

УДК 547.424

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ ЦИНКОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ И КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ
КООРДИНАЦИОННЫХ ЦИНКОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ*

Дж. Ж. ван дер Керк

В докладе продемонстрированы новые аспекты химии цинкорганических соединений. Первая часть доклада посвящена выяснению структуры координационных цинкорганических соединений $[R-Zn-X]_n$ и $[R-Zn-X-Y]_n$ в растворах (R — углеводородный радикал, X и Y — группировки, содержащие гетероатом с электронодонорными свойствами). Основные аспекты химии этих веществ показаны на примере взаимодействия с такими донорными молекулами, как пиридин и бис-диметиламиноэтан. Получены цинкорганические комплексные соединения с мостиковой структурой, в которых для атомов цинка реализуются координационные числа от трех до шести.

Вторая половина доклада посвящена применению координационных цинкорганических соединений в качестве катализаторов полимеризации и олигомеризации изоцианатов, α -окисей олефинов, альдегидов, β -лактонов и даже олефинов. Подробно обсуждается координационно-матричный механизм циклотримеризации изоцианатов, и механизм «координация — внедрение», приводящий в случае альдегидов, α -окисей и β -лактонов к высокомолекулярным стереоспецифическим полимерам, обладающим необычными свойствами.

Библиография — 10 наименований.

I. ВВЕДЕНИЕ

Химия цинкорганических соединений предмет не новый. Начало ее развития относится к 1850 г. и представляет собой один из ранних этапов как химии металлоорганических соединений, так и органической химии в целом. Цинкорганические соединения, в особенности диалкильные производные цинка, в течение нескольких десятилетий, вплоть до их замены около 1900 г. магнийорганическими соединениями, широко использовались в лабораторной практике в качестве алкилирующих агентов. Затем для цинкорганических соединений наступил длительный период забвения, продолжавшийся до 1960 г., когда началась вторая молодость этого раздела химии. Единственным исключением была реакция Реформатского, находившая в течение этого периода все более широкое распространение. Возрождение интереса к химии цинкорганических соединений, связанное, с одной стороны, с общим ренессансом в химии металлоорганических соединений, начавшимся на заре пятидесятых годов, с другой стороны — вызвано открытием Симмонсом и Смитом¹ в 1958 г. цинкорганических соединений, исключительно удобных для генерации карбена.

Возникновение нашего интереса к химии цинкорганических соединений относится к 1962 г., когда мы по предложению Международной организации по изучению свинца и цинка в Нью-Йорке начали разраба-

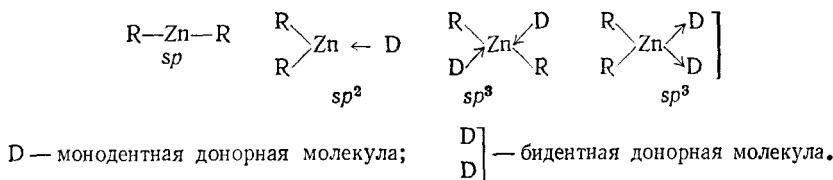
* Доклад на V Международном конгрессе по металлоорганической химии, Москва, август 1971 г. (см. Тезисы докладов, т. III, стр. 18. Перев. с англ. Ю. Е. Аронова). Полный текст доклада см. J. Pure Appl. Chem., 30, № 3—4 (1972).

тывать исследовательскую программу по изучению цинкорганических соединений. Начиная с этого времени, мы в Утрехте интенсивно занимаемся синтезом цинкорганических соединений и изучением возможностей их использования в органическом синтезе, причем центр тяжести наших исследований смешен в сторону координационной химии цинкорганических соединений и изучения катализического действия координационных цинкорганических соединений. Именно последним двум аспектам и посвящен этот доклад.

Двухвалентному цинку соответствуют два основных типа цинкорганических соединений: R_3Zn и RZX , где R — углеводородный радикал, или, в более общем случае, группа, связанная с атомом цинка с помощью связи цинк — углерод; X — атом галоида, или группа, связанная с атомом цинка с помощью гетероатомов, таких, как кислород, азот, сера, фосфор и др.

Все цинкорганические соединения сильно электронодефицитны, так как атом цинка в них, обладая четырьмя низшими орбиталами, доступными для образования связи, имеет только два валентных электрона. Электрофильный характер атома цинка как в его неорганических, так и органических соединениях, представляет собой одно из самых важных свойств, определяющих химическое поведение цинкодержащих соединений вообще, и цинкорганических соединений в частности. Наиболее значительным следствием этого является способность к образованию комплексных соединений. Ввиду того, что у атома цинка полностью заполненный $3d$ -уровень, при образовании комплексов используются незанятые электронные оболочки. В большинстве случаев, в образование координационных связей вовлекаются $4s$ - и $4p$ -уровни, что приводит к преимущественному осуществлению четырехкоординационного состояния посредством sp^3 -гибридизации. Более высокие координационные числа (пять и даже шесть), хотя и обычные в химии неорганических производных цинка, до самого последнего времени не были известны в химии цинкорганических соединений. Такие значения координационных чисел могут реализоваться при вовлечении $4d$ -орбиталей (sp^3d - и sp^3d^2 -гибридизация). Таким образом, все известные в настоящее время комплексные цинкорганические соединения являются *внешними* комплексами, хотя в некоторых случаях можно предположить обратное связывание за счет электронов $3d$ -орбиталей.

В этом докладе обсуждаются лишь некоторые аспекты работы, проводящейся в Утрехте по координационной химии цинкорганических соединений. При этом из рассмотрения исключается относительно простой раздел координационной химии соединений R_2Zn , где могут быть выделены следующие случаи.

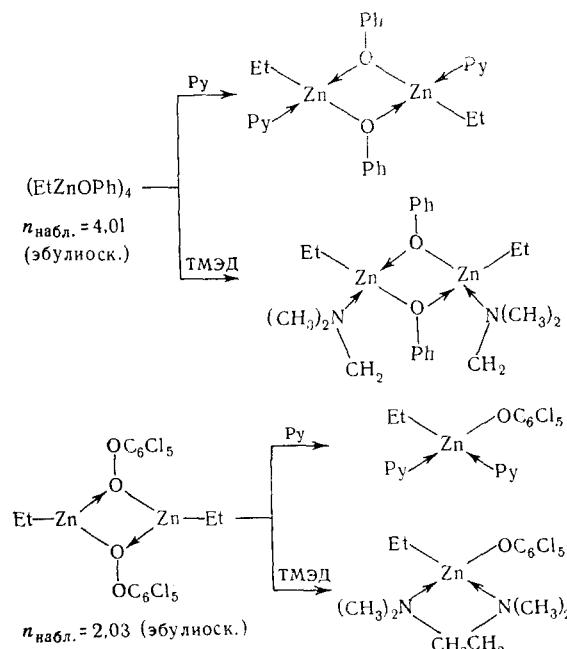


Среди соединений приведенного типа случаи трехкоординационного цинка редки, в то время как образование четырехкоординационного комплекса является правилом.

