

УДК 547.432

РЕАКЦИИ АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ДОНОРАМИ ЭЛЕКТРОНОВ *

C. Пасынкевич

Исследование реакций алюминийорганических соединений с донорами электронов важно для понимания структуры каталитических систем и механизма катализа на основе алюминийорганических соединений. Взаимодействие последних с донорами электронов начинается с образования соответствующих донорноакцепторных комплексов. В качестве доноров электронов исследованы нитрилы, кетоны, сложные и простые эфиры, хлористые алкилы и хлорангидриды кислот. Определены теплоты образования, состав и молекулярный вес соответствующих комплексов, а также изучены их ИК- и ЯМР-спектры. Образующиеся донорноакцепторные комплексы при определенных условиях могут реагировать дальше с образованием продуктов реакций присоединения, восстановления, элиминирования, внедрения или циклизации. Установлено, что направление и механизм реакций комплексов определяются температурой, молярным соотношением реагентов (алюминийорганического соединения к донору электронов), кислотностью алюминийорганического соединения, распределением электронной плотности в реагирующем комплексе и его молекулярной структурой.

Библиография — 29 наименований.

Алюминийорганические соединения впервые синтезировали сто двадцать лет назад¹. При взаимодействии исдистого этила с алюминием авторы получили сесквиодид этиалюминия.

Однако еще девяносто лет химия алюминийорганических соединений развивалась в незначительной степени. Только в пятидесятых годах нашего столетия, благодаря работам Циглера и его сотрудников, положение решительно изменилось.

Разработка прямого синтеза алюминийорганических соединений из алюминия, α -олефинов и водорода, а также открытие метода полимеризации этилена без давления, вызвали огромный интерес. Эти работы положили начало научным и технологическим исследованиям в области алюминийорганических соединений во многих научных центрах мира.

Алюминийорганические соединения оказались очень интересным объектом исследований в теоретическом и практическом смысле. Особенно большой интерес представляет их способность образовывать комплексные соединения, включая аутокомплексы, большая реакционная способность, проблемы строения и вопросы, связанные с теорией валентности.

Несмотря на то, что после открытий Циглера прошло уже двадцать с лишним лет, интерес к химии алюминийорганических соединений не ослаб. Главной причиной этого является исключительно большое практическое значение алюминийорганических соединений как компонентов комплексных каталитических систем.

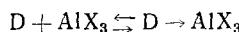
* Доклад на V Международном конгрессе по металлоорганической химии, Москва, август 1971 г. (см. Тезисы докладов т. III, стр. 8). Полный текст доклада см. J. Pure Appl. Chem., 30, № 3—4 (1972).

Такие системы используются в ряде процессов полимеризации, сополимеризации, олигомеризации, алкилирования, карбонилирования, восстановления и т. п. В процессе получения активной катализитической системы существенную, иногда решающую, роль играют вещества — доноры электронов, применяемые в качестве растворителей или активаторов. Поэтому изучение реакций алюминийорганических соединений с донорами электронов способствует выяснению строения катализитической системы и механизма катализа.

В настоящей работе обсуждаются реакции алюминийорганических соединений с органическими донорами электронов.

Атом алюминия обладает свободными $3p$ - и $3d$ -орбиталами с достаточно низкими энергетическими уровнями. Это обусловливает легкость образования комплексов с донорами электронов. Поэтому первая стадия реакции между алюминийорганическим соединением и донором электронов заключается в образовании комплекса, иногда настолько стойкого, что он может быть выделен в индивидуальном состоянии и исследован.

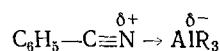
К настоящему времени получены комплексы алюминийорганических соединений с нитрилами²⁻⁵, эфирами, сложными эфирами. Предполагается существование комплексов с кетонами, хлористыми алкилами и хлорангидридами кислот. Реакции образования комплексов схематически можно представить в виде следующей схемы:



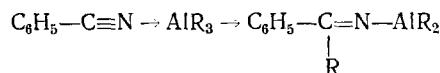
где D = донор электронов; X = алкил, арил, галогенид и пр.

Полученный комплекс при определенной температуре может реагировать дальше. Как правило, последующие превращения представляют собой реакции присоединения, восстановления, элиминирования, внедрения и циклизации. Следует подчеркнуть, что алюминийорганические соединения реагируют с нитрилами, кетонами, сложными и простыми эфирами и т. д. только согласно подобным механизмам. Это обстоятельство позволяет сделать общие заключения о механизме происходящих процессов и облегчает исследование неизвестных до сих пор реакций.

