

УДК 541.54 : 542.61

**ВЛИЯНИЕ КООРДИНАЦИИ НА РЕАКЦИОННУЮ
СПОСОБНОСТЬ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ****О. Ю. Охлобыстин****ОГЛАВЛЕНИЕ**

I. Введение	34
II. Влияние координации на физические свойства связей	36
III. Химические последствия координации	37
IV. Факторы, определяющие характер координации	42

I. ВВЕДЕНИЕ

Пытаясь ответить на поставленный в заголовке вопрос, прежде всего следует сознать, как это делают Дьюар и Томпсон¹, что оценки реакционной способности вообще шли в двух основных направлениях: а) на основании различной плотности зарядов, порядков связей, поляризуемости и т. п.; б) на основании разности энергий реагентов и переходного состояния. С точки зрения строгой кинетики, законен только второй путь. Всякие построения, игнорирующие переходные состояния, недостаточно корректны в принципе. Однако на этом втором пути встречаются серьезные теоретические трудности¹, и в металлоорганической химии до сих пор реален только первый путь, путь грубых корреляций, дающих лишь приблизительное представление о сравнительной реакционной способности различных соединений. Настоящая работа не является в этом смысле исключением.

Различные ряды реакционной способности металлалкилов² нередко воспринимаются слишком обобщенно. Очевидно, тем не менее, что такие ряды не могут быть применены к реакциям, разным по природе и механизму. Говоря о сравнительной активности металлоорганических соединений в серии разных реакций, следует разделить эти реакции на группы, сходные в каких-либо чертах, играющих решающую роль. Практика показывает, что в первом приближении необходимо различать два типа металлоорганических реакций — реакции присоединения к кратным связям и реакции замещения. Неучет этих простых соображений неизбежно приводит к путанице как в сравнительной оценке реакционной способности разных соединений, так и в оценке влияния разных комплексообразующих сред на активность одного и того же соединения. Во избежание этой распространенной ошибки в дальнейшем будут рассмотрены в основном реакции замещения.

Кроме того, следуя общепринятой в настоящее время точке зрения, следует полагать, что в большинстве таких реакций разрыв металл-углеродных связей в случае достаточно активных металлов (Li, Mg и т. п.) происходит гетеролитически. Энергия гетеролитического разрыва неионной связи $A-B \rightarrow A^+ + B^-$ выше энергии ее гомолитической диссоциации, так как для осуществления такого разрыва необходимо затратить дополнительную работу на поляризацию связи^{3,4}:

$$D_H = E + I_A - E_B.$$

Здесь D_H — энергия гетеролитического разрыва связи $A-B$; E — энергия связи, I_A — ионизационный потенциал A и E_B — электронное сродство B . Этот приближенный прием успешно применил Иборн⁴ для оцен-

ки реакционной способности различных связей —Si—X в гетеролитических реакциях замещения X . Применительно к связи металл-углерод попытки такого рода, по-видимому, не предпринимались.

Бесспорно, что энергия гетеролитического разрыва в сильнейшей степени зависит от сольволитической способности среды. В случае ионных связей именно сольватация является движущей силой разрушения решетки при растворении вещества в ионизирующей среде. В случае неионных, но достаточно полярных связей ионизация может и не наступить, однако энергия гетеролитического разрыва связи в сильно сольватирующей среде, очевидно, должна быть ниже на какую-то величину, пропорциональную сольватирующей способности среды, что связано с дополнительной поляризацией связи под действием растворителя.

В случае металлоорганических соединений, содержащих достаточно полярные связи ($M-C$, $M-H$, $M-Cl$ и т. п.), это означает, что сильная сольватация должна вызывать дополнительную поляризацию этих связей. Однако при этом далеко не безразличен вопрос о природе этой сольватации.

Следует различать два основных типа сольватационного взаимодействия^{5,6}. Во-первых, сольватация может быть обусловлена чисто электростатическим взаимодействием полярных молекул растворителя с молекулами растворенного вещества без образования каких-либо химических связей между ними. Во-вторых, сольватация может происходить именно за счет таких связей, имеющих донорно-акцепторный характер. В последнем случае говорят о специфической сольватации⁵. Электроно-дефицитные катионы образуют координационные комплексы с растворителями, обладающими электроно-донорными атомами; анионы склонны к образованию водородных связей за счет частично протонированных атомов водорода растворителя. В обоих случаях мы имеем дело со специфической сольватацией. Растворители, не содержащие способных к образованию водородных связей атомов водорода, называют апротонными⁵. Они неспособны к специфической сольватации анионов, но при наличии электроно-донорных атомов (обычно кислорода) образуют координационные комплексы с катионами. После появления обобщающей работы Паркера⁵ стала общепризнанной та точка зрения, что в среде полярных апротонных растворителей резко увеличивается нуклеофильная активность анионов в реакциях бимолекулярного замещения (S_N2) типа анион — диполь.

В числе факторов, определяющих возрастание реакционной способности анионов в реакциях S_N2 , отмечают следующие⁵⁻⁷: 1) слабая сольватация аниона, что делает его подвижным по сравнению с сильно сольватированным противоионом; 2) разрушение ионных пар (или ионных агрегатов) за счет сильной сольватации катионов с образованием «свободных» анионов; 3) поляризация переходного состояния, приводящая к разделению зарядов.

Подавляющее большинство металлоорганических соединений не имеет ионной структуры и в растворах не образует независимых карб-анионов. Правомочность применения положений об ускоряющем действии диполярных апротонных растворителей на S_N2 -реакции анионов к реакциям металлоорганических соединений в этой связи не выглядит столь очевидной. Характерно, что Паркер⁵ включил в свой обзор лишь некоторые реакции щелочных енолятов, имеющих ионное строение; истинные металлоорганические соединения не рассмотрены им вовсе.

Чубар⁶, ссылаясь на старую работу Гаммета⁸, подчеркивает, что увеличение ионности связи происходит именно в результате донорно-акцепторного взаимодействия, и такие характеристики среды, как дипольный момент, диэлектрическая постоянная и т. п., играют в этом увеличении лишь подчиненную роль. Условие диссоциации на независимые ионы здесь уже не является обязательным, однако и Чубар по существу исключила из рассмотрения металлоорганические соединения.

Тем не менее, как будет показано ниже, влияние апротонных электронодонорных растворителей и комплексообразующих анионов в этой области химии проявляется резко⁹ и, с учетом сделанных в начале статьи оговорок, носит достаточно общий характер.

