно получались замещенные алюминачиклопентадиены [13, 14]. Развивая концепцию каталитической замены атомов переходных металлов в металлакарбоциклах на атомы непереходных металлов, а также учитывая концепцию Негиши Е.-и. “два лучше, чем один” [15] о принципе активации электрофилов через образование димерных ассоциатов, мы выдвинули идею о возможности использования галогенидов алюминия в качестве активаторов процессов карбо- и циклоциркониования, а также карбо- и циклотитанирования.

В данной работе изучено влияние AlCl_3 и ряда других кислот Льюиса на реакцию гомо-сочетания дизамещенных ацетиленов с помощью системы реагентов $\text{Mg—Cr}_2\text{ZrCl}_2$.

Нами впервые установлено, что реакция 5-децина с одним эквивалентом Cr_2ZrCl_2 и одним эквивалентом Mg в растворе ТГФ в присутствии 10 мол. % AlCl_3 при комнатной температуре проходит с полной конверсией алкина с образованием после гидролиза реакционной смеси продукта гомо-сочетания с количественным выходом менее чем за 10 мин (табл. 1, опыт 1). В то же время в отсутствие AlCl_3 при прочих равных условиях мы не наблюдали конверсию исходного 5-децина при комнатной температуре даже через сутки (табл. 1, опыт 2). Использование в реакции 10 мол. % таких кислот Льюиса, как $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, Me_3SiCl , InCl_3 и SnCl_4 вместо AlCl_3 не приводило к какой-либо конверсии исходного 5-децина через 5 ч после загрузки вышеуказанных реагентов (табл. 1, опыты 3–6). Однако при использовании одного эквивалента Me_3SiCl вместо AlCl_3 выход продукта гомо-сочетания через 1 ч составил 22%, а через 5 ч — 42%, по данным газовой хроматографии (табл. 1, опыты 7, 8). Внесение добавки йода, традиционно используемого для активации магния, также не способствовало прохождению реакции (табл. 1, опыт 9). Добавление 10 мол. % TiCl_4 вместо AlCl_3 приводило к полной конверсии 5-де-

цина через 5 ч с получением после гидролиза трудноразделимой смеси углеводородов, образующихся, по-видимому, при изомеризации продукта гомо-сочетания 5-децина (табл. 1, опыт 10). Наилучшие результаты получены при использовании ТГФ в качестве растворителя. В среде диэтилового эфира выход продукта гомо-сочетания составил 41% через 5 ч (табл. 1, опыт 11). В среде гексана реакция не проходит (табл. 1, опыт 12). Установлено, что повышение температуры реакции значительно увеличивает скорость реакции и без использования добавок кислот Льюиса (табл. 1, опыт 13). Так, реакция 5-децина с одним эквивалентом Cr_2ZrCl_2 и одним эквивалентом Mg в растворе ТГФ при температуре 50°C приводила к образованию продукта гомо-сочетания **1a** с выходом 92% за 2 ч.

Таким образом, нами продемонстрирована ключительная роль AlCl_3 в активации реакции гомо-сочетания 5-децина с системой реагентов $\text{Mg—Cr}_2\text{ZrCl}_2$. Несмотря на то что метод получения цирконациклопентадиенов взаимодействием замещенных ацетиленов с Cr_2ZrCl_2 и Mg является хорошо известным и широко используемым [16], наблюдаемый эффект AlCl_3 в литературе ранее не описывался. Механизм действия AlCl_3 на изучаемую реакцию пока неясен. Два наиболее очевидных предположения связаны с возможной активацией поверхности металлического магния и активацией цирконоцендихлорида или цирконоцена путем образования димерных ассоциатов с AlCl_3 согласно концепции Негиши Е.-и. “два лучше, чем один” [15]. Аналогично, можно предположить, что в случае разработанного нами ранее метода синтеза алюминачиклопентадиенов реакцией дизамещенных ацетиленов с системой реагентов $\text{EtAlCl}_2\text{—Mg—}[\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2]$, роль EtAlCl_2 сводится не только к переметаллированию цирконоценсодержащих интермедиатов, но и активации поверхности магния, а также активации цирконоценовых интермедиатов в реакции с дизамещенными ацетиленами. Если в изучаемой нами реакции AlCl_3 способствует активации магния, то, определенно, его роль не может сводиться лишь к данному механизму действия, поскольку добавка 10 мол. % Me_3SiCl , широко используемого для активации магния, не способствовала прохождению реакции (табл. 1, пункт 5). Интересно, что для полной конверсии 5-децина требуется вовлечение в реакцию 1 эквивалента Cr_2ZrCl_2 , что соответствует двойному избытку по отношению к алкину. При использовании 0.5 эквивалента Cr_2ZrCl_2 выход продукта гомо-сочетания составил 45%. Можно предположить, что вторая молекула Cr_2ZrCl_2 требуется для активации молекулы генерируемого цирконоцена по отношению к алкину. Исследование механизма дей-