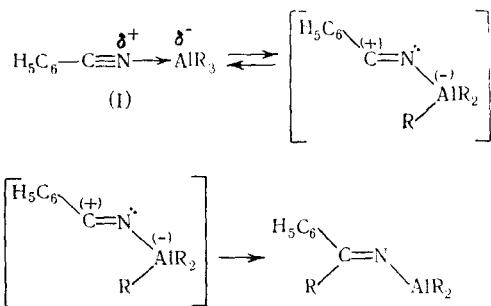
Наш обзор начнем с реакций алюминийорганических соединений с нитрилами. Нитрилы с алюминийорганическими соединениями образуют стойкие при комнатной температуре комплексы²⁻⁵ при молярном отношении реагентов 1 : 1. Эти комплексы имеют линейную структуру и могут быть представлены следующим образом:



При повышенной температуре комплекс подвергается реакции присоединения, образуя алюминиевое производное кетамина:

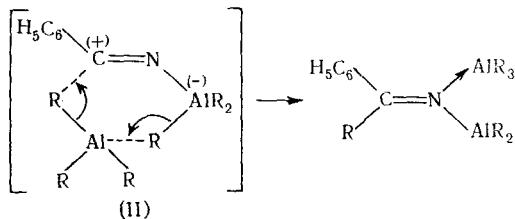


Подробно изучена реакция присоединения триметилалюминия к бензонитрилу⁶⁻⁷. Установлено, что скорость этой реакции зависит от мольного отношения реагентов. Реакция присоединения протекает значительно быстрее при мольном отношении реагентов 1 : 2 (избыток триметилалюминия). Следующая схема разъясняет механизм этой реакции:



Линейный комплекс (I) при повышенной температуре вследствие изменения гибридизации атома азота с sp на sp^2 изменяет также геометрическую структуру. Это способствует сближению группы R с положительно заряженным атомом углерода нитрильной группы. В результате может произойти внутримолекулярная перегруппировка с миграцией группы R вместе с парой электронов от атома алюминия к атому углерода.

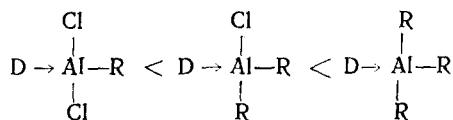
При мольном отношении 1 : 2 образуется промежуточный трехмолекулярный комплекс (II):



В этом комплексе, благодаря шестицентровой системе, достигается максимальное сближение группы R с углеродом нитрильной группы. Именно этот факт объясняет значительно большую скорость реакции присоединения при молярном отношении реагентов 1 : 2, чем при 1 : 1.

Вышеуказанное правило зависимости скорости реакции присоединения от мольного отношения реагентов действительно также и для реакции присоединения алюминийорганических соединений к другим донорам электронов.

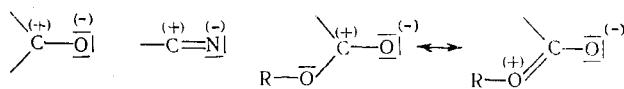
Кроме влияния отношения реагентов на ход реакции присоединения, следует упомянуть также влияние типа алюминийорганического соединения. Выход продуктов реакции присоединения в большей степени зависит от характера алюминийорганического соединения. Однако следует подчеркнуть, что это обстоятельство совсем не сказывается на механизме реакции. Выход продуктов реакции присоединения исследовался в зависимости от вида метилалюминиевого соединения на примере бензонитрила⁸, метакрилонитрила⁹ и бензилицианида¹⁰. Во всех этих реакциях выход продуктов присоединения возрастает в ряду $\text{RAICl}_2 < \text{R}_2\text{AlCl} < \text{R}_3\text{Al}$, и, таким образом, зависит от кислотности алюминийорганического соединения. Это связано, естественно, с большей легкостью отрыва группы R вместе с парой электронов от атома алюминия, когда алюминийорганическое соединение является более слабой кислотой Льюиса:



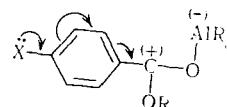
Наоборот, для сильной кислоты (стягивание электронов атомами хлора) отрыв $R^{(-)}$ затруднен и реакция присоединения протекает с низким выходом.

