

У С П Е Х И Х И М И И

т. XXXVI

1967 г.

Вып. 1

УДК 541.54 : 542.61

ВЛИЯНИЕ КООРДИНАЦИИ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

O. 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 сознавать, 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 ионной связи A—B → 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 А—В; E — энергия связи, I_A — ионизационный потенциал А и E_B — электронное сродство В. Этот приближенный прием успешно применил Иборн⁴ для оценки реакционной способности различных связей $\text{Si}-\text{X}$ 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 сольватической способности среды. В случае ионных связей именно сольватация является движущей силой разрушения решетки при растворении вещества в ионизирующей среде. В случае нейтральных, 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 (М—С, М—Н, М—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 аprotонными⁵. 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 такая точка зрения, что в среде полярных аprotонных 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 карбанионов. Правомочность применения положений об ускоряющем действии диполярных аprotонных 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 Mgs) и анионе SnCl_6^- (15,61—15,73 Mgs 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 ^{^{119m}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 триалкилоловохлоридов и хлоридов триалкилсвинца с N,N-диметилацетамиド и диметилформамиド с возникновением бипирамидальной структуры следует также из ИК и ЯМР спектров этих комплексов¹⁶.

Изучение спектров протонного резонанса триэтилалюминия, триэтилгаллия и их эфиратов привело Браунштейна и сотрудников¹⁷ к выводу, что в комплексах с эфиrom 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 эфиrom, сопровождающаяся искажением тетраэдра AlR_4^- ¹⁹.

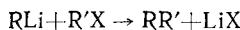
Увеличение длин связей, что обычно ассоциируется с увеличением их ионности¹⁰, следует также из прямых структурных данных. Так, связь B—F, равная в трехфтористом боре $1,30 \pm 0,02$ Å, в комплексах BF_3 с аминами удлиняется до $1,38\text{--}1,40$ Å²⁰. Связи ртути с галогенами резко удлиняются при увеличении ее координационного числа²¹.

III. ХИМИЧЕСКИЕ ПОСЛЕДСТВИЯ КООРДИНАЦИИ

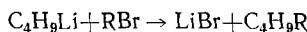
Резкое влияние электроно-донорных аprotонных растворителей на ход различных металлоорганических реакций неоднократно отмечалось многими авторами, однако для объяснения этих наблюдений привлекались самые разнообразные соображения, и сколько-нибудь общего подхода к оценке роли комплексообразующих сред 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 эфиры алюминий-триалкилов присоединяются к олефинам труднее, чем исходные алюминий-алкилы²⁴. 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 электротриципательного 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 литий-алкилов в эфире выше, чем в углеводороде²⁸, а в тетрагидрофуране выше, чем в эфире^{29, 30}. Гильман отмечает, что легкость металлирования флуорена и его аналогов литий-алкилами в различных эфирах пропорциональна нестойкости их растворов в данном эфире, но не связывает этот эффект с различием в сольватирующими способностями растворителей.

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

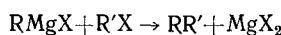
исходит также при образовании ими комплексов с аминами. Так, комплексы бутиллития с N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамином и 1,4-диазобицикло-[2,2,2]-октаном легко, в отличие от самого бутиллития, металлируют не только толуол, но и бензол³¹: реакция протекает уже при комнатной температуре.

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 алкилмагнийгалогенидов в сильно сольватирующей среде^{33–35} 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}).

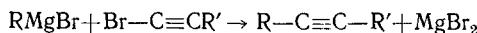
В случае литийорганических соединений добавки льюисовских оснований увеличивают их активность и в реакциях присоединения к кратным связям^{22, 38–42}.

В свете последних данных становится все более очевидным, что применение сильно сольватирующих растворителей в реакциях нуклеофильного замещения с участием магнийорганических 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 диметоксиэтана в нее легко вступают простейшие алифатические радикалы⁴³.

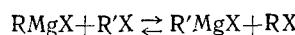
По данным Нормана⁴⁵, сольватирующая способность среды («основность», по выражению автора) является одним из решающих факторов, определяющих возможность реакций реактивов Гриньяра с галоидными производными этиленовых и ацетиленовых углеводородов. Конденсация реактивов Гриньяра с галоидацитиленами



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

Если катализированная полухлористой медью реакция Вюрца между гептинилмагнийбромидом и бромистым пропаргилом 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 реагентов Гриньара 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*-C₅H₁₁MgBr + CH₃I (0°, 1 час) в диэтиловом эфире, диэтоксиэтане, метоксиэтоксиэтане, диглиме, тетрагидрофуране и диметоксиэтане, составляет соответственно 5,7; 6,6; 12,7; 15,8; 17,5 и 38,5%. Ароматические иодиды в среде диметоксиэтана за 3 часа обмениваются на 52—75%, давая соответствующие арилмагнийгалогениды⁴⁷.