Далее на нескольких примерах будет обсуждаться координационная химия соединений типа $RZnX$.

II. КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ СОЕДИНЕНИЙ $RZnX$

В соединениях типа $RZnX$ электронодефицитный атом цинка связан с атомом, обладающим донорными свойствами. При этом следует ожидать, что для того, чтобы оба эти атома стали координационнонасыщенными, должна произойти молекулярная ассоциация в твердом состоянии или в растворе. И действительно, ни одно из указанного типа соединений не является мономерным. В качестве примера приведем координационное поведение этилцинкфеноксидов:



где $\text{Py} = \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$; $\text{TMЭД} = (\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$

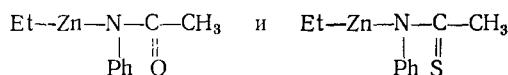
Этилцинкфеноксид в бензольном растворе представляет собой тетramer, структура которого, по всей вероятности, аналогична установленной Ширером и Спенсером² с помощью рентгеноструктурного анализа структуре метилцинкметоксида. В последнем соединении как атомы цинка, так и кислорода находятся в четырехкоординационном состоянии и расположены на ангулярных точках кубической решетки. Аналогично, тетramer этилцинкфеноксида состоит из двух димерных единиц, координационно связанных лицом к лицу с помощью цинк-кислородных мостиков. Эта структура может быть разорвана с помощью подходящих доноров, таких как пиридин (Py), с образованием димерного комплекса состава 2:2, или тетраметилэтилендиамина (ТМЭД), который образует мостиковый биядерный комплекс состава 2:1. В обоих случаях биядерный цинк-кислородный комплекс достаточно устойчив, чтобы противостоять дальнейшей атаке даже такого сильного донора, как ТМЭД.

В отличие от описанного выше примера этилцинкпентахлорфеноксид в бензольном растворе представляет собой димер, что является следствием значительно более сильного отрицательного индуктивного ($-I$) эффекта пентахлорфенильной группы, по сравнению с фенильной. Донорные свойства трехкоординированного атома кислорода при

этом слишком слабы для образования тетрамера путем координации лицом к лицу. Кроме того, и в самом димере Zn—O-мостики оказываются намного менее прочными, чем в незамещенном феноляте, что следует из образования моноядерного комплекса состава 1:2 с пиридином и моноядерного комплекса состава 1:1 с ТМЭД. Эти наблюдения хорошо иллюстрируют важность электронных факторов для координационного поведения.

Поведение цинкорганических соединений типа R—Zn—X—Y, в которых Y — органический радикал, содержащий, по крайней мере, еще один атом, обладающий донорными свойствами, а заместитель X—Y в целом служит бидентным лигандом, более сложно. Несколько примеров, приведенных ниже, взяты из работы, выполненной в Утрехте Нольтесом и Боецма.

Первый пример демонстрирует различное координационное поведение двух соединений: N-(этилцинк)ацетанилида и N-(этилцинк)тиоацетанилида:

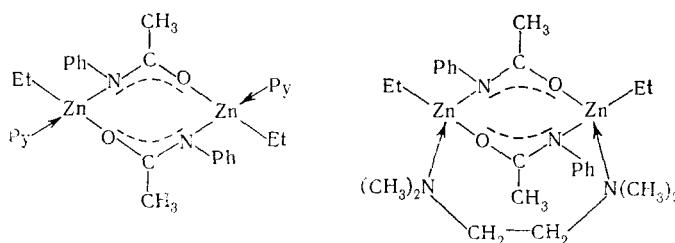


В кипящем бензole ацетанилид представляет собой тетramer, а тиоацетанилид — димер. Эти соединения легко получаются взаимодействием в бензole диэтилцинка с ацетанилидом или тиоацетанилидом в соотношении 1:1, соответственно. Оба соединения взаимодействуют с пиридином с образованием координационных соединений, которые, в соответствии с данными анализа и определения молекулярного веса, представляют собой комплексы с пиридином состава 2:2 и 1:1 соответственно. В то же время, с ТМЭД ацетанилид образует комплекс состава 2:1, а тиоацетанилид 1:1.

Приведенные ниже значения частот колебаний карбонильной группы имеют существенное значение при установлении структуры комплексов этилцинкаацетанилида:

	$\nu(\text{C=O}), \text{ см}^{-1}$
Ph—NH—CO—Me	1706
Et—Zn—NPh—CO—Me	1563
Ру-комплекс	1563
ТМЭД-комплекс	1560

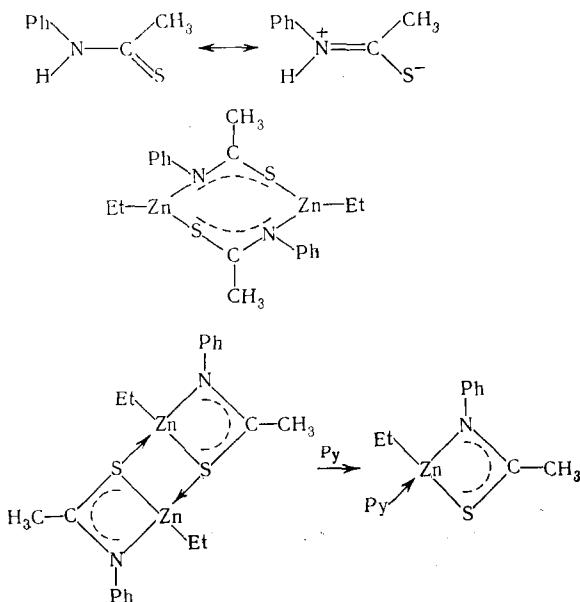
Тот факт, что в комплексах этилцинкаацетанилида как с Ру, так и с ТМЭД, сохраняются биядерные цинкорганические единицы, подтверждает предположение, что исходный тетрамер образовался за счет относительно слабой ассоциации двух димеров, в которых координационные связи значительно более прочные. Для этих димерных единиц на основании ИК-спектров предлагаются восьмичленные циклические структуры:



Значительное смещение полосы колебаний карбонильной группы в область меньших волновых чисел в спектре N -(этилцинк)ацетанилида, по сравнению с ацетанилидом, указывает на присутствие в молекуле цинкорганического соединения координационно связанной карбонильной группы. Эта полоса не сдвигается в сторону более высоких частот при образовании комплексов с Ру и ТМЭД. Это указывает на присутствие координационно связанной карбонильной группы в димерной единице. Данные ЯМР спектров указывают на то, что пиридиновый комплекс существует в виде двух быстро взаимопревращающихся конфигураций, в которых Ру-лиганды занимают *цис*- или *транс*-положения по отношению к восьмичленному циклу (широкий сигнал от ацетанилидных метильных групп). Узкий сигнал метильных групп, наблюдаемый в спектре комплекса с ТМЭД, с другой стороны, находится в соответствии с исключительной *цис*-конфигурацией, реализующейся в этом случае.