Таким образом, второе правило можно сформулировать следующим образом: реакция присоединения протекает тем легче, чем более слабой кислотой является алюминийорганическое соединение. Это правило действительно только для того же самого донора электронов. Для различных доноров электронов реакция присоединения протекает тем легче, чем более сильным основанием является донор электронов. С ростом основности облегчается отрыв $R^{(-)}$ от атома алюминия, что способствует протеканию реакции присоединения.

В активном комплексе алюминийорганического соединения с донором электронов реакция присоединения протекает тем легче, чем больший положительный заряд возникает на атоме углерода нитрильной или карбонильной группы. Следующие формулы кетона, нитрила и сложного эфира указывают, что самый большой положительный заряд появляется в кетонах:



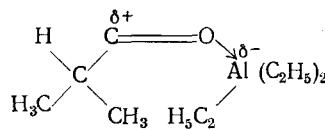
Заряд на атоме углерода нитрильной группы уменьшается вследствие частичной его компенсации двойной связью углерод — азот. Подобным образом положительный заряд углерода карбонильной группы сложного эфира значительно уменьшен в результате перехода электронов с группы OR к углероду карбонильной группы. Исследование влияния положительного заряда на выход реакции присоединения проводилось для пара-замещенных сложных эфиров ароматического ряда с триэтилалюминием¹¹. Для различных заместителей X геометрическая структура и пространственные затруднения в реагирующем комплексе являются постоянными величинами и изменяется только электрофильтность углерода карбонильной группы:



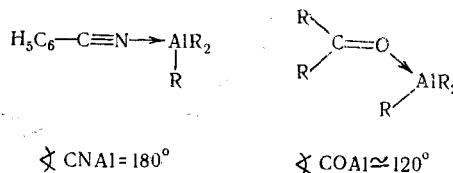
Электронодонорные заместители уменьшают положительный заряд на углероде и тем самым затрудняют перегруппировку. Электроноакцепторные заместители обладают противоположным эффектом. Выход продуктов реакции в большой степени зависит от вида заместителя и, например, в случае $X = \text{OCH}_3$ и CN изменяется в четыре раза.

Отсюда можно заключить, что положительный заряд на атоме углерода, к которому переходит группа R, содействует перегруппировке.

Существенную роль в реакции присоединения играет также пространственное строение комплекса. Чтобы перегруппировка происходила легко, должно иметь место существенное сближение группы R с атомом углерода. В случае значительных пространственных препятствий, когда такое сближение затруднено, реакция присоединения вообще не происходит. Это имеет место в случае длизопропилового кетона и триэтилалюминия¹². Две объемные изопропиловые группы препятствуют достаточному сближению этильной группы к карбонильному углероду и, таким образом, реакция присоединения не происходит:

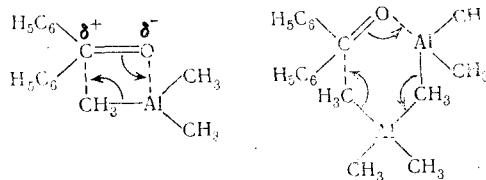


Значительную роль играет также угол между активным атомом углерода и атомом алюминия в реагирующем комплексе. Когда этот угол равен 180° , что наблюдается в комплексах с нитрилами, перегруппировка существенно затрудняется значительной удаленностью группы R от углерода нитрильной группы. Когда угол меньше 180° , что имеет место, например, в кетонах, реакция перегруппировки происходит легко:

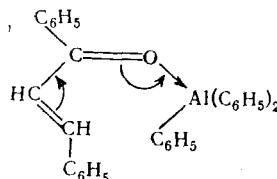


До сих пор подробно не изучалась зависимость выхода продуктов реакции присоединения от заместителя при атоме алюминия. Из имеющихся данных⁸, однако, следует, что наиболее активным заместителем является метил, менее активным — этил и наименьшей активностью обладает фенил.