Таблица 1. Гомо-сочетание 5-децина под действием системы реагентов $\text{Mg}-\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$

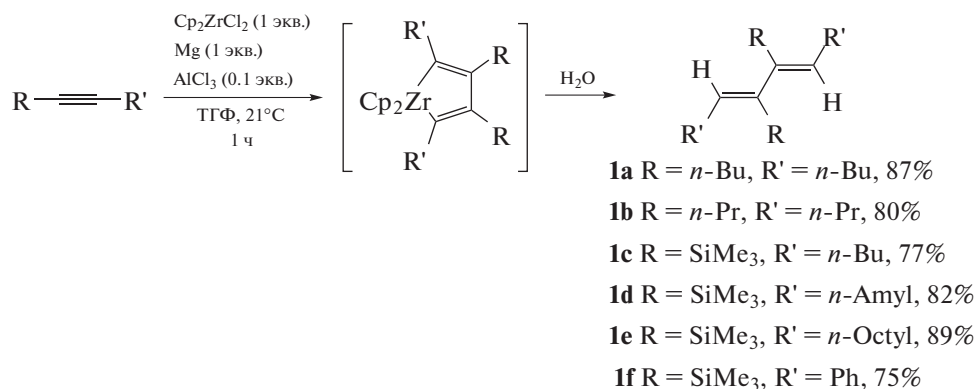
$\text{Bu}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Bu} \xrightarrow[\text{ТГФ, 21}^\circ\text{C}]{\begin{matrix} \text{Cp}_2\text{ZrCl}_2 \text{ (1 экв.)} \\ \text{Mg (1 экв.)} \\ \text{Кислота Льюиса (n экв.)} \end{matrix}} \left[\text{Cp}_2\text{Zr} \begin{array}{c} \text{Bu} \quad \text{Bu} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Bu} \quad \text{Bu} \end{array} \right] \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \begin{array}{c} \text{Bu} \quad \text{Bu} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Bu} \quad \text{Bu} \end{array}$ 1a				
Опыт	Кислота Льюиса	Количество кислоты Льюиса	Время	Выход 1a , % (ГХ)
1	AlCl_3	0.1	10 мин	95
2	—	—	18 ч	—
3	InCl_3	0.1	5 ч	—
4	SnCl_4	0.1	5 ч	—
5	Me_3SiCl	0.1	5 ч	—
6	$\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	0.1	5 ч	—
7	Me_3SiCl	1	1 ч	22
8	Me_3SiCl	1	5 ч	42
9	I_2	0.1	5 ч	—
10	TiCl_4	0.1	5 ч	90 ^a
11	AlCl_3	0.1	5 ч	41 ^b
12	AlCl_3	0.1	5 ч	— ^c
13	—	—	2 ч	92 ^c

^a Образуется смесь изомеров. ^b Растворитель Et_2O . ^c Растворитель гексан. ^e Реакцию вели при температуре 50°C .

ствия AlCl_3 на изучаемую реакцию будет являться предметом наших дальнейших исследований.

Изучаемая реакция гомо-сочетания имеет общий характер. Добавка 10 мол. % AlCl_3 ускоряет

превращения с участием алкил-, фенил- и силил-замещенных ацетиленов, давая в результате гидролиза соответствующие замещенные 1,3-диены **1a–f**, которые выделены из реакционной смеси с

**Схема 1.** Получение замещенных 1,3-диенов **1a–f**.

выходами 75–89% (схема 1). Время проведения реакции во всех случаях составляло 1 ч для унификации условий. Структура всех полученных диеновых соединений надежно установлена методами одномерной и двумерной ЯМР-спектроскопии.