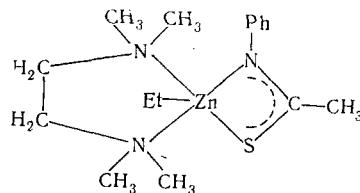
Таким образом, представляется хорошо установленным факт, что тетрамерный N -(этилцинк)ацетанилид построен из двух димерных единиц, представляющих собой восьмичленные координационно устойчивые кольца, которые связаны между собой лицом к лицу с помощью слабых координационных связей цинк—кислород или цинк—азот.

Для димерного N -(этилцинк)тиоацетанилида могут быть рассмотрены две структуры. Первая, содержащая восьмичленное кольцо и координационно ненасыщенный атом цинка, формально идентичная структуре димерной единицы, входящей в состав тетрамера этилцинкаацетанилида и его комплексов с Ру и ТМЭД, вторая, содержащая четырехчленные, включающие цинк и серу кольца, где четырехкоординационное состояние цинка обеспечивается за счет внутри- и межмолекулярных координационных связей, принимает во внимание значительно большую нуклеофильность атома серы в тиоамидах, по сравнению с нуклеофильностью атомов кислорода в амидах:



Тот факт, что с пиридином образуется комплекс состава 1:1, а не 2:2, делает восьмичленную структуру весьма маловероятной. Положительное свидетельство в пользу четырехчленной структуры получено из

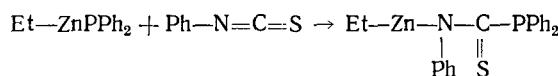
данных ЯМР-спектров. В присутствии пиридина межмолекулярные мостики Zn—S разрываются, в то время как внутримолекулярный мостик Zn—S сохраняется. Как уже сообщалось выше, с ТМЭД образуется комплекс состава 1:1. Данные ЯМР указывают на присутствие хелатированного лиганда ТМЭД. Учитывая, что спектральные характеристики тиоацетанилида в комплексах этилцинктиоацетанилида состава 1:1 с Ру и ТМЭД идентичны, можно предположить, что в комплексе с ТМЭД атом цинка находится в пентакоординационном состоянии:



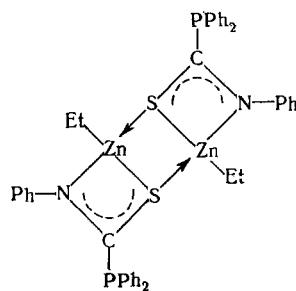
Для обоих возможных структур — тригональной бипирамиды и прямоугольной пирамиды — может быть постулировано по нескольку конфигураций. Приведенный пример — первый случай пентакоординации среди цинкорганических соединений.

Следующий пример более сложного поведения координационного цинкорганического соединения, имеющего мультидентный заместитель при атоме цинка, заимствован из одной из последних работ по синтетическому использованию соединений со связью цинк — фосфор.

При взаимодействии Р-(этилцинк)дифенилфосфина с фенилизотиоцианатом в соотношении 1:1 (1 час при 60° в бензole) осуществляется следующая реакция:



Оказалось, что чистое соединение представляет собой димер в разбавленном бензольном растворе. На основании спектральных данных мы пришли к выводу, что димер содержит кольцо Zn_2S_2 и внутримолекулярную координационную связь цинк — азот, аналогично структуре, обсуждавшейся выше:

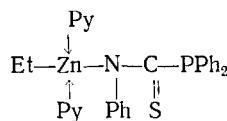


Это соединение образует слабый мономерный комплекс состава 2:1 с пиридином и прочный комплекс 1:1 с ТМЭД. В приведенной ниже таблице суммированы данные по положению полосы поглощения связи сера — углерод в ИК-спектрах некоторых обсуждавшихся соединениях.

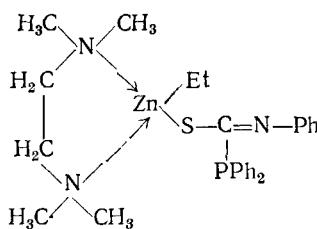
	$\nu (\text{C=S}), \text{ cm}^{-1}$
(I) $\text{HNPh}\cdot\text{CS}\cdot\text{PPh}_2$	980
(II) $[\text{EtZnNPh}\cdot\text{CS}\cdot\text{PPh}_2]_2$	968

(III)	$\text{EtZnNPh} \cdot \text{CS} \cdot \text{PPh}_2 \cdot 2\text{Py}$	987
(IV)	$\text{EtZnNPh} \cdot \text{CS} \cdot \text{PPh}_2 \cdot \text{TMЭД}$	925

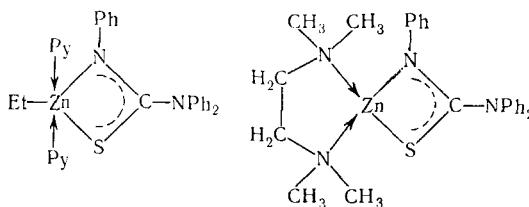
Соединение (I) демонстрирует характеристическую частоту тиокарбонильной группы для данного типа соединений. Понижение этой частоты у соединения (II) указывает на понижение порядка связи тиокарбонильной группы вследствие координации. Повышение $\nu_{C=S}$ у соединения (III) указывает на разрыв координационных связей цинк — сера; абсолютное значение этой полосы указывает на то, что характер тиокарбонильной группы в соединении (III) подобен характеру этой группы соединения (I). Четырехкоординационное окружение цинка сохраняется при этом за счет присоединения двух молекул пиридина:



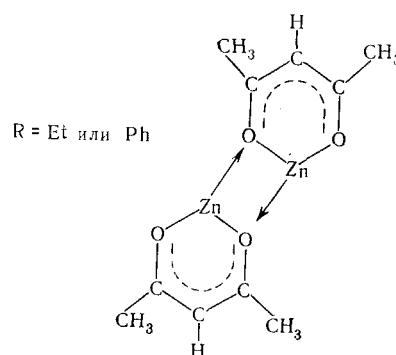
Очень сильное понижение $\nu_{(C-S)}$ при комплексообразовании с ТМЭД указывает на значительное ослабление связи углерод—серы. Одновременно $\nu_{(C-N)}$ сдвигается в сторону высоких частот, что указывает на повышение порядка связи углерод—азот. С учетом дополнительных спектральных данных, свидетельствующих в пользу бидентного характера лиганда ТМЭД, представляется наиболее убедительной следующая структура этого комплекса:



В настоящее время нет никаких данных, которые позволили бы объяснить механизм, определяющий различные пути расщепления координационного кольца пиридином и ТМЭД. В связи с этим интересно отметить отличия в поведении азотного аналога обсуждавшегося выше фосфорсодержащего соединения. *N*-(Этилцинк)трифенилтиомочевина $\text{EtZnNP} \cdot \text{CS} \cdot \text{NPh}_2$ представляет собой димер с такой же структурой, как у фосфорсодержащего аналога. Несмотря на то, что составы комплексов азотного и фосфорного аналогов с Ру и ТМЭД, соответственно, имеют одинаковый молекулярный состав, структуры этих комплексов различны. Данные ЯМР-спектров указывают, что в мономерных комплексах $\text{EtZnNPh} \cdot \text{CS} \cdot \text{NPh}_2\text{Ru}$ и $\text{EtZnNPh} \cdot \text{CS} \cdot \text{NPh}_2 \cdot \text{TMED}$ сохранились координационные связи цинк—азот и цинк—сера; атом цинка в обоих комплексах пентакоординирован:

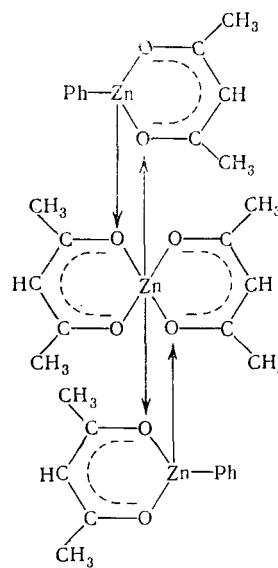


Третий пример взят из области координационной химии цинкорганических производных ацетилацетона. В ранних работах было показано, что при взаимодействии соединений R_2Zn (R =этил или фенил) с ацетилацетоном ($AcAc$) в соотношении 1:1 (в бензole при комнатной температуре) выделяется один моль RH и образуется димерное координационное соединение следующей структуры:



В соответствии с пониженными акцепторными свойствами этилзамещенного цинка по сравнению с фенилзамещенным, можно было ожидать, что этилзамещенное производное окажется менее устойчивым, чем фенилзамещенное. Однако при кристаллизации этих соединений из кипящего гексана неожиданно оказалось, что кристаллы фенилзамещенного соединения имеют состав не $PhZn \cdot AcAc$, а $(PhZn \cdot AcAc)_2 \cdot Zn(AcAc)_2$. Состав этого соединения был установлен по данным элементарного анализа и подтвержден определением молекулярного веса в бензole (найдено 740, вычислено 746). В то же время, этилцинкацетил-ацетонат после перекристаллизации не изменил своего состава.

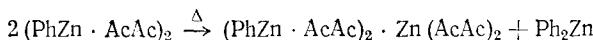
ИК-спектры фенилзамещенного цинкорганического соединения указывают на присутствие исключительно хелатированных ацетилацетатных лигандов, что приводит к следующей структуре этого соединения:



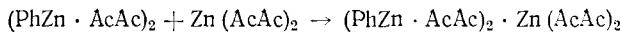
В этом трехъядерном комплексе два периферийных атома цинка тетракоординированы, в то время как центральный атом цинка — гексакоординирован. Приведенная структура находится в соответствии с данными рентгеноструктурного анализа *бис*-ацетилацетоната цинка. Последний в твердом состоянии имеет трехъядерную структуру с одним гекса- и двумя пентакоординированными атомами цинка³.

В ЯМР-спектре нашего трехъядерного комплекса при комнатной температуре имеется один сигнал для групп CH_3 и один сигнал протонов CH . Это свидетельствует о быстром обмене между «центральными» и «периферийными» ацетилацетонатными лигандами. При низких температурах эти сигналы расщепляются.

Можно предположить, что трехъядерный комплекс образуется в результате следующей реакции диспропорционирования:



Дополнительным подтверждением этой точки зрения является образование трехъядерного комплекса с большим выходом при взаимодействии фенилцинкаацетилацетоната и *бис*-ацетилацетоната цинка в молярном соотношении 2:1:

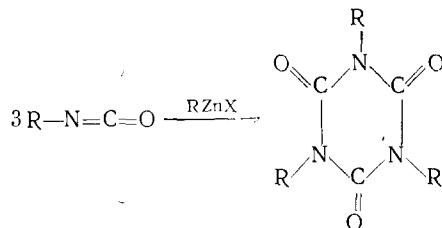


Как уже упоминалось выше, этилцинкаацетилацетонат не подвергается диспропорционированию. Трехъядерные комплексы не образуются ни при взаимодействии его с *бис*-ацетилацетонатом цинка, ни при длительном его нагревании при 60°.

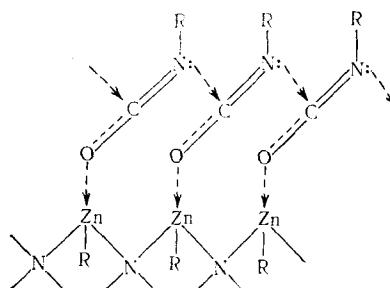
III. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ ЦИНКОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В течение последних пяти лет много внимания повсеместно уделялось каталитическому действию цинкорганических соединений, в особенности в реакции полимеризации.

Первые наблюдения в Утрехте над свойствами соединений типа $\text{R}-\text{Zn}-\text{X}$ позволили предложить их в качестве катализаторов олигомеризации и полимеризации. Первой из реакций этого типа была циклотримеризация алифатических и ароматических изоцианатов⁴:



Показано, что катализаторами этой реакции являются только те соединения типа RZnX , которые находятся в растворе в виде тримеров. Для реакции тримеризации может быть предложен следующий механизм. Тримерный, т. е. триметаллический, катализатор связывает координационно три молекулы изоцианата таким образом, что атомы кислорода последнего связываются с атомами цинка:



Для простоты на схеме приведена формула с открытой цепью вместо циклической.

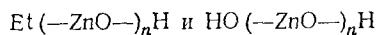
В результате смещения зарядов, сопровождающего такую координацию, происходит взаимодействие между нуклеофильными атомами азота и электрофильными атомами углерода соседних молекул изоцианата. Три молекулы изоцианата теперь присутствуют в координационном соединении в виде «пре-тримера». При добавлении достаточно сильного комплексообразующего агента, например избытка изоцианата, этот пре-тример вытесняется с катализатора и в результате соответствующего перераспределения электронов образуется тримерный изоцианурат. Таким образом, здесь мы встречаемся с координационно-матричным механизмом, в котором триметаллическое цинкорганическое соединение связывает координационно три молекулы изоцианата и располагает их в такой конфигурации, которая как стерически, так и электронно благоприятна для осуществления тримеризации. Ковалентные связи между активированными молекулами мономера образуются после разрыва первоначально завязавшихся координационных связей с катализатором, но не раньше. Замечательно, что цинкорганический катализатор совершенно не обладает электронным сродством по отношению к конечным теломерным продуктам олигомеризации изоцианатов—изоциануратам. Причина этого, вне сомнения, состоит в том, что свободные электронные пары трех атомов кислорода расположены в пространстве на почти плоской молекуле изоцианурата, что делает стерически невозможной одновременную координацию с тремя атомами цинка молекулы катализатора. Первоначально мы предполагали, что координационно-матричный механизм является общим для катализа цинкорганическими соединениями. Дальнейшие исследования показали, что это не соответствует действительности; в большинстве случаев реализуется механизм «координация—внедрение».