Аналогично нитрилам реакция присоединения протекает и в случае других доноров электронов. Механизм реакции присоединения алюминийорганических соединений к кетонам предложен на основе химических исследований^{12,14}. Затем он был доказан в работах Ашби и сотр. на основе кинетических исследований^{15,16}. При отношении бензофенона к trimetilalюminию, равном 1:1, перегруппировка протекает по четырехцентровому механизму, а при отношении 1:2 — по шестицентровому:

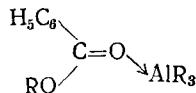


Для кетонов, так же как и для нитрилов, реакция присоединения зависит от мольного отношения реагентов^{14,15}, кислотности алюминийорганических соединений¹², величины положительного заряда на карбонильной группе и пространственного строения реагирующего комплекса¹². При этом все правила, указанные для нитрилов, остаются в силе и в случае реакций с кетонами. Хорошим примером той роли, какую играет положительный заряд на атоме углерода в реакции перегруппировки, так же как и роли расстояния между заместителем при алюминии и положительным углеродом, является реакция трифенилалюминия с α,β -ненасыщенным кетоном¹⁷:



В этом случае происходит исключительно 1,4-присоединение, так как этому способствует и больший заряд на β -углеродном атоме, и меньшее расстояние фенильной группы от этого углерода.

Сложные эфиры легко реагируют с алюминийорганическими соединениями, образуя при комнатной температуре донорно-акцепторные комплексы. Как установлено с помощью ИК-спектров^{18, 19}, определения молекулярного веса и элементарного анализа, они являются комплексами 1:1 с алюминием, присоединенным к карбонильной группе:



Этот комплекс обладает слабой реакционной способностью, и после гидролиза вновь выделяется сложный эфир. Главной причиной неболь-

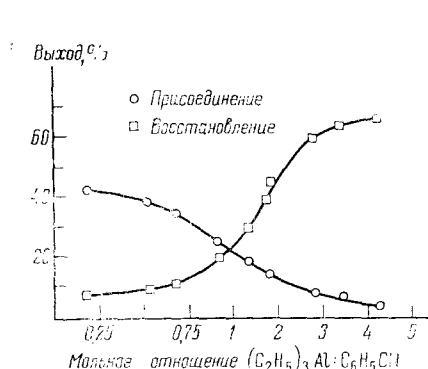


Рис. 1

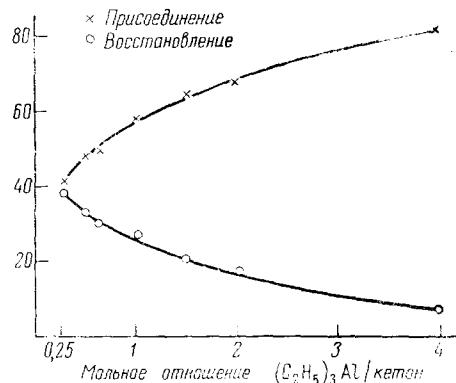
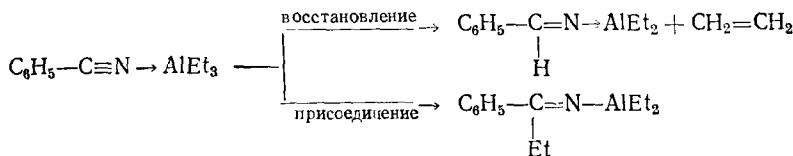


Рис. 2

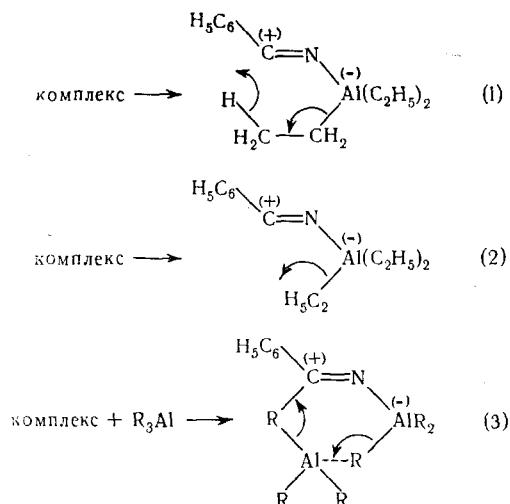
шой реакционной способности комплекса является низкий положительный заряд, сосредоточенный на углероде карбонильной группы. Этот заряд значительно уменьшен вследствие стягивания свободных пар электронов с кислорода аллоксильной группы. При повышенной температуре протекает, однако, реакция присоединения, но с небольшим выходом¹¹. Причиной низкого выхода являются последующие реакции^{20, 21}. В итоге этих реакций, в зависимости от типа сложного эфира и алюминийорганического соединения, образуются вторичные и третичные спирты, а также другие продукты.