Таким образом, наша идея о возможности использования галогенидов алюминия для активации процесса циклоцирования алкинов подтвердилась. Установлен активирующий эффект AlCl_3 в реакции алкил-, арил- и силилзамещенных ацетиленов с системой реагентов $\text{Mg}-\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2$. Первые положительные результаты открывают путь для изучения перспективы использования AlCl_3 для активации процессов карбо- и циклоцирования, а также карбо- и циклотитанирования. Необходимо отметить, что в отличие от известных методов получения соединений **1a–c** [17], **1e** [18], **1f** [19], разработанный нами метод позволяет значительно сократить время проведения реакции. Кроме того, предлагаемый способ получения указанных соединений основан на использовании менее пирофорных и более безопасных реагентов. Так, для получения соединения **1e** ранее требовалось проведение реакции в течение 18 ч в присутствии пирофорного AlEt_3 [18]. В настоящей работе соединение **1e** было получено из соответствующего кремнийорганического ацетилена за 1 ч в присутствии менее пирофорного магния.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения экспериментов использовали коммерчески доступные реагенты. Силилзамещенные ацетилены получены взаимодействием терминальных ацетиленов с EtMgBr и триалкилхлорсиланами [20]. ТГФ осушали кипячением над металлическим калием и использовали свежеперегнанным. Спектры ^1H и ^{13}C ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker Avance 500 (125 МГц для ^{13}C и 500 МГц для ^1H) (Германия). При регистрации спектров ^1H и ^{13}C ЯМР в качестве внутреннего стандарта использовали SiMe_4 и CDCl_3 соответственно. Масс-спектры регистрировали с помощью прибора Finnigan 4021 (США) с энергией ионизирующих электронов 70 эВ и температурой камеры ионизации 200°C.

Реакция гомо-сочетания замещенных ацетиленов под действием системы реагентов $\text{Mg}-\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2$ в присутствии 10 мол. % AlCl_3 . Реакцию вели в односторонней круглодонной стеклянной колбе (реакторе) объемом 50 мл, герметизированной резиновой пробкой. Реактор помещали на масляную баню, установленную на термостатируемую магнитную мешалку. Предварительно в реактор помещали порошок магния (0.024 г, 1 ммоль), Cr_2ZrCl_2 (0.292 г, 1 ммоль) и AlCl_3 (0.013 г,

0.1 ммоль). Реактор вакуумировали при 1 Торр в течение 1 мин и затем заполняли аргоном. Цикл повторяли 3 раза. В последний цикл реактор в процессе вакуумирования прогревали феном при температуре 200°C в течение 15 с. Вакуумирование и введение аргона осуществляли через иглу. При температуре 21°C в реактор шприцом добавляли раствор 1 ммоль дизамещенного ацетилена в 3 мл ТГФ. Предварительно ТГФ перегоняли и сушили над металлическим калием. После перемешивания в течение 1 ч при комнатной температуре в реакционную смесь добавляли 5 мл Et_2O , 3 мл 5%-го водного раствора HCl и перемешивали в течение 30 мин. Водный слой экстрагировали диэтиловым эфиром (3 × 5 мл), экстракт соединяли с органическим слоем, выдерживали над безводным CaCl_2 и концентрировали в вакууме. Индивидуальные соединения выделяли колоночной хроматографией (силикагель, гексан).

(5E,7E)-6,7-Дибутилдodeка-5,7-диен 1a. $R_f = 0.8$ (гексан). ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д., J , Гц): 0.90–0.95 (м, 12 H), 1.30–1.40 (м, 16 H), 2.05–2.10 (м, 4 H), 2.17 (т, J 7.2 Гц, 4 H), 5.36 (т, J 7.2 Гц, 2 H). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 14.1, 22.5, 22.8, 27.7, 27.9, 31.2, 32.3, 125.9, 141.2. Масс-спектр (EI), m/z : 204 (15) [M^+], 161 (11), 147 (13), 117 (18), 105 (100).

(4E,6E)-5,6-Дипропилдека-4,6-диен 1b. $R_f = 0.8$ (гексан). ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д., J , Гц): 0.90–0.95 (м, 12 H), 1.30–1.40 (м, 4 H), 1.40–1.45 (м, 4 H), 2.74 (дд, J 14.1 Гц, J 7.2 Гц, 4 H), 2.16 (т, J 7.3 Гц, 4 H), 5.37 (т, J 7.0 Гц, 2 H). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 13.93, 14.11, 22.05, 23.21, 30.06, 30.31, 126.00, 141.27.

[(1E,3E)-2,3-Дибутилбута-1,3-диен-1,4-ди-ил]бис(триметилсилан) 1c. $R_f = 0.8$ (гексан). ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д., J , Гц): 0.14 (с, 18 H), 0.92 (т, J 7.0 Гц, 6 H), 1.30–1.35 (м, 8 H), 2.29 (т, J 6.4 Гц, 4 H), 5.48 (с, 2 H). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 0.4, 14.1, 22.9, 31.7, 33.7, 125.1, 160.7. Масс-спектр (EI), m/z : 311 (3) [M^+], 295 (5), 268 (9), 237 (15), 207 (10), 165 (7), 138 (6), 73 (100), 45 (9).