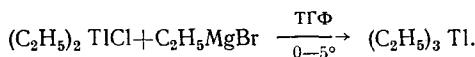
Показательно, что полностью несольватированные магнийорганические соединения, получаемые в углеводородной среде⁵⁰, реагируют с галоидными алкилами по свободно-радикальному механизму⁵¹: продукты взаимодействия RMgX + R'X в этом случае являются продуктами превращений свободных радикалов R· и R'·. Самый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

Особенно наглядно ускоряющее действие электронодонорных аprotонных растворителей проявляется в реакциях металлизации. Простая замена эфира на тетрагидрофуран делает реакцию образования комплексов Иоичиа резко экзотермичной и быстрой⁹. Очень легко металлизование магнийалкилами протекает в среде гексаметилтриамидофосфата^{52, 53}, где гладко металлируются флуорен, инден, трифенилметан и т. п. Обычные реагенты Гриньара металлируют флуорен лишь при 130°, а трифенилметан не металлирует вовсе. По-видимому, именно гексаметилтриамидофосфат («гексаметапол»), [(CH₃)₂N]₃PO является пока наилучшим растворителем для реакций металлизации: другие комплексообразующие растворители по своему ускоряющему действию ей уступают⁵³.

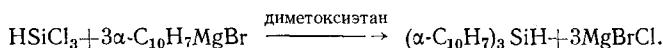
Кинетические данные по металлизации гексина-1 этилмагнийбромидом^{33, 54} несколько противоречивы. С одной стороны, замена эфира тетрагидрофураном несколько ускоряет реакцию, но при этом бимолекулярная в эфире реакция становится тримолекулярной³³. Однако в присутствии десятикратного избытка гексина скорость 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 реагентами Гриньара 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 Гриньара тетрагидрофуран является лучшим комплексообразователем, чем эфир. В самом деле, галогениды диалкилталлия алкилируются до таллийtrialкилов только литийорганическими соединениями, и обычные реагенты Гриньара (в эфире) для этой цели непригодны. В тетра-

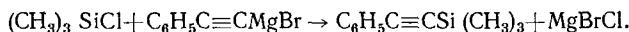
гидрофуране реакция легко проходит уже при 0—5°; так получен, например, триэтилталлий^{9, 59}:



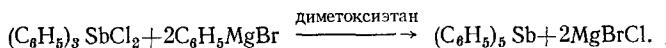
Стерически затрудненное алкилирование треххлорсилана *α*-нафтилмагнийбромидом в эфире вовсе не дает три(*α*-нафтил)силана⁶⁰: в тетрагидрофуране последний был получен с выходом <30%³³, а в еще более сольватирующем эфире — диметоксиэтане — реакция протекает в мягких условиях и дает тринафтилсилан с выходом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



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



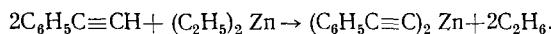
При использовании диметоксиэтана в качестве растворителя фенилмагнийбромид может быть успешно применен вместо фениллития для получения пентафенилсурьмы⁹:



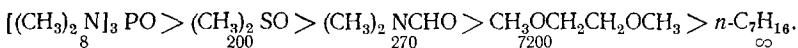
Недавно Ингольд⁶¹ сообщил, что в присутствии диметилсульфоксида галогениды диалкилталлия алкилируются даже ртутьорганическими соединениями.

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.

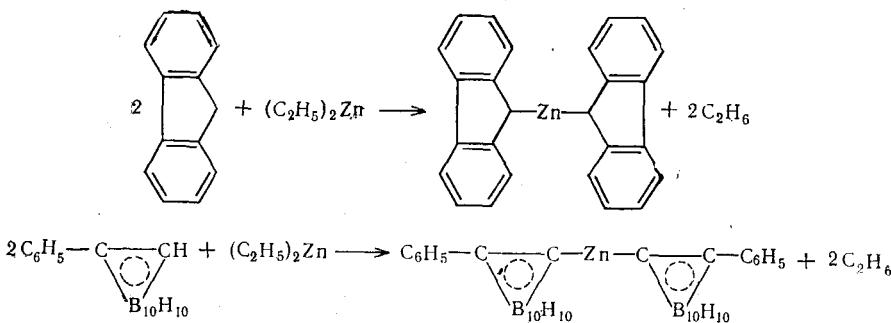
В случае цинкорганических соединений в качестве сильно сольватирующих сред могут быть применены уже и такие «классические» диполярные аprotонные растворители, как диметилформамид и диметилсульфоксид. В некомплексообразующей (углеводородной) среде диэтилцинк практически не металлизирует фенилацетилен, 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 металлизовать диэтилцинком даже флуорен и фенилбарен:



Столь же ощутимо влияние электронно-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 металлизирует фенилацетилен, то в присутствии N,N,N',N' -тетраметиэтилендиамина 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 ониев». 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 металлизируют алкилбензолы, то комплекс их друг с другом, $K[Li(C_4H_9)H]$, делает это с легкостью⁶⁵. Реакции алкилирования связей элемент — углерод алюминийtrialкилами протекают легче, если последние связаны в комплексы с эфирами или аминами^{66, 67}. То же относится и к металлизующей способности комплексов типа $MAIR_4$ по отношению к ацетиленам: если алюминийtrialкилы (за исключением трифенилалюминия⁶⁸) присоединяются к тройной связи ацетиленов, то комплексы $MAIR_4$ их металлизируют⁶⁹. Так же ведут себя комплексы алюминийалкилов с третичными аминами⁷⁰.