Этильные и высшие соединения алюминия реагируют с обсуждаемыми донорами электронов, образуя, кроме продуктов реакции присоединения, продукты реакции восстановления. В качестве примера может служить реакция бензонитрила с триэтилалюминием¹³:



Для конкретного алюминийорганического соединения соотношение продуктов реакции восстановления и присоединения зависит прежде всего от мольного отношения реагентов. Как указано на рис. 1, выходы про-

дуктов восстановления и присоединения в значительной степени зависят от отношения триэтилалюминия к бензонитрилу. При четырехкратном избытке бензонитрила главным образом протекает восстановление. При таком же избытке триэтилалюминия прежде всего образуется продукт присоединения. Такое течение реакции присоединения и восстановления объясняется механизмами этих реакций:



Реакция (3) протекает значительно быстрее, чем реакции (2) и (1)^{13, 22}. Причиной этому является, как уже было сказано, образование шестицентровой системы. Такая система легче всего возникает при избытке алюминийорганического соединения. При избытке бензонитрила легче происходит реакция (1), чем (2), и поэтому в продуктах реакции преобладает продукт восстановления.

Температура реакции бензонитрила с триэтилалюминием оказывает также большое влияние на направление реакции. При 80° восстановления практически не происходит²², при 150° выход продуктов реакции восстановления¹³ равен 20%, а при температуре 190—200° восстановление становится преобладающей реакцией⁵.

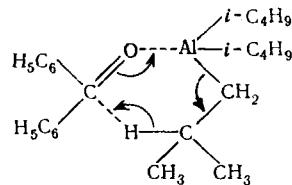
Как для нитрилов, так и для кетонов выход продуктов реакции восстановления и присоединения зависит от мольного отношения реагентов. Избыток триэтилалюминия по отношению к диэтилкетону¹² способствует реакции присоединения. Это видно из рис. 2.

Выход реакции восстановления зависит от кислотности алюминийорганического соединения. Чем более слабой кислотой Льюиса является алюминийорганическое соединение, тем легче происходит реакция восстановления. Для дизопропилкетона и триэтилалюминия (1:1) при 65° выход продуктов восстановления равен 86%, для диэтилалюминийхлорида 37%, а с этилалюминийдихлоридом реакция вообще не происходит¹².

Высшие алкильные производные алюминия восстанавливают доноры электронов еще легче, чем этильные производные. Уже в случае триизопропилалюминия и триизобутилалюминия присоединение вообще не происходит, но имеет место восстановление. Это явление можно объяснить: а) большим объемом изопропильной или изобутильной групп, что вызывает пространственные затруднения, препятствующие сближению их с положительно заряженным атомом углерода карбонильной

или нитрильной группы; б) легкостью отщепления гидридного иона вследствие эффекта гиперконъюгации метильных групп.

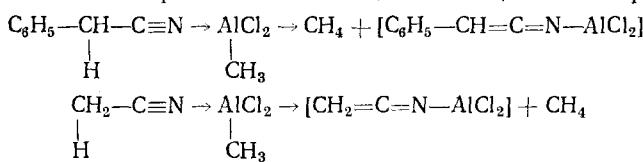
Механизм восстановления бензофенона триизобутилалюминием был установлен Ашби²³. Восстановление происходит по шестицентровому механизму путем атаки β -атома водорода на карбонильный углерод:



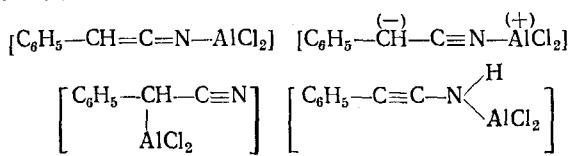
В этом случае избыток алюминийорганического соединения не играет никакой роли, так как реакция присоединения для объемной изобутильной группы невозможна.

Реакции элиминирования менее изучены, чем реакции присоединения и восстановления. Они имеют место в реакциях алюминийорганических соединений и доноров электронов, обладающих подвижным атомом водорода или группой, способной к отщеплению в виде катиона.