До сих пор не найдены цинкорганические соединения, которые как таковые катализировали бы олигомеризацию или полимеризацию по двойной связи углерод—углерод. Однако в Утрехте было показано, что в результате комбинации некоторых цинкорганических соединений с соединениями переходных металлов могут быть получены весьма специфические и активные системы для циклополимеризации бутадиена, а также для моно- и полиалкилирования ароматических соединений терминалными олефинами. Такие системы в настоящем обзоре обсуждаться не будут.

Показано, что некоторые цинкорганические соединения являются превосходными катализаторами стереоспецифической полимеризации альдегидов, лактонов и эпоксидов.

В последние годы линейная гомополимеризация эпоксидов, в особенности окиси этилена, окиси пропилена и эпихлоргидрина, а также сопо-

лимеризация эпоксидов приобрели большое практическое значение. Для этих полимеров найдено большое количество важных областей применения, сфера их применения простирается от водорастворимых загустителей до эластомеров специального назначения. Среди систем, подходящих в качестве катализаторов для гомо- и сополимеризации эпоксидов цинкорганические соединения, несомненно, занимают первое место, в основном, благодаря работам групп под руководством Цурюта⁵ и Фурукава^{6, 7} в Японии. Цурюта, в частности, занимался изучением механизма органоцинк-катализируемой стереорегулярной полимеризации окиси пропилена под действием систем диэтилцинк/вода. Предполагают, что образующиеся при контролируемом гидролизе диэтилцинка вещества типа:



являются каталитически активными агентами⁵.

Катализаторы полимеризации эпоксидов совершенно другого типа на основе цинкорганических соединений были разработаны в Утрехте. Окиси этилена и пропилена могут быть гомополимеризованы и сополимеризованы в полимеры исключительно большого молекулярного веса. В случае окиси пропилена получается высокопрочный стереорегулярный полимер. К моему сожалению, в настоящее время невозможно сообщить какие-либо данные о природе этих катализаторов.

Механизмы полимеризации альдегидов и лактонов также детально изучены в Утрехте. Результаты этой работы обсуждаются ниже.

1. Полимеризация альдегидов

Простейший альдегид, формальдегид, полимеризуется в продукты с высоким молекулярным весом с помощью большего количества катализаторов. Основная проблема промышленного производства полиформальдегида состоит в стабилизации готового продукта от термической деструкции и ничего общего не имеет со стадией полимеризации.

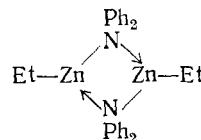
До последнего времени не были известны удовлетворительные системы для полимеризации высших альдегидов, в том числе и в первую очередь — ацетальдегида. Реакционная способность некоторых типов цинкорганических соединений по отношению к карбонильной группе привела нас к систематическому изучению катализируемой цинкорганическими соединениями полимеризации альдегидов. Одна из основных проблем, связанных с полимеризацией альдегидов, кроме формальдегида, состоит в том, что во время реакции генерируются асимметрические атомы углерода. При этом полимер с полезными свойствами может образоваться только в результате стереорегулярной полимеризации. Наша работа в области цинкорганических соединений как потенциальных катализаторов полимеризации альдегидов привела к открытию Овермарсом удивительно стереоспецифической катализитической системы, с помощью которой альдегид, например ацетальдегид, может быть превращен с высоким выходом в почти полностью стереорегулярный (изотактический) полиацетальдегид. Полимеризацию следует проводить при температуре ниже некоторой предельной, которая для полиацетальдегида составляет примерно -40° . При более высокой температуре полимеризация не идет. В большинстве случаев мы работали при температуре -70° . В случае использования действительно активного катализатора полимеризация при этой температуре проходит очень быстро. Изотактическая структура полимеров была доказана с помощью ИК-спектроскопии.

Следует отметить две различные катализитические системы, которые приводят к получению подобных конечных продуктов:

a — Комбинация *диарилцинка* (например дифенилцинка) и N-ариламида (например ацетанилида) в качестве сокатализатора в углеводородном растворителе. Вода, даже в виде следов, обладает сильным дезактивирующим действием.

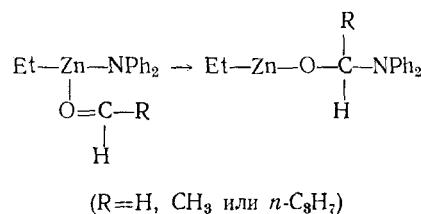
б — Комбинация диалкилцинка (например диэтилцинка), органического амида или другого соединения, содержащего структурный фрагмент $-\text{N}(\text{R})-\text{C}=\text{O}$, в качестве сокатализатора и воды в качестве активатора в углеводородном растворителе.

Катализическая система б особенно эффективна и удобна в приготовлении. В то время как диэтилцинк сам по себе неактивен, система диэтилцинк/вода, как это выяснилось благодаря интенсивным исследованиям японских химиков⁵, является эффективным катализатором полимеризации ацетальдегида. Однако приготовление такого катализатора требует длительной и утомительной процедуры. Дополнив эту систему амидом органической кислоты, мы показали, что исключительно активный катализатор может быть приготовлен за время, измеряемое минутами. Хотя система б является наиболее активной, известной в настоящее время, многие другие цинкорганические соединения обладают вполне приемлемой активностью для полимеризации альдегидов. С целью пролить свет на *механизм полимеризации* мы выбрали в качестве модельного катализатора N-(этилцинк)дифениламин. Это соединение легко выделяется, растворимо в углеводородах и обладает умеренной катализической активностью:



Нашей целью было выяснение природы стадий инициирования и развития цепи в реакции полимеризации алифатических альдегидов, катализируемой этилцинкдифениламином.

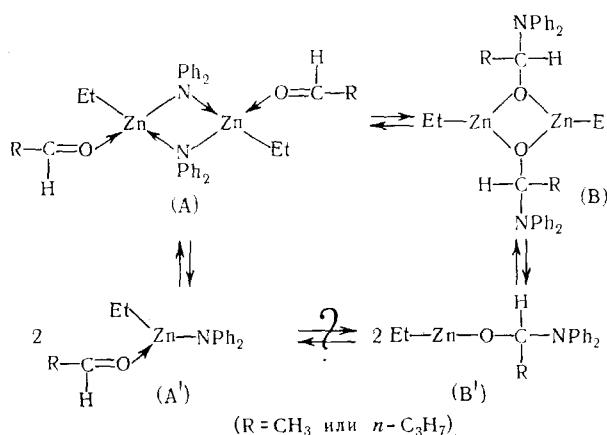
При обработке N-(этилцинк)дифениламина в бензольном растворе эквимолярным количеством уксусного или масляного альдегида при комнатной температуре, или эквимолярным количеством формальдегида при 80° образуются легко выделяемые кристаллические аддукты состава 1 : 1. Растворы этих аддуктов при -70° являются такими же активными катализаторами полимеризации альдегидов, как и исходный N-(этилцинк)дифениламин. При наблюдении за ходом реакции образования этих 1 : 1 аддуктов с помощью ЯМР-спектроскопии было показано, что во всех случаях сигнал протона альдегидной группы с $\delta = 9,5$ м. д. быстро исчезает, одновременно появляется новый сигнал в области $\delta = 6,0$ м. д., где обычно расположены сигналы протонов ацеталей. Эти факты указывают на то, что прошла реакция внедрения:



в результате которой образовалось цинковое производное неизвестного α -аминоспирта.