Показателен тот факт, что добавление хлористого калия к нереагирующей 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 $RHgX + Hg^*X_2$ катализируется анионами галогенов и ацетат-ионами, которые образуют координационные комплексы с исходными ртутьорганическими соединениями^{73, 74}.

В присутствии анионов иода разрыв связей $Hg—C$ в ртутьорганических соединениях под действием элементарного иода становится гетеролитической реакцией^{75–87}. 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 $Hg—C$. Существование таких комплексов на примере фенилмеркурхлорида позже было ими доказано в ходе изучения нуклеофильного содействия в реакциях протодемеркурирования⁷⁹. Механизм содействия в реакциях с многоцентровыми пе-

переходными 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 дифенилмагния эфирами 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) ацетилены щелочных металлов⁸²; практически почти не идущая в эфире, карбонизация пентафторфенилмагнийгалогенидов в тетрагидрофуране дает пентафторфенилбензойную кислоту с выходом 67%⁸³. Этот же реагент 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. Диполярные аprotонные растворители образуют с металлоорганическими соединениями комплексы донорно-акцепторного типа, во многих отношениях идентичные комплексам этих соединений с анионами («обратным онием»).

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 магнийорганических 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 бортириалкилам комплекс-

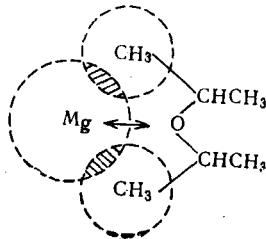
сообразующая способность различных аминов ($\text{NH}_3 > \text{EtNH}_2 > \text{Et}_2\text{NH} > \text{Et}_3\text{N}$) обратна их основности в воде ($\text{NH}_3 < \text{EtNH}_2 < \text{Et}_2\text{NH} < \text{Et}_3\text{N}$)⁸⁶; способность гидрида алюминия к координации убывает в следующем ряду растворителей: $\text{ТГФ} > \text{Et}_3\text{N} > \text{EtOEt}$ ⁸⁷. Сильно основный триэтиламин не оказывает, в отличие от тетрагидрофурана и диметоксистана, 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 магнийорганических 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.

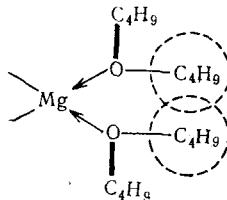
Несоответствие между основностью донора по отношению к протону и его способностью к координации обусловлено комбинированным действием ряда факторов, которые следует рассмотреть подробнее.

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 стericеские 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» дизопропилового эфира по отношению к реагенту Гриньяра:



Во втором случае, эквивалентном *F*-напряжению Брауна, более плотной сольватации препятствует общая стерическая затрудненность молекул аддента, 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 люисовским 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. Диметиловый 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 диэтоксиэтан, он оказывался значительно менее пригодным растворителем, чем диметоксиэтан^{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 N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамином, *a,a'*-диридилилом 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 M—C. Так, диметилбериллий образует мономерные комплексы с DME, N,N,N',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 непереходные 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 (BH₃) эта последовательность меняется (N<P>>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 II—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*_π—*d*_π 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) льюисовой 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 (CH₃)₃N, (CH₃)₃P, (CH₃)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. Рожков, Д. Херд, Р. Льюис, *Химия металлоорганических соединений*, ИЛ., М., 1963, стр. 37.
3. А. Ремик, *Электронные представления в органической химии*, ИЛ., М., 1950.
4. С. Евоген, *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. R. 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. McQuillian, 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. Matwyoff, 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. Grdenič, *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. Dorgan, *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. Coloniuss, 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. Gerteis, D. A. Bafus, J. A. Ladd, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2135 (1964).
33. H. Hashimoto, T. Nakao, 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, *ЖХХ* (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. Долгоплоск, В. А. Кропачев, Н. И. Николаев, *ДАН*, **110**, 605, 789 (1960); **115**, 516 (1957).
42. О. F. Beutel, 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. Egge, R. Woovsky, 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. Cuivigny, J. Normant, H. Normant, C. r., 258, 3502 (1964).
53. T. Cuivigny, 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. Несмиянов, 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. Щуковская, 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. Несмиянов, см.²⁴, Магний, бериллий, кальций, стронций, барий, Изд. 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. R. 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. Калягин, Т. А. Смолина, О. А. Реутов, *ДАН*, 155, 596 (1964).
75. S. Winstein, T. G. Grayson, *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, Изд. 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. Ahrlund, J. Chapp, 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, *Organic-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. Соловьевников, В. В. Воеводский, А. И. Шатеншнейер, *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).