Фенилацетонитрил и ацетонитрил обладают подвижными атомами водорода в α -положении к нитрильной группе и поэтому они могут реагировать с алюминийорганическим соединением, элиминируя RH:



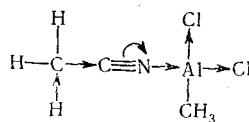
В результате элиминирования метана образуется нестойкое соединение, которое немедленно подвергается дальнейшим реакциям с присущим в реакционной среде нитрилом. Промежуточное соединение до сих пор не исследовалось, но ему можно приписать одну из нижеприведенных структур:



Скорость реакции элиминирования можно контролировать, измеряя количество полученного метана во времени. Из проведенных исследований следует, что скорость реакции элиминирования растет с увеличением кислотности алюминийорганического соединения¹⁰.

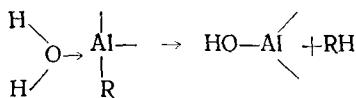
В ряду $R_3\text{Al} < R_2\text{AlCl} < R\text{AlCl}_2$ степень элиминирования увеличивается как для фенилацетонитрила²⁴, так и для ацетонитрила²⁵. Из этих данных следует, что последовательность реакционной способности алюминийорганических соединений для реакции элиминирования противоположна таковой в реакциях присоединения и восстановления. Это свидетельствует о другом механизме реакции элиминирования. Наиболее реакционноспособной является сильная кислота Льюиса и это значит, что скорость реакции элиминирования не определяется отрывом метильной группы от атома алюминия. Сильная кислота, координированная с субстратом, вызывает смещение электронов, что приводит к уве-

личению подвижности водорода:

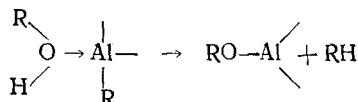


Для определенного донора подвижность водорода определяется кислотностью алюминийорганического соединения и реакция элиминирования протекает тем легче, чем более подвижным окажется водород в результате координации.

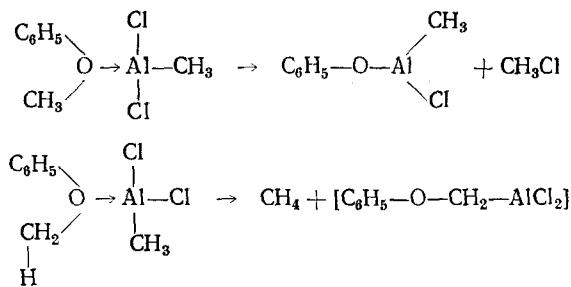
В случае алюминийорганического соединения скорость элиминирования определяется подвижностью водорода в доноре. Вода как донор электронов обладает настолько подвижным водородом, что реакция с низшими алюминийорганическими соединениями протекает со взрывом:



Спирты реагируют намного медленнее вследствие меньшей подвижности водорода:



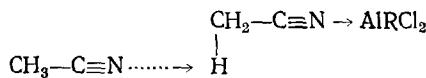
В этих двух реакциях кислотность алюминийорганического соединения не играет большой роли, так как велика общая скорость реакции. Однако уже в случае эфиров²⁶ и сложных эфиров²⁷ скорость эlimинирования определяется кислотностью алюминийорганического соединения. Эфиры и сложные эфиры эlimинируют кроме метана соответствующие хлористые алкилы. Для анизола эlimинирование хлористого метила является преобладающей реакцией:



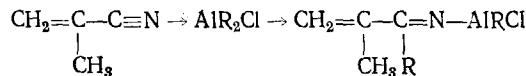
Существенную роль в реакции элиминирования играет мольное отношение реагентов. Это отчетливо заметно на примере слабо реакционноспособных нитрилов. Ацетонитрил с метилалюминийдихлоридом²⁵ при мольном отношении 2:1 элиминирует метан с почти 100%-ным выходом при 120°, при мольном отношении 1:1 реакция протекает только при 170°, а при отношении 1:2 (избыток алюминийорганического соединения) элиминирования практически не происходит. Подобным образом реагирует фенилацетонитрил²⁴.

Из приведенных данных следует, что избыток нитрила облегчает и ускоряет реакцию элиминирования, а избыток алюминийорганического соединения ее затрудняет. Роль избытка нитрила можно объяснить, ве-

роятно, эффектом сольватации, что облегчает отрыв кислого водорода от комплекса и тем самым ускоряется реакция:



Метакрилонитрил⁹ не имеет подвижного водорода в α -положении и поэтому на первом этапе реакции образуется продукт присоединения:

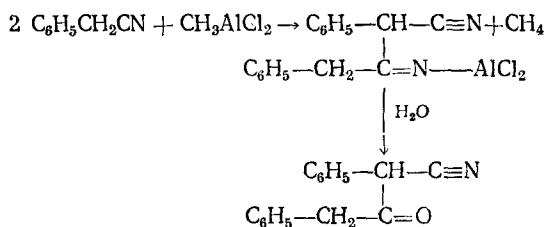


В ходе дальнейшей реакции выделяется метан и образуются олигомеры. Метан образуется в результате реакции эlimинирования, происходящей в продукте присоединения.