II. ВЛИЯНИЕ КООРДИНАЦИИ НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВЯЗЕЙ

В случае специфической сольватации металлоорганического катиона или положительного конца диполя происходит изменение валентного состояния атома металла, что неизбежно сопровождается изменением пространственной конфигурации молекулы, межатомных расстояний, валентных углов и т. п. Отвлекаясь от той роли, которую дипольный апротонный растворитель играет в переходном состоянии, следует все же признать, что координация способствует увеличению ионности связей в самом исходном соединении. Для ионных кристаллов этот принцип был сформулирован и обоснован Полингом¹⁰. Об этом свидетельствует и ряд экспериментальных данных, большинство из которых относится, к сожалению, к неорганическим объектам.

Из сравнения квадрупольных частот ^{35}Cl в четыреххлористом олове (24,296; 24,226; 24,140; 23,720 МГц) и анионе SnCl_4^- (15,61—15,73 МГц в зависимости от природы катиона) следует, что в комплексном анионе хлор значительно больше ионизирован, чем в тетрахлориде¹¹, что согласуется с данными мессбауэровских спектров ядерного γ -резонанса¹². При образовании хлористым триметилоловом комплекса с пиридином связь $\text{Sn}-\text{Cl}$ (2,37 Å) удлиняется (2,43 Å), причем образование комплекса сопровождается возникновением планарной конфигурации $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$, тогда как атомы хлора и азота располагаются в вершинах тригональной бипирамиды^{13, 14}. На примере дихлорида дибутилолова было показано, что величина квадрупольного расщепления γ -перехода $^{119\text{m}}\text{Sn}$ сильно зависит от природы комплексообразующего растворителя и его молярной доли¹⁵. Характерно, что увеличение квадрупольного расщепления продолжается вплоть до молярного отношения растворитель : $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnCl}_2 = 3$, т. е. и после образования эквимолекулярного комплекса. Поляризация связей $\text{Sn}-\text{Cl}$ и $\text{Pb}-\text{Cl}$ при образовании комплексов триалкиловохлоридов и хлоридов триалкилсвинца с N,N-диметилацетамидом и диметилформамидом с возникновением бипирамидальной структуры следует также из ИК и ЯМР спектров этих комплексов¹⁶.

Изучение спектров протонного резонанса триэтилалюминия, триэтилгаллия и их эфиров привело Браунштейна и сотрудников¹⁷ к выводу, что в комплексах с эфиром связи металл-углерод оказались более «разрыхленными» по сравнению с исходными металлалкилами. Уменьшение «электроотрицательности» атома алюминия при переходе от алюминийтриалкилов к комплексам типа MAIR_4 также отмечалось на основании их ЯМР спектров¹⁸. Интересно, что на образовании таких комплексов способность атома алюминия к координации не исчерпывается, и при растворении их в эфире происходит дополнительная координация с эфиром, сопровождающаяся искажением тетраэдра AIR_4^- ¹⁹.

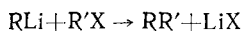
Увеличение длин связей, что обычно ассоциируется с увеличением их ионности¹⁰, следует также из прямых структурных данных. Так, связь В—F, равная в трехфтористом боре $1,30 \pm 0,02$ Å, в комплексах BF₃ с аминами удлиняется до 1,38—1,40 Å²⁰. Связи ртути с галогенами резко удлиняются при увеличении ее координационного числа²¹.

III. ХИМИЧЕСКИЕ ПОСЛЕДСТВИЯ КООРДИНАЦИИ

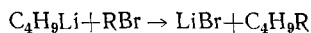
Резкое влияние электроно-донсрных апротонных растворителей на ход различных металлоорганических реакций неоднократно отмечалось многими авторами, однако для объяснения этих наблюдений привлекались самые разнообразные соображения, и сколько-нибудь общего подхода к оценке роли комплексообразующих сред до недавнего времени не было. Дело осложнялось еще и тем, что по отношению к разным объектам влияние одного и того же растворителя часто оказывалось противоположным. Достаточно напомнить, что присоединение литий-алкилов к кратным связям во много раз ускоряется в присутствии комплексообразующих эфиров, что связывают с увеличением полярности связи C—Li в комплексе с эфиром^{22, 23}, тогда как эфираты алюминий-триалкилов присоединяются к олефинам труднее, чем исходные алюминийалкилы²⁴. Реактивы Гриньяра в среде тетрагидрофурана дают более низкие выходы продуктов присоединения к кетонам²⁵, но именно в тетрагидрофуране особенно эффективны в реакциях алкилирования⁹. Такое положение нередко приводило к противоречивым суждениям. Характерно, например, что в известной монографии Рохова, Херда и Льюиса² прямо утверждается, что «под влиянием сольватации уменьшается полярность связи благодаря стягиванию электронов с электроотрицательного донорного атома растворителя». Авторы рассматривают этот вопрос в непосредственной связи с уменьшением реакционной способности металлоорганических соединений при снижении полярности металл-углеродной связи. Однако анализ накопленных к настоящему времени фактов показывает, что этот вывод неверен.

Увеличение полярности металл-углеродных связей при координации у атома металла подтверждается ускорением гетеролитических реакций замещения и обмена в комплексообразующих средах.

Циглер²⁶ отмечает увеличение скорости «нормальной» реакции Вюрца



в эфире по сравнению с углеводородной средой и объясняет это явление большей «ионизирующей» способностью эфира. Истхэм и Гибсон²⁷ нашли, что скорость реакции



в присутствии эфира увеличивается в 10^3 раз, что авторы связывают с превращением гексамерного бутиллития в димер при координации с эфиром. По данным Гильмана и сотрудников, металлирующая способность литийалкилов в эфире выше, чем в углеводороде²⁸, а в тетрагидрофуране выше, чем в эфире^{29, 30}. Гильман отмечает, что легкость металлирования флуорена и его аналогов литийалкилами в различных эфирах пропорциональна нестойкости их растворов в данном эфире, но не связывает этот эффект с различием в сольватирующей способности растворителей.