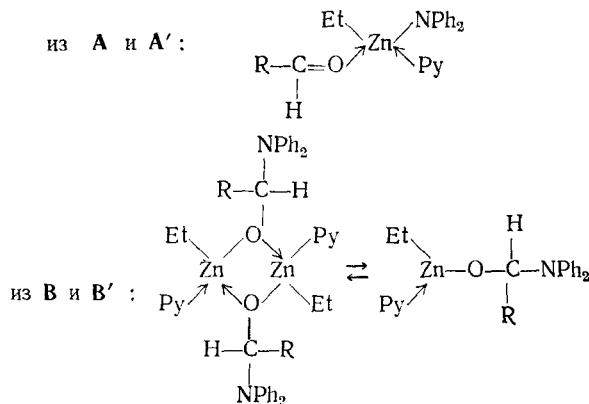
Криоскопическое определение молекулярного веса в бензоле показывает, что аддукт с формальдегидом представляет собой недиссоциирующий тетramer $[\text{Et}_3\text{ZnCH}_2\text{NPh}_2]_4$, имеющий, подобно простым алкилцинк-алкоксидам, кубическую структуру. Аддукты с уксусным и масляным альдегидами, обладающие весьма близкими свойствами, представляют собой сильно диссоциированные димеры. Их ИК-спектры (характеристическая полоса поглощения в области $530-560 \text{ cm}^{-1}$) указывают на наличие кольца Zn_2O_2 . Кроме того, оба аддукта имеют полосу поглощения в области 1500 cm^{-1} , характерную для координированной карбонильной группы.

Эти данные указывают на то, что в растворах аддуктов N -(этилцинк)-дифениламин/альдегид или масляный альдегид осуществляется следующая система равновесий:

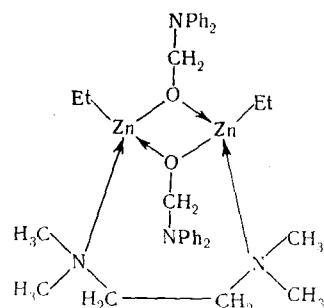


Первой стадией взаимодействия между координационно ненасыщенным димерным этилцинкдифениламином и эквимолярным количеством альдегида является образование координационно насыщенного димерного комплекса (A). Из данных ЯМР-спектроскопии можно сделать вывод, что вслед за стадией образования координационного соединения осуществляется быстрое внедрение карбонильной группы по связи цинк — азот, что приводит к образованию координационно ненасыщенного димерного вещества (B). Данные по определению молекулярного веса говорят о том, что димерные вещества (A) и (B) в растворе частично диссоциируют на соответствующие мономерные соединения (A') и (B'). Существует ли между A и B такое же равновесие, как между A' и B', не установлено.

Аддукты этилцинкдифениламина с альдегидами реагируют с пиридином, образуя комплексы со стехиометрией $1:1:1$, которые, в соответствие с данными по определению молекулярного веса, представляют собой диссоциирующие димеры. При взаимодействии этих аддуктов с пиридином альдегид не высвобождается. Этот факт говорит о том, что пиридин является слишком слабым донором, чтобы вытеснить координационно связанный альдегид из A или A', и может занимать только свободные акцепторные места у атомов цинка. На основании этих данных, для аддуктов с пиридином могут быть предложены следующие структуры:

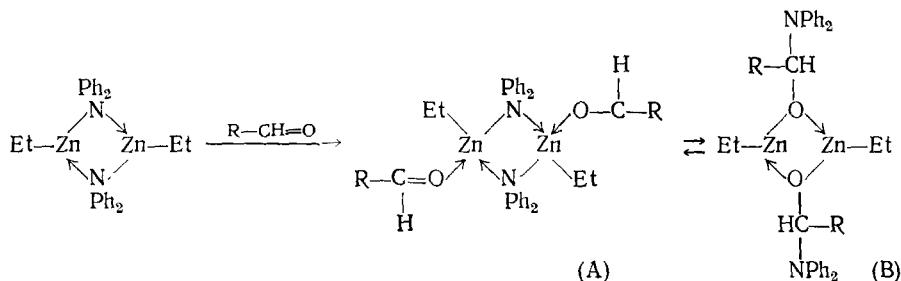


При взаимодействии диссоциирующих димерных аддуктов этилцинкдифениламина с ацетальдегидом или масляным альдегидом со значительно более мощным координационным агентом — ТМЭД — происходит отрыв радикалов и полностью выделяется соответствующий альдегид. В то же время, ТМЭД разрывает недиссоциирующий тетрамерный аддукт этилцинкдифениламина с формальдегидом, образуя комплекс $[(EtZnOCH_2NPh_2)_2] \cdot TMED$ состава 2:1, имеющий мостиковую структуру:



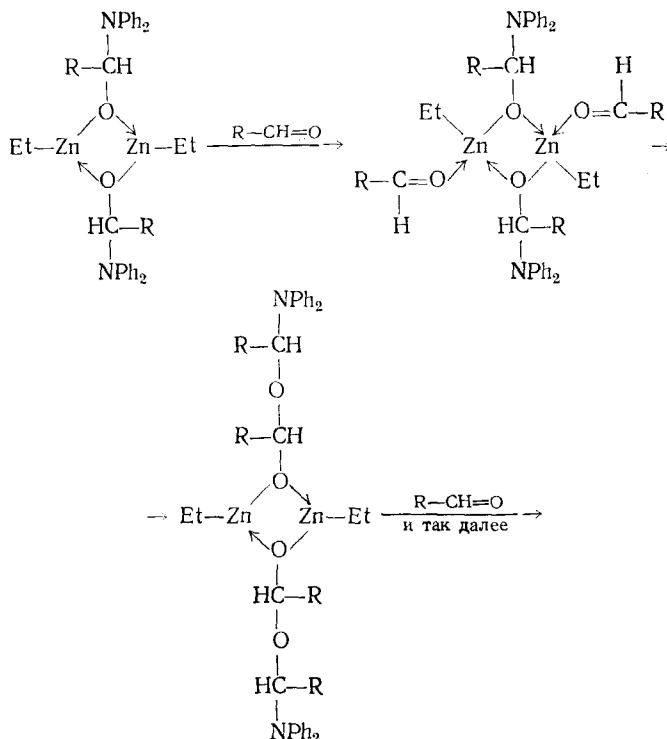
Этот комплекс сильно диссоциирует в растворе.