[(1E,3E)-2,3-Дипентилбута-1,3-диен-1,4-ди-ил]бис(триметилсилан) 1d. $R_f = 0.8$ (гексан). ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д., J , Гц): 0.15 (с, 18 H), 0.92 (т, J 7.2 Гц, 6 H), 1.30–1.40 (м, 12 H), 2.30 (т, J 6.2 Гц, 4 H), 5.48 (с, 2 H). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 0.4, 14.0, 22.5, 29.1, 32.0, 34.0, 125.1, 160.7. Масс-спектр (EI), m/z : 339 (4) [M^+], 338 (11), 282 (15), 265 (30), 209 (8), 191 (10), 73 (100), 45 (8).

[(1E,3E)-2,3-Диоктилбута-1,3-диен-1,4-ди-ил]бис(триметилсилан) 1e. $R_f = 0.7$ (гексан). ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д., J , Гц): 0.15 (с, 18 H), 0.90 (т, J 7.2 Гц, 6 H), 1.30–1.50 (с, 24 H), 2.30 (т, J 7.8 Гц, 4 H), 5.49 (с, 2 H). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 0.4, 14.1, 22.7, 29.3, 29.4, 29.5, 29.8, 31.9, 34.0, 125.1,

160.7. Масс-спектр (EI), m/z : 423 (6) [M^+], 422 (<1), 349 (15), 324 (9), 275 (6), 251 (7), 226 (5), 73 (100), 45 (3).

[(1E,3E)-2,3-Дифенилбута-1,3-диен-1,4-ди-ил]бис(триметилсилан) **1f**. $R_f = 0.7$ (гексан).

1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м. д., J , Гц): -0.24 (с, 18H), 5.45 (с, 2H), 7.18 (д, J 7.2 Гц, 2 H), $7.30-7.40$ (м, 10 H).

^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, δ , м. д.): -0.3 , 126.9, 127.6, 129.9, 133.9, 142.2, 159.9. Масс-спектр (EI), m/z : 351 (7) [M^+], 350 (20), 335 (7), 276 (13), 262 (21), 247 (28), 135 (18), 73 (100), 45 (12).