В последние годы получены данные о том, что резкое увеличение нуклеофильной активности литийалкилов в реакциях замещения про-

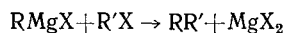
исходит также при образовании ими комплексов с аминами. Так, комплексы бутиллития с N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамином и 1,4-дiazо-бицикло-[2,2,2]-октаном легко, в отличие от самого бутиллития, металлируют не только толуол, но и бензол³¹: реакция протекает уже при комнатной температуре.

Браун и сотрудники³² объясняют увеличение реакционной способности литийалкилов в присутствии льюисовских оснований уменьшением степени ассоциации исходного соединения. Действительно, эти авторы показали, что при действии триэтиламина на гексамерный этиллитий последний диссоциирует на три молекулы координационного димера. Уменьшение степени ассоциации алкилмагниихалогенидов в сильно сольватирующей среде³³⁻³⁵ сопровождается их частичной симметризацией³⁴.

Факт уменьшения степени ассоциации вообще нередко рассматривают как основную причину увеличения реакционной способности металлоорганических соединений. Ясно, однако, что при всей их правдоподобности эти представления не в состоянии удовлетворительно объяснить природу действия комплексообразующих сред, поскольку способные к координации растворители резко увеличивают реакционную способность и таких соединений, которые сами по себе мономерны (R_2Zn^{36} , R_2Cd^{37}).

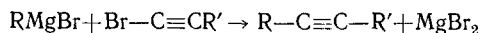
В случае литийорганических соединений добавки льюисовских оснований увеличивают их активность и в реакциях присоединения к кратным связям^{22, 38-42}.

В свете последних данных становится все более очевидным, что применение сильно сольватирующих растворителей в реакциях нуклеофильного замещения с участием магниихорганических соединений позволяет резко увеличить скорость этих реакций. Так, легкость «нормальной» реакции Вюрца



пропорциональна сольватирующей способности эфира, взятого в качестве растворителя⁴³. Если в диэтиловом эфире «нормальная» реакция Вюрца осуществима только в случае радикалов аллильного, бензильного типов и сильно разветвленных третичных радикалов⁴⁴, то в среде диметоксизтана в нее легко вступают простейшие алифатические радикалы⁴³.

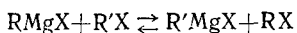
По данным Нормана⁴⁵, сольватирующая способность среды («основность», по выражению автора) является одним из решающих факторов, определяющих возможность реакций реактивов Гриньяра с галоидными производными этиленовых и ацетиленовых углеводородов. Конденсация реактивов Гриньяра с галоидацетиленами



проходит только в среде гексаметилтриамидофосфата, но в менее сольватирующих растворителях (эфир, тетрагидрофуран) не идет. Напротив, реакция Вюрца с участием непредельных реактивов Гриньяра и пропаргилбромидов гладко протекает уже в тетрагидрофуране⁴⁵.

Если катализируемая полухлористой медью реакция Вюрца между гептинилмагниихбромидом и бромистым пропаргиллом в диэтиловом эфире проходит за 115 часов (37°), то в тетрагидрофуране при той же температуре на это требуется лишь 1,5 часа. Время аналогичной реакции с участием 1-хлорпентина составляет 65 часов в эфире и 1 час в тетрагидрофуране⁴⁶.

Для обычных реактивов Гриньяра в среде диэтилового эфира обмен радикалами типа



нехарактерен и наблюдается лишь в некоторых специфических случаях. В среде более сольватирующих простых эфиров в реакцию обмена вступают уже и простейшие алифатические и ароматические галогениды⁴⁷⁻⁴⁹. Степень обмена в системе $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{MgBr} + \text{CH}_3\text{I}$ (0° , 1 час) в диэтиловом эфире, диэтоксиэтаноле, метоксиэтоксиэтаноле, диглиме, тетрагидрофуране и диметоксиэтаноле, составляет соответственно 5,7; 6,6; 12,7; 15,8; 17,5 и 38,5%. Ароматические иодиды в среде диметоксиэтанола за 3 часа обмениваются на 52—75%, давая соответствующие арилмагний-галогениды⁴⁷.

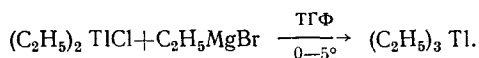
Показательно, что полностью несольватированные магнийорганические соединения, получаемые в углеводородной среде⁵⁰, реагируют с галоидными алкилами по свободно-радикальному механизму⁵¹: продукты взаимодействия $\text{RMgX} + \text{R}'\text{X}$ в этом случае являются продуктами превращений свободных радикалов $\text{R}\cdot$ и $\text{R}'\cdot$. Самый характер разрыва связи C-Mg (гомо- или гетеролитический) в системах $\text{RMgX} + \text{R}'\text{X}$ определяется, таким образом, природой растворителя.

Особенно наглядно ускоряющее действие электроно-донорных апротонных растворителей проявляется в реакциях металлизации. Простая замена эфира на тетрагидрофуран делает реакцию образования комплексов Иоцича резко экзотермичной и быстрой⁹. Очень легко металлизирование магнийалкилами протекает в среде гексаметилтриамидофосфата^{52, 53}, где гладко металлизуются флуорен, инден, трифенилметан и т. п. Обычные реактивы Гриньяра металлизуют флуорен лишь при 130° , а трифенилметан не металлизует вовсе. По-видимому, именно гексаметилтриамидофосфат («гексаметапол») $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{PO}$ является пока наилучшим растворителем для реакций металлизации: другие комплексообразующие растворители по своему ускоряющему действию ему уступают⁵³.

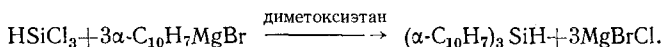
Кинетические данные по металлизации гексина-1 этилмагнийбромидом^{33, 54} несколько противоречивы. С одной стороны, замена эфира тетрагидрофураном несколько ускоряет реакцию, но при этом бимолекулярная в эфире реакция становится тримолекулярной³³. Однако в присутствии десятикратного избытка гексина скорость его металлизации этилмагнийбромидом падает с увеличением сольватирующей способности эфира, в котором проводится реакция⁵⁴. Возможно, что это исключение из общего правила обусловлено именно присутствием большого избытка ацетилена, что изменяет механизм реакции.