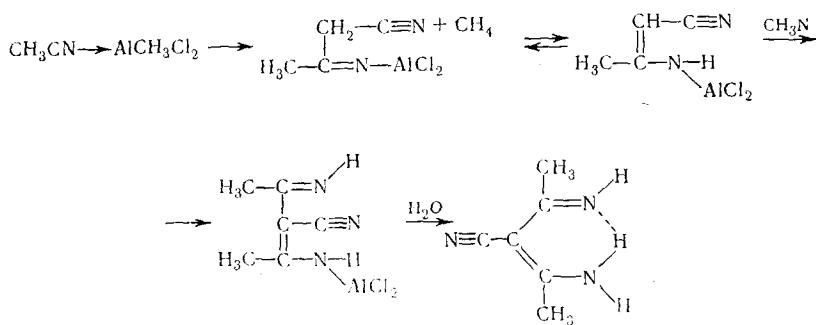
Акрилонитрил²⁸ реагирует с алюминийорганическими соединениями, образуя метан и производные дигидро- и гексагидропиримидина. Так как в этих реакциях наиболее реакционноспособным оказался trimetilалюминий, то, вероятно, в этом случае элиминирование протекает более сложным образом.

Продукты реакции элиминирования, как правило, не являются стойкими соединениями и подвергаются дальнейшим превращениям.

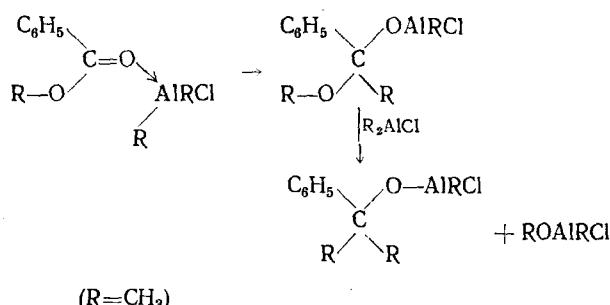
Фенилацетонитрил с метилалюминийдихлоридом²⁴ (2 : 1) при повышенной температуре образует димер, который в результате гидролиза превращается в кетонитрил:



Ацетонитрил²⁵ в присутствии метилалюминийдихлорида подвергается реакции тримеризации:



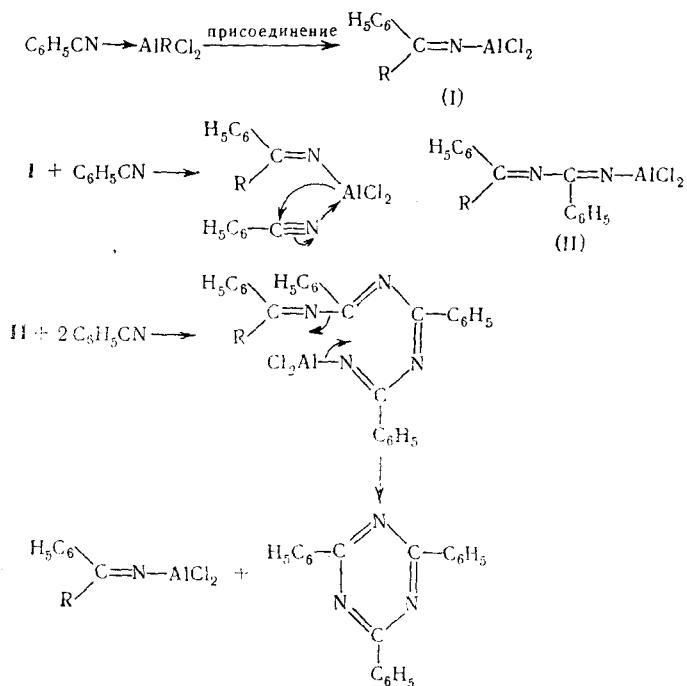
Метилбензоат²⁷ реагирует при температуре кипящего гептана с диметилялюминийхлоридом, выделяя метан и хлористый метил с образованием после гидролиза третичного спирта в качестве главного продукта. Спирт возникает в результате реакции присоединения:



Третичный спирт может также образоваться как продукт реакции между продуктами присоединения и элиминирования.