БЛАГОДАРНОСТИ

Структурные исследования проводились в Центре коллективного пользования Института органической химии РАН (ЦКП ИОХ РАН) и региональном центре коллективного пользования “Агидель” Института нефтехимии и катализа Уфимского федерального исследовательского центра РАН.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-20128). Синтез силлизамещенных ацетиленов проводился в рамках государственного задания Министерства образования и науки FMRS-2022-0076.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Negishi E., Holmes S.J., Tour J.M., Miller J.A., Cederbaum F.E., Swanson D.R., Takahashi T. // J. Am. Chem. Soc. 1989. V. 111. P. 3336–3346. <https://doi.org/10.1021/ja00191a035>
- Negishi E. // Dalton Trans. 2005. P. 827–848. <https://doi.org/10.1039/B417134A>
- Negishi E., Cederbaum F.E., Takahashi T. // Tetrahedron Lett. 1986. V. 27. P. 2829–2832. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)84653-5](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)84653-5)
- Urrego-Riveros S., Ramirez y Medina I., Duvinage D., Lork E., Sönnichsen F.D., Staubitz A. // Chem. – Eur. J. 2019. V. 25. P. 13318–13328. <https://doi.org/10.1002/chem.201902255>
- Linshoeft J. // Synlett. 2014. V. 25. P. 2671–2672. <https://doi.org/10.1055/s-0034-1379317>
- Rosenthal U., Burlakov V.V. Organometallic chemistry of titanocene and zirconocene complexes with bis (trimethylsilyl) acetylene as the basis for applications in organic synthesis. In: Titanium and Zirconium in Organic Synthesis. Marek I. (Ed.). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002. P. 355–389. <https://doi.org/10.1002/3527600671.ch10>
- Sato F., Urabe H., Okamoto S. // Synlett. 2000. V. 2000. P. 753–775. <https://doi.org/10.1055/s-2000-6689>
- Kulinkovich O.G., Sviridov S.V., Vasilevski D.A. // Synthesis. 1991. V. 1991. P. 234. <https://doi.org/10.1055/s-1991-26431>
- Negishi E.-i., Kondakov D.Y., Choueiry Danièle, Kasai K., Takahashi T. // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. P. 9577–9588. <https://doi.org/10.1021/ja9538039>
- Dyakonov V.A. Dzhemilev reactions in organic and organometallic synthesis. NOVA Sci. Publ.: New York, 2010. 96 p.
- Abakumov G.A., Piskunov A.V., Cherkasov V.K., Fedushkin I.L., Ananikov V.P., Eremin D.B., Gordeev E.G., Beletskaya I.P., Averin A.D., Bochkarev M.N., Trifonov A.A., Dzhemilev U.M., D'yakonov V.A., Egorov M.P., Vereshchagin A.N., Syroeshkin M.A., Jouikov V.V., Muzafarov A.M., Anisimov A.A., Arzumanyan A.V., Kono-nevich Yu.N., Temnikov M.N., Sinyashin O.G., Budnikova Yu.H., Burilov A.R., Karasik A.A., Mironov V.F., Storozhenko P.A., Shcherbakova G.I., Trofimov B.A., Amosova S.V., Gusarova N.K., Potapov V.A., Shur V.B., Burlakov V.V., Bogdanov V.S., Andreev M.V. // Russ. Chem. Rev. 2018. V. 87. P. 393–507. <https://doi.org/10.1070/RCR4795>
- Islamov I.I., Makarov A.A., Makarova E.Kh., Yusupova A.V., D'yakonov V.A., Dzhemilev U.M. // Russ. Chem. Bull. 2023. V. 72. P. 925–931. <https://doi.org/10.1007/s11172-023-3855-1>
- Dzhemilev U.M., Ibragimov A.G. // Russ. Chem. Rev. 2000. V. 69. P. 121–135. <https://doi.org/10.1070/RC2000v069n02ABEH000519>
- Ramazanov I.R., Kadikova R.N., Amirova A.K., Dzhemilev U.M. // Dokl. Chem. 2020. V. 494. P. 155–158. <https://doi.org/10.1134/S0012500820100031>
- Negishi E.-i. // Chem. – Eur. J. 1999. V. 5. P. 411–420. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3765\(19990201\)5:2<411::AID-CHEM411>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3765(19990201)5:2<411::AID-CHEM411>3.0.CO;2-H)
- Takahashi T., Li Y. Zirconacyclopentadienes in organic synthesis. In: Titanium and Zirconium in Organic Synthesis. Marek I. (Ed.). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002. P. 50–85. <https://doi.org/10.1002/3527600671.ch2>
- Dzhemilev U.M., Ibragimov A.G., D'yakonov V.A., Zinnurova R.A. // Russ. J. Org. Chem. 2007. V. 43. P. 176–180. <https://doi.org/10.1134/S1070428007020030>
- Ramazanov I.R., Kadikova R.N., Amirova A.K., Mozgovoj O.S., Dzhemilev U.M. // RSC Adv. 2021. V. 11. P. 39518–39522. <https://doi.org/10.1039/D1RA08268J>
- Xi Z., Liu X., Lu J., Bao F., Fan H., Li Z., Takahashi T. // J. Org. Chem. 2004. V. 69. P. 8547–8549. <https://doi.org/10.1021/jo048940f>
- Brandsma L., Verkruisje H.D. Synthesis of acetylenes, allenes, cumulenes: A laboratory manual. Elsevier Science Pub. Co., Amsterdam–New York, 1981. 276 p.

ACTIVATING EFFECT OF AlCl_3 IN HOMO-COUPLING REACTION OF ACETYLENE COMPOUNDS UNDER THE ACTION OF $\text{Mg-Cp}_2\text{ZrCl}_2$ REAGENT SYSTEMS

I. R. Ramazanov^{a, #}, F. T. Sadykova^a, T. P. Zosim^a,
K. S. Frolova^a, and Corresponding Member of the RAS U. M. Dzhemilev^b

^a*Institute of Petrochemistry and Catalysis, Ufa Federal Research Center, Russian Academy of Sciences,
450075 Ufa, Russian Federation*

^b*N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry of Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation*

[#]*E-mail: ilfir.ramazanov@gmail.com*

The activating effect of AlCl_3 in the amount of 10 mol. % in the homo-coupling of alkyl-, phenyl-, and silyl-substituted acetylenes with the $\text{Mg-Cp}_2\text{ZrCl}_2$ reagent system was found for the first time. The unique nature of this activation is indicated by the fact that in the presence of 10 mol. % of Lewis acids such as $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, Me_3SiCl , InCl_3 , and SnCl_4 , the reaction with 5-decyne does not occur even after 5 h, while in the presence of AlCl_3 , homocoupling products are selectively formed in high yield in 10 min at room temperature.

Keywords: alkynes, homo-coupling, cyclometallation, zirconacyclopentadienes, zirconocene