Неоднократно отмечалось, что многие реакции алкилирования связей элемент — галоген реактивами Гриньяра в среде тетрагидрофурана проходят быстрее и с лучшими выходами элементоорганических соединений, чем в эфире⁵⁵⁻⁵⁸. Это явление, однако, нередко объясняют большей растворяющей способностью тетрагидрофурана или возможностью работать при более высокой температуре. В действительности едва ли эти факторы оказываются решающими; главная причина ускоряющего действия тетрагидрофурана состоит в том, что по отношению к реактиву Гриньяра тетрагидрофуран является лучшим комплексообразователем, чем эфир. В самом деле, галогениды диалкилталлия алкилируются до таллийтриалкилов только литийорганическими соединениями, и обычные реактивы Гриньяра (в эфире) для этой цели непригодны. В тетра-

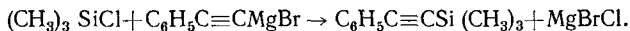
гидрофуране реакция легко проходит уже при 0—5°; так получен, например, триэтилгаллий^{9, 59}:



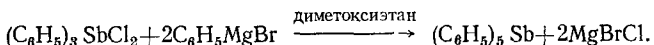
Стерически затрудненное алкилирование трихлорсилана α -нафтилмагнийбромидом в эфире вовсе не дает три(α -нафтил)силана⁶⁰: в тетрагидрофуране последний был получен с выходом <30%³³, а в еще более сольватирующем эфире — диметоксиэтано — реакция протекает в мягких условиях и дает тринафтилсилан с выходом >70%⁹:



Относительно малоактивный фенилэтинилмагнийбромид алкилирует триметилхлорсилан лишь при 100° (после удаления эфира)⁶⁰, однако в тетрагидрофуране, а тем более в диметоксиэтано, реакция экзотермична при комнатной температуре, и выходы триметил(фенилэтинил)силана за одно и то же время составляют 47 и соответственно 77%⁹.



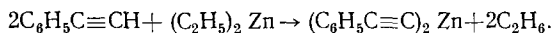
При использовании диметоксиэтана в качестве растворителя фенилмагнийбромид может быть успешно применен вместо фениллития для получения пентафенилсурьмы⁹:



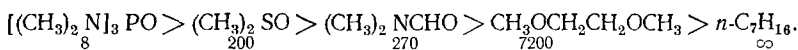
Недавно Ингольд⁶¹ сообщил, что в присутствии диметилсульфоксида галогениды диалкилгаллия алкилируются даже ртутьорганическими соединениями.

Как уже отмечалось, в случае литийалкилов координация у атома лития облегчает как реакции замещения, так и присоединения к кратным связям. С магнийорганическими соединениями дело обстоит иначе. Сильно сольватированные реактивы Гриньяра дают худшие выходы продуктов присоединения в реакциях с кетонами²⁵ и нитрилами⁶²; в некоторых других случаях отмечалось лишь незначительное влияние сольватации⁶³.

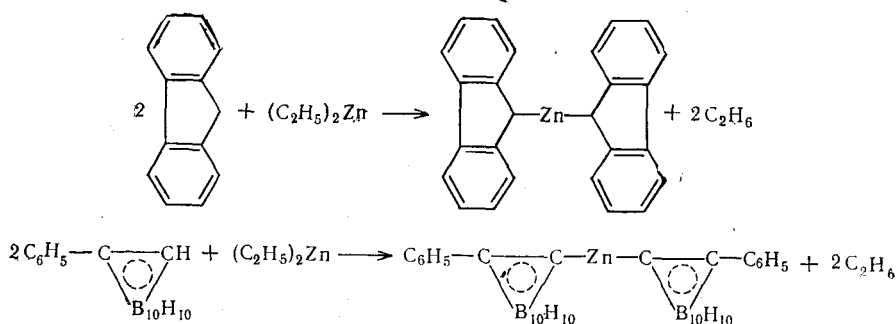
В случае цинкорганических соединений в качестве сильно сольватирующих сред могут быть применены уже и такие «классические» диполярные апротонные растворители, как диметилформамид и диметилсульфоксид. В некомплексообразующей (углеводородной) среде диэтилцинк практически не металлирует фенилацетилен, тогда как в гексаметилтриамидофосфате реакция протекает бурно³⁶:



По ускоряющему действию на эту реакцию комплексообразующие растворители располагаются в следующий ряд (под формулами приведено время выделения половины теоретического количества этана в сек.)³⁶:



Применение гексаметилтриамидофосфата позволяет легко металлировать диэтилцинком даже флуорен и фенилбарен:



Столь же ощутимо влияние электроно-донорных растворителей на реакционную способность диэтилкадмия³⁷. Время полувыделения теоретического количества этана при реакции диэтилкадмия с фенилацетиленом в среде диметилформамида составляет 3 часа 50 мин., в диметилсульфоксиде — 1 час; характерно, что разница в ускоряющем действии этих растворителей для диэтилкадмия более существенна, чем для диэтилцинка. Если в эфире диэтилкадмий не металлирует фенилацетилен, то в присутствии N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамина реакция протекает почти взрывообразно³⁷.

Ранее уже отмечалось⁹, что не следует делать резкой разницы между сольватацией металлоорганического соединения за счет донорно-акцепторного взаимодействия с растворителем и образованием прочных комплексов типа «обратных оний». Действительно, имеются доводы в пользу того, что реакционная способность таких комплексов выше, чем активность исходных металлоорганических соединений⁶⁴. Если ни гидрид калия, ни бутиллитий каждый в отдельности не металлируют алкилбензолы, то комплекс их друг с другом, $\text{K}[\text{Li}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{H}]$, делает это с легкостью⁶⁵. Реакции алкилирования связей элемент — углерод алюминийтриалкилами протекают легче, если последние связаны в комплексы с эфирами или аминами^{66, 67}. То же относится и к металлирующей способности комплексов типа MAIR_4 по отношению к ацетиленам: если алюминийтриалкилы (за исключением трифенилалюминия⁶⁸) присоединяются к тройной связи ацетиленов, то комплексы MAIR_4 их металлируют⁶⁹. Так же ведут себя комплексы алюминийалкилов с третичными аминами⁷⁰.

Показателен тот факт, что добавление хлористого калия к не реагирующей смеси триметилалюминия и четыреххлористого кремния приводит к образованию тетраметилсилана⁶⁴. Применение для синтеза металлоорганических соединений вместо алюминийалкилов их комплексов с галогенидами щелочных металлов позволяет вести процесс более селективно и с большей конверсией алкильных групп^{71, 72}.