Приведенные выше результаты позволяют предложить следующий механизм полимеризации альдегидов под действием цинкорганических катализаторов. Как уже упоминалось, при комнатной температуре между этилцинкдифениламином и альдегидом осуществляется следующая реакция:



Как **A**, так и **B** одновременно находятся в равновесии с соответствующими мономерными соединениями. Координационно ненасыщенное вещество (B), в принципе, способно координационно связывать альдегид, од-

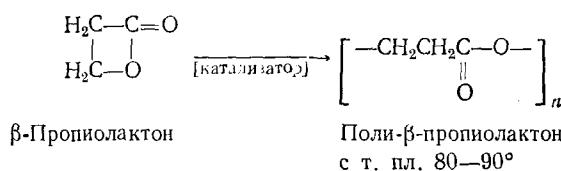
нако выше некоторой предельной температуры не происходит внедрения координированной карбонильной группы по связи цинк — кислород, или такое внедрение оказывается обратимым. Ниже этой предельной температуры осуществляется быстрая стадия механизма «координация — внедрение», что приводит, в конечном счете, к полиальдегидам с высоким молекулярным весом и высокой степенью стереоспецифичности:



В комплексе катализатора с растущим полимером как атом цинка, так и атом углерода, координационно связанные с атомом кислорода, являются асимметрическими и, можно предположить, что они оба предопределяют стереорегулярность полимеризации.

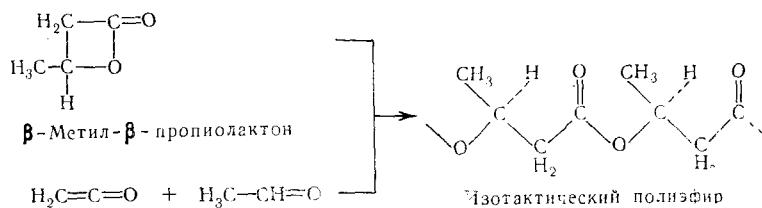
2. Полимеризация β -лактонов

При изучении катализитического действия цинкорганических соединений было найдено, что некоторые соединения типа $R-Zn-X$ являются превосходными катализаторами полимеризации с раскрытием цикла β -лактонов:



Полимеры такого типа, так же, как и другие алифатические полиэфиры, имеют слишком низкую для практического применения температуру плавления. Учитывая высокую стереоспецифичность, проявленную цинкорганическими катализаторами при полимеризации альдегидов, имело смысл рассмотреть возможность использования таких катализаторов

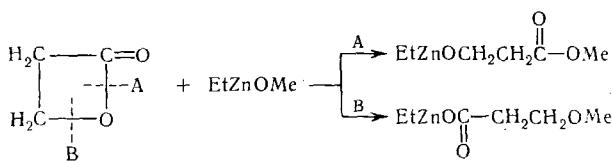
для полимеризации соответствующих β -лактонов и для прямой сополимеризации кетенов и альдегидов в стереорегулярный полиэфир:



Для полимеров с изотактической структурой можно ожидать существенного повышения температуры плавления, и действительно, полимер, изображенный выше, размягчается не ниже 170°. Одновременно с работами, имеющими практическое направление, мы начали изучать механизм полимеризации β -лактонов с открытием цикла, катализируемый цинкогорганическими соединениями.

Так же, как и в случае изучения механизма полимеризации альдегидов, мы выбрали удобные модельные системы, имеющие координационные связи β -пропиолактон/этилцинкметоксид и β -пропиолактон/этилцинкдифениламин.

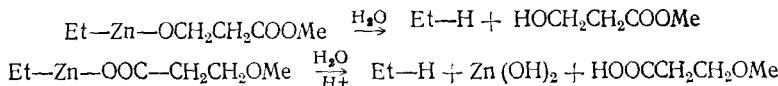
Взаимодействием при комнатной температуре в бензольном растворе β -пропиолактона с эквимолярными количествами этилцинкметоксида или этилцинкдифениламина образуются сложные смеси продуктов. Исходя из сопутствующих изменений в ИК- и ЯМР-спектрах, можно утверждать, что при этом раскрывается лактонное кольцо и сохраняется связь между этильной группой и атомом цинка. Раскрытие лактонного кольца цинкогорганическим соединением может осуществляться по двум направлениям: с разрывом связи ацил — кислород, что должно приводить к алкилцинкалкоксидам (A), или с разрывом связи алкил — кислород, в результате чего должны получаться алкилцинккарбоксилаты (B):



Иши и сотр. показали, что триметилсилил⁸- и триметилгермилдиалкиламины⁹ реагируют с β -пропиолактоном с разрывом связи алкил — кислород (B), в то время, как соответствующее производное триметилолова разрывает связь ацил — кислород (A)⁹. Как сообщалось¹⁰, в случае метоксида триметилолова преобладает направление (A), однако селективность уменьшается с ростом полярности растворителя.

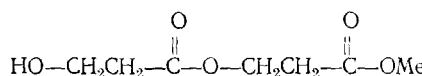
В исследованном нами случае сложность реакционной смеси не позволила прямо идентифицировать продукты реакции. Вследствие этого мы использовали следующую методику. Этилцинкметоксид смешивали с эквимольным количеством β -пропиолактона при 75° в бензольном растворе. По истечении трех часов исчезает полоса поглощения β -лактонного кольца при 1848 cm^{-1} . Одновременно появляется широкая полоса поглощения сложноэфирной группы при 1736 cm^{-1} . Полоса поглощения карбоксильной группы при 1600 cm^{-1} отсутствует. Эти факты говорят о том, что осуществляется исключительно разрыв связи ацил — кислород. При гидролизе реакционной смеси образуется гидроокись цинка и этиан. Менее летучая органическая фракция представляет собой смесь двух ве-

ществ в приблизительно равных количествах, которые могут быть разделены дистилляцией. Нижекипящий компонент был идентифицирован как метиловый эфир 3-оксипропионовой кислоты. При этом не найдено даже следов 3-метоксипропионовой кислоты:



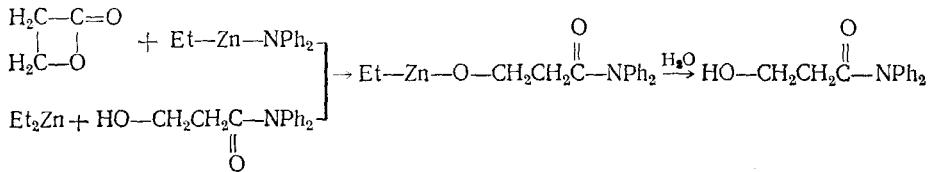
Взаимодействие метилового эфира β -оксипропионовой кислоты с диэтилцинком приводит к продукту, обладающему спектральными характеристиками реакционной смеси, в то время как взаимодействие диэтилцинка с 3-метоксипропионовой кислотой приводит к другим продуктам. Эти реакции подтверждают, что раскрытие лактонного **кольца** осуществляется исключительно по реакционному пути A, т. е. с разрывом связи ацил — кислород.