Соединения, образовавшиеся в результате реакции присоединения, восстановления и элиминирования могут реагировать дальше. Чаще всего они подвергаются реакциям внедрения и циклизации.

Продукт реакции присоединения метилалюминиевого соединения к бензонитрилу²⁹ реагирует в соответствующих условиях с другими молекулами бензонитрила. Эти реакции являются реакциями внедрения молекулы донора в связь N—Al или C—H.



Реакция внедрения бензонитрила в связь N—Al протекает тем легче, чем больше атомов хлора связано с атомом алюминия, т. е. чем более сильным акцептором электронов является алюминий. Конечный продукт, 2,4,6-трифенилпиримидин, возникает в результате реакций внедрения и циклизации.

Таким образом, из настоящего обсуждения реакции алюминиорганических соединений с донорами электронов следует, что чаще всего мы имеем дело с одновременным протеканием ряда реакций, к которым прежде всего следует отнести реакции присоединения, восстановления, элиминирования, внедрения и циклизации.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Hallwachs, A. Schafarik, Ann. **109**, 206 (1859).
2. K. Starowieyski, S. Pasynkiewicz, Roczniki Chem., **40**, 47 (1966).
3. K. Starowieyski, S. Pasynkiewicz, M. Boleslawski, J. Organometal. Chem., **10**, 393 (1967).
4. J. R. Jennings, J. E. Lloyd, K. Wade, J. Chem. Soc., **1965**, 5083.
5. J. E. Lloyd, K. Wade, Там же, **1965**, 2662.
6. S. Pasynkiewicz, W. Kuran, Roczniki Chem., **39**, 979 (1965).
7. S. Pasynkiewicz, W. Kuran, Там же, **39**, 1199 (1965).
8. S. Pasynkiewicz, W. Kuran, E. Soszynska, Там же, **38**, 1285 (1964).
9. W. Kuran, S. Pasynkiewicz, J. Muszynski, J. Organometal. Chem., **25**, 23 (1970).
10. S. Pasynkiewicz, K. Starowieyski, Z. Rzopkowska, J. Organometal. Chem., **10**, 527 (1970).
11. S. Pasynkiewicz, L. Kozerski, B. Grabowski, Там же, **8**, 233 (1967).
12. S. Pasynkiewicz, E. Sliwa, Там же, **8**, 121 (1965).
13. S. Pasynkiewicz, S. Maciaszek, Там же, **15**, 301 (1968).
14. S. Pasynkiewicz, W. Arabas, Roczniki Chem., **39**, 1393 (1965).
15. E. C. Ashby, J. Laemmle, H. M. Neumann, J. Amer. Chem. Soc., **90**, 5179 (1968).
16. E. C. Ashby, J. T. Laemmle, J. Organ. Chem., **33**, 3398 (1968).
17. H. Gilman, R. H. Kirby, J. Amer. Chem. Soc., **63**, 2048 (1941).
18. S. Pasynkiewicz, K. Starowieyski, Roczniki Chem., **41**, 1139 (1967).
19. S. Pasynkiewicz, K. Starowieyski (Неопубликованные данные).
20. T. Mole, Aust. J. Chem., **16**, 807 (1963).
21. Y. Baba, Bull. Soc. Chem. Jap., **41**, 1022 (1968).
22. H. Reinheckel, D. Jahnke, Ber., **97**, 2661 (1964).
23. E. C. Ashby, S. H. Yu, J. Organ. Chem., **35**, 1034 (1970).
24. S. Pasynkiewicz, W. Kuran, A. Salcewicz (Неопубликованные данные).
25. S. Pasynkiewicz, W. Kuran, A. Salek (Неопубликованные данные).
26. K. Starowieyski, S. Pasynkiewicz, J. Organometal. Chem., **19**, 249 (1969).
27. S. Pasynkiewicz, K. Starowieyski, E. Chmielewska (Неопубликованные данные).
28. W. Kuran, S. Pasynkiewicz, J. Organometal. Chem., **23**, 343 (1970).
29. W. Kuran, S. Pasynkiewicz, J. Serzycko, Там же (в печати).

Ин-т органической химии и технологии,
Политехника, Варшава, Польша