Обмен меченой ртутью в системах $\text{RHgX} + \text{Hg}^*\text{X}_2$ катализируется анионами галогенов и ацетат-ионами, которые образуют координационные комплексы с исходными ртутьорганическими соединениями^{73, 74}.

В присутствии анионов иода разрыв связей $\text{Hg}-\text{C}$ в ртутьорганических соединениях под действием элементарного иода становится гетеролитической реакцией⁷⁵⁻⁸⁷. Белецкая, Реутов и сотрудники предположили⁷⁶, что решающую роль в этом обращении механизма может играть образование комплекса ртутьорганического соединения с анионом иода, что приводит к «расслаблению» связи $\text{Hg}-\text{C}$. Существование таких комплексов на примере фенилртутихлорида позже было ими доказано в ходе изучения нуклеофильного содействия в реакциях протодемеркурирования⁷⁹. Механизм содействия в реакциях с многоцентровыми пе-

реходными состояниями с учетом влияния среды рассмотрели также Десси и Паулик⁷.

Очевидно, и в этом случае, авторы имеют дело со снижением энергии гетеролитического разрыва металл-углеродной связи под влиянием координации у атома ртути.

Выше уже сказано, что распространение тезиса об увеличении нуклеофильной активности металлоорганических соединений при комплексообразовании в реакциях замещения на реакции присоединения может привести к ошибочным выводам. К этому остается добавить, что столь же неоднозначно влияние координации проявляется в реакциях окисления, карбонизации и некоторых других. Так, координация дифенилмагниевых эфиров облегчает его окисление кислородом воздуха⁸⁰, однако скорость окисления 2-фенил-бис-(бифенилен)-алкилнатрия резко падает с ростом сольватирующей способности растворителя⁸¹. По-видимому, сильная специфическая сольватация способствует карбонизации: в среде диметилформамида гладко карбонизируются (под давлением) ацетилениды щелочных металлов⁸²; практически почти не идущая в эфире, карбонизация пентафторфенилмагниевых галогенидов в тетрагидрофуране дает пентафторфенилбензойную кислоту с выходом 67%⁸³. Этот же реактив Гриньяра в эфире не реагирует с окисью этилена, но в тетрагидрофуране гладко образуется 2-пентафторфенилэтанол (выход 82%)⁸⁴. Однако имеющихся данных о влиянии координации на легкость реакций присоединения для каких-либо обобщений явно недостаточно.

Суммируя сказанное, можно сделать следующие общие выводы:

1. Дипольные апротонные растворители образуют с металлоорганическими соединениями комплексы донорно-акцепторного типа, во многих отношениях идентичные комплексам этих соединений с анионами («обратным ионным»).

2. И в том, и в другом случае увеличивается полярность связей металла с более электроотрицательными партнерами, в том числе и с углеродом, что снижает энергию гетеролитического разрыва связей металл — углерод и делает малосольватированный карбанион (или карбанионный конец диполя) исключительно активным в гетеролитических реакциях обмена.

3. Влияние координации на ход реакций присоединения неоднозначно, так как в этом случае действуют два противоположных фактора: а) увеличение нуклеофильности металл-углеродной связи; б) затруднение комплексообразования с непредельным соединением, что препятствует необходимому увеличению электрофильности кратной связи в переходном состоянии.

IV. ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ХАРАКТЕР КООРДИНАЦИИ

Степень тех изменений, о которых шла речь выше, зависит от комплексообразующей (сольватирующей) способности молекулы донора по отношению к данному металлоорганическому соединению. Остается, однако, не вполне ясным вопрос о способах оценки этой способности. Уже из сравнения приводимых рядов сольватирующих растворителей становится ясным, что по отношению к разным объектам различные ряды сольватирующей способности растворителей совпадают друг с другом лишь в самых общих чертах, заметно отличаясь в деталях. Совершенно очевидно, как это отметил Амлен⁸⁵ для магниевых соединений, что здесь нельзя исходить только из основности донора по отношению к протону, так как прямой корреляции между основностью лиганда и его комплексообразующей способностью в большинстве рассматриваемых случаев нет. По отношению к бортриалкилам комплек-

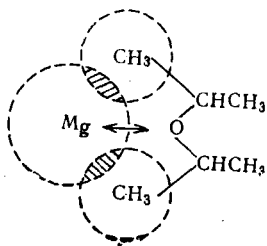
соединяющая способность различных аминов ($\text{NH}_3 > \text{EtNH}_2 > \text{Et}_2\text{NH} > \text{Et}_3\text{N}$) обратна их основности в воде ($\text{NH}_3 < \text{EtNH}_2 < \text{Et}_2\text{NH} < \text{Et}_3\text{N}$)⁸⁶; способность гидроксида алюминия к координации убывает в следующем ряду растворителей: $\text{TГФ} > \text{Et}_3\text{N} > \text{EtOEt}$ ⁸⁷. Сильно основной триэтил-амин не оказывает, в отличие от тетрагидрофурана и диметоксиэтана, заметно ускоряющего действия на реакции обмена $\text{RMgX} + \text{R}'\text{X} \rightleftharpoons \text{R}'\text{MgX} + \text{RX}$ ^{48,49}. Различные простые эфиры, мало отличающиеся по своей «основности», резко отличаются по способности к координации с этилмагнийбромидом³⁴ и по ускоряющему действию на реакции магний-органических соединений (см. выше).

Уже из приведенных примеров видно, что основность донора по отношению к протону сама по себе не является решающим фактором. Вследствие этого употребление термина «основность», даже с рядом оговорок, представляется нецелесообразным, поскольку создает опасность разночтений. Правильнее говорить о комплексообразующей способности донора (соответственно сольватирующей способности среды) или о сродстве лиганда к данному катиону или молекуле, как это делают, например, Арланд, Чатт и Дэвис⁸⁸.

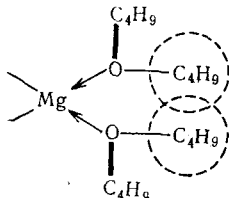
Несоответствие между основностью донора по отношению к протону и его способностью к координации обусловлено комбинированным действием ряда факторов, которые следует рассмотреть подробнее.

С точки зрения индуктивных эффектов тетрагидрофуран и диэтиловый эфир должны быть донорами примерно равной силы; то обстоятельство, что тетрагидрофуран в действительности является лучшим комплексообразователем, обычно объясняют отсутствием стерических препятствий при координации этим растворителем⁸⁹.

