

УДК 547.218

РЕАКЦИИ ГОМОЛИТИЧЕСКОГО ЗАМЕЩЕНИЯ У АТОМА МЕТАЛЛА В МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

Е. Б. Миловская

Гомолитическое замещение у атома металла охватывает широкий круг органических соединений непереходных металлов и происходит при взаимодействии со свободными радикалами, несущими реакционный центр на атомах хлора, азота и серы. Рассмотрен качественный и количественный аспект этих реакций. Показана приложимость установленных зависимостей как для трактовки ряда реакций, идущих с участием металлоорганических соединений, так и для синтетических целей.

Библиография — 75 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	881
II. Реакции гомолитического замещения у атома металла	882
III. Анализ некоторых реакций, идущих с участием металлоорганических соединений	891

I. ВВЕДЕНИЕ

Процессы окисления органических соединений непереходных металлов уже давно привлекают внимание исследователей. Эти реакции представляют не только теоретический интерес, но имеют и практическое значение. В частности, окисление металлалкилов открывает удобный путь синтеза кислородсодержащих соединений, трудно получаемых иным путем; комбинации типа металлалкил — кислород иногда способны инициировать радикальную полимеризацию виниловых мономеров при низкой температуре и т. д.

Реакция окисления металлалкилов происходит очень быстро, за доли минуты и, поскольку процесс является гетерогенным, использование кинетических критериев для суждения о его механизме оказалось затруднительным. К этому следует добавить, что, как было установлено, ингибиторы свободнорадикальных реакций (гидрохинон, дифениламин и др.) не влияют на ход процесса. Поэтому считали, что реализуется не гомолитический, а полярный механизм окисления. Некоторые авторы, однако, допускали возможность гомолитических стадий при окислении*.

В последние годы, в связи с открытием мощных ингибиторов свободнорадикальных процессов, способов синтеза чистых стереоизомерных форм металлалкилов, использованием метода ЭПР удалось выявить такие стадии окисления, которые ранее оставались неизвестными. Было показано, что окисление органических соединений В, Zn, Cd, Al, Mg, Sb, Bi представляет собой процесс бимолекулярного гомолитического замещения у атома металла, по типу S_N2 реакции**.

* Реакции окисления и последующие превращения металлоорганических перекисей рассмотрены в обзорах¹⁻³.

** Термин S_N2 реакции введен Праером⁴ и использован Дэвисом применительно к бимолекулярным реакциям свободных радикалов с атомом металла в металлоорганических соединениях.

В случае поливалентных металлоорганических соединений реакции S_H2 типа идут не только с пероксильными, но и с алкоксильными и ацильными радикалами, а также с радикалами, у которых реакционный центр находится на атоме азота или серы.

Настоящий обзор рассматривает с качественной и количественной стороны реакции гомолитического замещения. Проанализированы некоторые процессы, идущие с участием металлоорганических соединений, и показано, что выявленные зависимости можно использовать для целей препаративной органической химии.

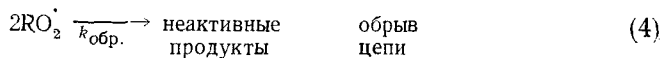
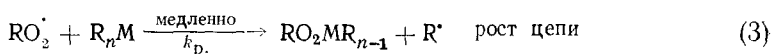
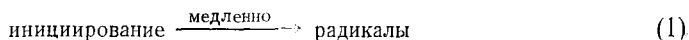
II. РЕАКЦИИ ГОМОЛИТИЧЕСКОГО ЗАМЕЩЕНИЯ У АТОМА МЕТАЛЛА

1. Окисление элементоорганических соединений

Начало фундаментального и систематического пересмотра прежних представлений о природе процессов окисления элементоорганических соединений следует связать с работой по окислению 1-фенилэтилборной кислоты (1967 г.), в которой была обнаружена полная утрата стереоспецифичности у гидроперекиси, полученной в результате реакции⁵.