Высококипящий компонент идентифицирован, как 2-(метоксикарбонил) этиловый эфир 3-оксипропионовой кислоты:

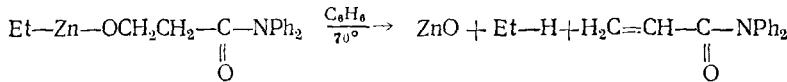


Выделение этого соединения однозначно свидетельствует о том, что катализируемая этилцинкметоксидом полимеризация β -пропиолактона осуществляется путем внедрения молекул мономера по связи $\text{Zn}-\text{O}$ комплекса растущей полимерной цепи с катализатором в результате расщепления связи ацил — кислород лактонного кольца.

Этилцинкдифениламин реагирует с β -пропиолактоном намного быстрее, чем метоксид. Аналогичными методами может быть показано, что и в этом случае осуществляется исключительно разрыв связи ацил — кислород лактонного кольца:

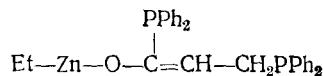


В то время как соответствующий метиловый эфир термически устойчив, дифениламид легко разлагается при 70° в бензольном растворе, образуя N,N-дифенилакриламид:

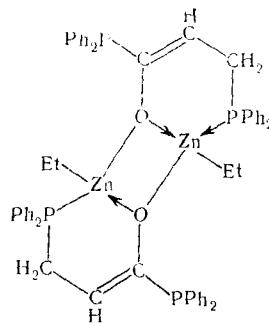


Можно предположить, что механизм катализируемой этилцинкдифениламином полимеризации β -пропиолактона очень похож на обсуждавшийся выше для этилцинкметоксида механизм.

Было найдено, что система β -пропиолактон — этилцинкдифенилфосфин ведет себя совершенно отличным образом. При этом совсем не образуется высокомолекулярного полиэфира, а неожиданно получается с выходом 56% в расчете на этилцинкдифенилфосфин следующее соединение:

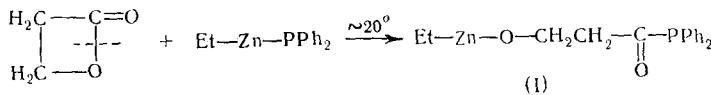


представляющее собой димер, имеющий структуру:

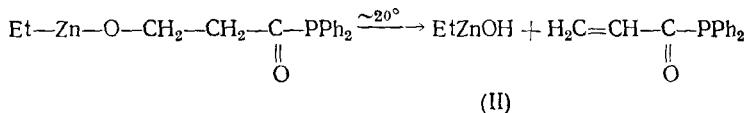


Для объяснения образования этого вещества мы предлагаем следующую схему:

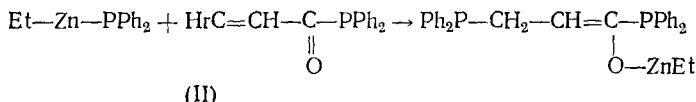
1. Реакция β -пропиолактона по связи $Zn-P$ этилцинкдифенилфосфина. Можно предположить, что и в этом случае осуществляется разрыв связи ацил — кислород, подобно тому, как это происходит в реакции с этилцинкметоксидом и дифениламином:



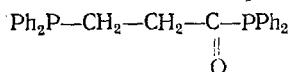
2. Учитывая удивительную термическую неустойчивость обсуждавшегося выше соответствующего азотсодержащего соединения, можно предположить, что фосфорсодержащий аналог (I) претерпевает подобное же, но гораздо более быстрое разложение:



3. В конечном счете происходит $1:4$ взаимодействие соединения (II) со связью $Zn-P$:



После гидролиза следовало ожидать образования соединения



которое должно быть очень неустойчивым. Сопряженное присоединение цинкорганического фосфина, подобное обсуждавшемуся выше, ранее не было описано.

* * *

В конце этого обзора мне следует сделать одно общее замечание. Ограничив себя, в основном, работами, проделанными в Утрехте, я попытался продемонстрировать структуру и реакционную способность цинкорганических координационных соединений *в растворе*. Приведен-

ные структуры соединений основаны на соответствующих спектральных данных (УФ, ИК, ЯМР). При этом нельзя забывать, что эти структуры, в лучшем случае, представляют собой лишь моментальный снимок *динамической* в действительности ситуации. Здесь, мне кажется, я затрагиваю один из наиболее существенных аспектов координационной химии металлоорганических соединений, который часто забывают. Весьма привлекательные результаты рентгеноструктурного анализа координационных соединений, в принципе, не могут быть использованы для объяснения поведения таких соединений в обычных условиях проведения реакций. Результаты рентгеноструктурного анализа информируют нас о статическом состоянии, реализующемся в кристаллах, где определяющее значение имеет энергия решетки. С другой стороны, те же самые соединения в растворе представляют собой весьма подвижные системы, причем даже небольшие изменения полярности растворителя могут привести к существенным изменениям в их координационном поведении и, таким образом, реакционной способности.

Чтобы проиллюстрировать высказанную точку зрения можно упомянуть описанный выше тримерный цинкорганический катализатор циклотримеризации изоцианатов. Это соединение в бензольном растворе, где оно проявляет катализическую активность, представляет собой диссоциирующий тример. В то же время, данные рентгеноструктурного анализа свидетельствуют о тетramerной структуре этого соединения в твердом состоянии.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. E. Simmons, R. D. Smith, J. Amer. Chem. Soc., **80**, 5323 (1958); **81**, 4256 (1959).
2. H. M. M. Shearer, C. B. Spencer, Chem. Comm., **1966**, 194.
3. M. J. Bennett, F. A. Cotton, R. Eiss, R. C. Elder, Nature, **174** (1967).
4. J. G. Noltes, J. Boersma, J. Organometal. Chem., **7**, P6 (1967).
5. M. Ishimori, O. Nakasugi, N. Takeda, T. Tsuruta, Makromol. Chem., **115**, 103 (1968).
6. J. Furukawa, Y. Kumata, K. Yamada, T. Fueno, J. Polymer Sci., C **23**, 711 (1968).
7. M. Nakaniwa, I. Kameoka, K. Ozaki, J. Furukawa, Makromol. Chem., **138**, 209 (1970).
8. K. Itoh, S. Sakai, Y. Ishii, J. Org. Chem., **31**, 3948 (1966).
9. K. Itoh, S. Sakai, Y. Ishii, Tetrahedron Letters, **1966**, 4941.
10. K. Itoh, S. Kobayashi, S. Sakai, Y. Ishii, J. Organometal. Chem., **10**, 451 (1967).

Институт органической химии и Лаборатория органической химии Государственного университета, Уtrecht, Нидерланды