Неоднократно указывалось на необходимость учитывать стерические условия, возникающие при координации. Браун⁹⁰ различает два вида стерических препятствий при координации — *B*- и *F*-напряжение. В первом случае пространственные затруднения возникают за счет разветвленности вблизи донорного атома лиганда; так Амлен³⁴ объясняет, например, низкую «основность» диизопропилового эфира по отношению к реактиву Гриньяра:



Во втором случае, эквивалентном *F*-напряжению Брауна, более плотной сольватации препятствует общая стерическая затрудненность молекул адденда, возникающая при координации³⁴:



Следует ожидать, что соотношение между *B*- и *F*-факторами будет существенно зависеть от размеров атома металла: увеличение его кова-

лентного радиуса должно усиливать роль F -напряжения и нивелировать влияние B -напряжения. Очевидно, нужно считаться также и с препятствиями, создаваемыми замещающими группами при атоме металла.

Помимо пространственного строения заместителей у атомов донора и металла, приходится учитывать и электроно-донорные свойства этих заместителей. В зависимости от характера заместителей донорно-акцепторные свойства центрального атома могут меняться в широких пределах. Если, например, триметилсурьма является льюисовским основанием, то перфтортриметилсурьма содержит координационно-ненасыщенный атом сурьмы, способный присоединять пиридин⁹¹. Слабые донорные свойства дифенилового эфира, несомненно, обусловлены взаимодействием неподеленных электронных пар кислорода с π -электронами фенильных колец; в отсутствие стерических затруднений арильные производные металлов образуют, как правило, более прочные координационные комплексы. Из недавних данных здесь можно упомянуть работу Нолтса и Ван дер Хурка⁹², показавших, что дифенилцинк легче образует координационные комплексы, чем дибутилцинк.

Замена водорода на метильную группу непосредственно при донорном атоме лиганда существенно увеличивает способность последнего к координации. Диметилловый эфир по способности к координации должен существенно превосходить диэтиловый и тем более высшие эфиры. Этому способствуют и благоприятные в первом случае стерические условия. Действительно, теплота образования эфирата $(\text{CH}_3)_3\text{Al}-\text{O}(\text{CH}_3)_2$ составляет 19 ккал/моль⁹³, тогда как для комплекса $(\text{CH}_3)_3\text{Al}-\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ эта величина равна 11,2 ккал/моль⁹⁴. Еще резче различие в сольватирующей способности диметилового и диэтилового эфиров проявляется при образовании натрий-нафталина⁹⁵. Во всех случаях, когда в качестве сольватирующей среды применяли диэтоксидтан, он оказывался значительно менее пригодным растворителем, чем диметоксидтан^{49, 96}.

Очень существенным фактором, благоприятствующим координации, является бидентатность донора и возможность образования пятичленного цикла. Как правило, бидентатные лиганды дают более прочные комплексы и в большей мере вызывают все те изменения, о которых шла речь выше. Координационные комплексы с лигандами этого типа описаны и для многих металлоорганических соединений — для производных бериллия⁹⁷, магния^{98, 99}, цинка¹⁰⁰, кадмия¹⁰¹, бора, алюминия²⁴. Характерно, что диметилкадмий с унидентатными донорами (ТГФ, пиридин) дает жидкие 1 : 1 комплексы, диссоциирующие на компоненты уже при низкой температуре, тогда как аналогичные комплексы с $\text{N}, \text{N}, \text{N}', \text{N}'$ -тетраметилэтилендиамином, α, α' -дипиридилем и 1,10-фенантролином тверды и стабильны¹⁰¹. В том случае, если исходное металлоорганическое соединение ассоциировано (R_2Be , R_2Mg), координация с бидентатными лигандами приводит к образованию мономерных комплексов в большей степени, чем в случае других комплексообразователей, что также должно внести свой вклад в общее увеличение нуклеофильности связей $\text{M}-\text{C}$. Так, диметилбериллий образует мономерные комплексы с DME, $\text{N}, \text{N}, \text{N}', \text{N}'$ -тетраметилэтилендиамином и т. п.⁹⁷; комплекс диметилмагния с этим диамином способен к перегонке^{98, 99}. К сожалению, изучая условия образования таких комплексов и их стабильность, большинство авторов не приводит никаких данных об их реакционной способности по сравнению с исходными соединениями, обходя этот интересный вопрос молчанием.

Следует учитывать, что тенденция различных металлов (в виде ионов или частей молекул) к комплексообразованию при сравнимых прочих условиях зависит и от природы донорного атома лиганда⁸⁸. Большин-

ство акцепторов-металлов образует наиболее прочные комплексы в том случае, если донорный атом принадлежит ко второму периоду периодической системы (N, O, F). Однако некоторые металлы (например, ртуть) более прочные комплексы дают с элементами последующих периодов (P, S, В и т. п.). Такие непреходные металлы, как кадмий, таллий, свинец и висмут, занимают промежуточное положение, и их сродство к тому или иному типу лиганда зависит от конкретных условий, в том числе и от характера их собственного окружения. К этим элементам примыкает бор; характерно^{83, 102}, что если активность доноров по отношению к триметилбору убывает в ряду $N > P > As$, то по отношению к борану (BH_3) эта последовательность меняется ($N < P \gg As$) *.

По-видимому, данные о прочности комплексов и о сродстве лигандов к различным льюисовским кислотам (ионам и полярным молекулам) с некоторыми ограничениями могут быть использованы и для оценки изменения полярности связей и реакционной способности при координации.

С ростом атомного номера металла в пределах IIб—V групп элементов возрастает поляризуемость атомного остова, что в целом приводит к увеличению поляризационного взаимодействия между атомами и, следовательно, к снижению ионности связи. Можно, по-видимому, ожидать, что относительно сильное поляризационное взаимодействие будет в какой-то степени нивелировать и тот эффект, который вызывается координацией. В том случае, когда атом металла обладает достаточно подвижными d -электронами (например, атомы металлов типа $d^{10}s^2$), а атом-донор имеет вакантные d -орбиты, дополнительным фактором, стимулирующим образование комплекса может служить $d\pi-d\pi$ дативное взаимодействие между атомами металла и донора. Следствием этого является, например, то, что с увеличением атомных весов металлов в подгруппе цинка возрастает склонность их соединений к комплексообразованию с производными фосфора, серы и других элементов, имеющих вакантные d -уровни.

По-видимому, в случае кадмий- и ртутьорганических соединений их реакционная способность в большей степени будет увеличиваться под влиянием комплексообразователей, содержащих фосфор и серу, чем это будет наблюдаться для магния и цинка.

Таким образом, в настоящее время можно сделать лишь следующие предположительные выводы.

1. Влияние комплексообразования на нуклеофильную активность тем больше, чем в большей степени происходит увеличение эффективного заряда на нуклеофильном атоме, что, в свою очередь, зависит от относительного сродства данного лиганда к взятому соединению.

2. Это сродство зависит от: а) природы металла и донорного атома лиганда; б) стерических условий; в) бидентатности лиганда; г) индуктивных эффектов, создаваемых заместителями у металла и донорного атома; д) льюисовской основности лиганда; е) факторов, которые в настоящее время еще не могут быть учтены. Действие всех этих факторов может быть несогласованным, что в теоретическом отношении сильно усложняет вопрос о степени и характере различных сольватационных эффектов и явлениях координации.

3. На комплексообразование металлоорганических соединений с определенными ограничениями можно, по-видимому, перенести пред-

* Во всех случаях использовались $(CH_3)_3N$, $(CH_3)_3P$, $(CH_3)_3As$.

ставления о комплексообразовании ионами металлов (т. е. представлений химии комплексных соединений), что позволяет делать грубые априорные оценки.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. J. S. Dewar, C. C. Thompson, J. Am. Chem. Soc., **87**, 4414 (1965).
2. Ю. Рохов, Д. Херд, Р. Льюис, Химия металлоорганических соединений, ИЛ, М., 1963, стр. 37.
3. А. Ремик, Электронные представления в органической химии, ИЛ, М., 1950.
4. C. Eaborn, J. Chem. Soc., **1950**, 3077.
5. А. Дж. Паркер, Усп. химии, **32**, 1270 (1963).
6. Б. Чубар, Там же, **34**, 1227 (1965).
7. Р. Десси, Ф. Паулик, Там же, **33**, 855 (1963).
8. Р. Hammett, Physical Organic Chemistry, McGraw-Hill, N. Y., 1940, стр. 52.
9. L. I. Zakharkin, O. Yu. Okhlobystin, K. A. Bilevitch, Tetrahedron, **21**, 881 (1965).
10. Л. Паулинг, Природа химической связи, Госхимиздат, М., 1947, стр. 171.
11. D. Nakamura, Bull. Chem. Soc. Japan, **36**, 1662 (1963).
12. В. В. Храпов, Кандид. диссертация, ИХФ АН СССР, 1965 г.
13. I. R. Beattie, G. P. McQuillan, R. Hulme, Chem. Ind. (London), **1962**, 1429.
14. R. Hulme, J. Chem. Soc., **1963**, 1524.
15. V. I. Goldanskii, O. Yu. Okhlobystin, V. Ya. Rochev, V. V. Khrapov, J. Organometal. Chem., **4**, 160 (1965).
16. N. A. Matwiyoff, R. S. Drago, Inorg. Chem., **3**, 337 (1964).
17. S. Brownstein, B. S. Smith, G. Erlich, A. W. Laubengayer, J. Am. Chem. Soc., **81**, 3826 (1959).
18. И. Б. Голованов, А. К. Пискунов, Усп. химии, **35**, 563 (1966).
19. K. Mach, J. Organometal. Chem., **2**, 410 (1964).
20. J. L. Hoard, S. Geller, T. B. Owen, Acta cryst., **4**, 405 (1951).
21. D. Grdenić, Quart. Revs., **19**, 303 (1965).
22. Т. В. Талалаева, А. Н. Родионов, К. А. Кочешков, Изв. АН СССР, сер. хим., **1961**, 1990.
23. R. Waack, M. Doran, Chem. a. Ind., **1962**, 1290.
24. А. Н. Несмеянов, Р. А. Соколик, Методы элементоорганической химии, сб. Бор, алюминий, галлий, индий, таллий, «Наука», М., 1964, стр. 326.
25. R. Hamelin, Bull. Soc. chim. France, **1961**, 915.
26. K. Ziegler, H. Colonius, Lieb. Ann., **479**, 135 (1930).
27. J. K. Eastham, G. W. Gibson, J. Am. Chem. Soc., **85**, 2171 (1963).
28. H. Gilman, R. D. Gorsich, J. Org. Chem., **22**, 687 (1957).
29. H. Gilman, S. Gray, Там же, **23**, 1476 (1958).
30. H. Gilman, G. L. Schwebke, J. Organometal. Chem., **4**, 485 (1965).
31. G. G. Erbenhardt, J. Org. Chem., **29**, 2928 (1964).
32. T. L. Brown, R. L. Gerfeis, D. A. Bafus, J. A. Ladd, J. Am. Chem. Soc., **86**, 2135 (1964).
33. H. Hashimoto, T. Nakauo, H. Okada, J. Org. Chem., **30**, 1234 (1965).
34. R. Hamelin, S. Hayes, Bull. Soc. chim. France, **1961**, 692.
35. E. Ashby, W. Becker, J. Am. Chem. Soc., **85**, 118 (1963).
36. L. I. Zakharkin, O. Yu. Okhlobystin, J. Organometal. Chem., **3**, 257 (1965).
37. О. Ю. Охлобыстин, Л. И. Захаркин, ЖОХ (в печати).
38. A. V. Tobolsky, C. E. Rogers, J. Polymer Sci., **40**, 73 (1959).
39. R. S. Stearns, L. E. Forman, Там же, **41**, 381 (1959).
40. F. J. Weleb, J. Am. Chem. Soc., **82**, 6000 (1960).
41. Б. А. Долгопосок, В. А. Кропачев, Н. И. Николаев, ДАН, **110**, 605, 789 (1960); **115**, 516 (1957).
42. O. F. Beumel, R. F. Harris, J. Org. Chem., **29**, 1872 (1964).
43. Л. И. Захаркин, К. А. Билевич, О. Ю. Охлобыстин, ДАН, **152**, 338 (1963).
44. M. S. Kharasch, O. Reinmuth, Grignard Reactions of Nonmetallic Substances, N. Y., 1954.
45. J. Normant, Bull. Soc. chim. France, **1963**, 1868.
46. S. N. Ege, R. Wolovsky, W. Gensler, J. Am. Chem. Soc., **83**, 3080 (1961).
47. Л. И. Захаркин, О. Ю. Охлобыстин, Р. В. Кудрявцев, К. А. Билевич, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 182.
48. Л. И. Захаркин, О. Ю. Охлобыстин, К. А. Билевич, Там же, **1964**, 1347.
49. L. I. Zakharkin, O. Yu. Okhlobystin, K. A. Bilevitch, J. Organometal. Chem., **2**, 309 (1964).

50. L. I. Zakharkin, O. Yu. Okhlobystin, B. N. Strunin, *Tetrahedron Letters*, **1962**, 631.
51. L. I. Zakharkin, O. Yu. Okhlobystin, B. N. Strunin, *J. Organometal. Chem.*, **4**, 349 (1965).
52. T. Cuvigny, J. Normant, H. Normant, *C. r.*, **258**, 3502 (1964).
53. T. Cuvigny, H. Normant, *Bull. Soc. chim. France*, **1964**, 2000.
54. J. H. Wotiz, G. L. Proffit, *J. Org. Chem.*, **30**, 1240 (1965).
55. D. Seyferth, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5881 (1957).
56. D. Seyferth, F. G. A. Stone, Там же, **79**, 515 (1957).
57. Л. Г. Макарова, А. Н. Несмеянов, см.²⁴, Ртуть, «Наука», М., 1965, стр. 25.
58. Н. С. Наметкин, Т. И. Чернышева, К. К. Кречетова, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1963**, 2219.
59. O. Yu. Okhlobystin, K. A. Bilevitch, L. I. Zakharkin, *J. Organometal. Chem.*, **2**, 281 (1964).
60. А. Д. Петров, Л. Л. Шуковская, Ю. П. Петров, *ДАН*, **93**, 293 (1953).
61. C. R. Hart, C. Ingold, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 4372.
62. E. Becker, *Trans. N. Y. Acad. Sci.*, **25**, 513 (1963).
63. С. Т. Иоффе, А. Н. Несмеянов, см.²⁴, Магний, бериллий, кальций, стронций, барий, *Изв. АН СССР, М.*, 1963, стр. 123.
64. О. Ю. Охлобыстин, Кандид. диссертация, МГУ, 1961 г.
65. G. G. Eberhardt, *J. Org. Chem.*, **29**, 643 (1964).
66. W. Neumann, *Lieb. Ann.*, **653**, 157 (1962).
67. K. Ziegler, *Англ. пат.* 923179; *Organometal. Comp.*, **1963**, № 5.
68. J. J. Eisch, W. C. Kaska, *J. Organometal. Chem.*, **2**, 184 (1964).
69. Л. И. Захаркин, В. В. Гавриленко, Л. Л. Иванов, *ЖОХ*, **35**, 1676 (1965).
70. P. Binger, *Angew. Chem.*, **75**, 918 (1963).
71. Л. И. Захаркин, О. Ю. Охлобыстин, Б. Н. Струнин, *ЖПХ*, **36**, 2034 (1963).
72. J. van Egmont, M. Jensen, J. Luiten, J. van der Kerk, J. van der Want, *J. Appl. Chem.*, **12**, 7 (1962).
73. H. B. Charman, E. D. Hughes, C. Ingold, H. C. Lolger, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 1142.
74. В. А. Калявин, Т. А. Смолина, О. А. Реутов, *ДАН*, **155**, 596 (1964).
75. S. Winstein, T. G. Traulor, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2597 (1956).
76. И. П. Белецкая, О. А. Реутов, Т. П. Гурьянова, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1961**, 1997.
77. И. П. Белецкая, О. А. Реутов, В. И. Карпов, Там же, **1961**, 1961.
78. И. П. Белецкая, Т. П. Фетисова, О. А. Реутов, *ДАН*, **166**, 861 (1966).
79. А. Л. Курц, И. П. Белецкая, О. А. Реутов, Симпозиум: Механизмы реакций электрофильного и нуклеофильного замещения, Новосибирск, 6—12 сент. 1965 г. Тезисы докладов, *Изв. АН СССР*, стр. 28.
80. Ю. Н. Барышников, А. А. Квасов, В. А. Шушунов, *Тр. по химии и хим. технол. (г. Горький)*, **2(8)**, 195 (1963).
81. J. G. Pacifici, J. F. Garst, E. G. Janzen, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3014 (1965).
82. Union Carbide, *Франц. пат.* 1367373; *Organometal. Comp.*, **6**, № 1 (1965).
83. H. C. Brown, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 1248, *Tetrahedron Letters*, **1964**, 3575.
84. G. Fuller, D. A. Warwick, *Chem. a. Ind.*, **1965**, 651.
85. R. Hamelin, *Bull. Soc. chim. France*, **1961**, 684.
86. H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1452 (1945).
87. R. Ehrlich, A. Young, B. Lichstein, D. Perry, *Inorg. Chem.*, **2**, 650 (1963).
88. S. Ahrland, J. Chatt, N. R. Davies, *Quart. Revs.*, **12**, 265 (1958).
89. F. G. A. Stone, *Chem. Revs.*, **58**, 120 (1959).
90. H. C. Brown, H. Bartholomay мл., M. D. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1332 (1947).
91. J. W. Dale, H. J. Emeleus, R. H. Haszeldine, J. H. Moss, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 3708.
92. J. G. Noltes, J. W. G. van den Hurk, *J. Organometal. Chem.*, **1**, 377 (1964).
93. Q. W. Laubengayer, W. F. Gilliam, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 477 (1941).
94. G. E. Coates, *Organo-Metallic Compounds*, Methuen & Co. Ltd., 1960, стр. 137.
95. N. D. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 2442 (1936).
96. К. А. Яковлева, Е. Петров, С. П. Солодовников, В. В. Воеводский, А. И. Шатенштейн, *ДАН*, **133**, 645 (1960).
97. G. E. Coates, S. J. E. Green, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 3340.
98. G. E. Coates, J. A. Heslop, Там же, **1966**, 26.
99. Л. И. Захаркин, *ЖОХ*, **34**, 3125 (1964).
100. K.-H. Thiele, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, **322**, 71 (1963).
101. K.-H. Thiele, Там же, **330**, 8 (1964).
102. W. A. Graham, F. G. A. Stone, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **3**, 164 (1956).