Как было установлено, на кинетику окисления органических соединений В, Zn, Cd, Al, Sb, Bi влияют ингибиторы свободнорадикальных процессов: гальваноксил, нитроксид, фенотиазин. В их присутствии появляется индукционный период, длительность которого зависит от концентрации ингибитора и природы металлоорганического соединения; свободнорадикальные инициаторы: соли меди, гипонитрит, позволяют инициировать процесс⁶⁻⁹. О существовании радикальной стадии при окислении Mg-органических соединений свидетельствует утрата стереоспецифичности и образование смеси единого состава *экзо*- и *эндо*-формы норборнил Mg-галогенида¹⁰.

На основании данных^{5, 6, 8-10} Дэвис с сотр. сформулировали представления о том, что окисление металлоорганических соединений, подобно окислению углеводородов, является цепным радикальным процессом, стадии которого представлены ниже:



Как видно из предлагаемой схемы, стадией, определяющей скорость роста, является взаимодействие пероксильных радикалов с металлоорганическим компонентом (реакция 3), причем носителем реакционной цепи выступают алкильные радикалы. Обрыв цепи — бимолекулярное взаимодействие двух пероксильных радикалов, приводящее к неактивным продуктам. На стадии иницирования остановимся дальше*.

Борорганические соединения представляют весьма удобный и благодарный объект для изучения подобных реакций. Связь бора с углеродом носит чисто ковалентный характер¹⁴ и это благоприятствует протеканию гомолитических процессов. В противоположность органическим соедине-

* Подобная точка зрения высказана и в работах других авторов^{7, 11, 12}. Дэвис с сотр. ранее придерживались иных взглядов на механизм окисления; в настоящее время этой школе принадлежит наибольший экспериментальный вклад и количественная характеристика механизма, выраженного в (1—4); см также¹³.

ниям алюминия или цинка существует более богатый набор стабильных форм боралкилов, что предопределяет и более широкие возможности изучения реакции окисления на примере этого класса.

Детальное кинетическое исследование окисления широкого круга борорганических соединений позволило получить количественную характеристику стадии роста цепи и установить ее связь со структурой исходного боралкила^{15,16}. Как показано на примере оксидоборных производных, бороксинов, моно- и диалкокси-производных бора, окисляющихся с умеренной скоростью, процесс описывается зависимостью:

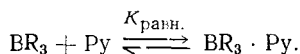
$$-\frac{d[O_2]}{dt} = k [BR_3] R_i^{1/2}, \text{ где } k = \frac{k_p}{(2k_{обр.})^{1/2}} \text{ и } R_i \text{ — скорость иницирования.}$$

Установленная закономерность вытекает из уравнений (1—4).

При кинетическом исследовании окисления *n*-бутил-, втор-бутил-, бензил- и фенил-борных соединений, которые реагируют весьма быстро, в смесь вводили пиридин (Py) — сильный комплексообразующий агент. Зависимость, установленная в этом случае, имеет вид:

$$-\frac{d[O_2]}{dt} = k \frac{[BR_3]}{[Py]} \left(\frac{R_i}{2k_{обр.}} \right)^{1/2}, \text{ здесь } k = \frac{k_p}{K_{равн.}}$$

и отражает процесс комплексообразования по схеме:



В результате этой реакции происходит уменьшение исходной концентрации боралкила; в окислении участвует только незакомплексованная его форма.

Отношение $k_p/(2k_{обр.})^{1/2}$, т. е. величина, отвечающая «окисляемости» соответствующего борорганического соединения, и собственно константа скорости роста приведены в табл. 1 и 2. Как видно, «окисляемость» опре-

ТАБЛИЦА 1

Отношение констант $k_p/(2k_{обр.})^{1/2}$ при автоокислении борорганических соединений^{15,16} (изооктан, 30°)

Соединение	$k_p/(2k_{обр.})^{1/2} (M^{-1/2}сек^{-1/2})$				
	R=н-Вu	втор.-Вu	трет.-Вu	1-фенилэтил	бензил
(RBO) ₃	0,21	40	870	850	64
R ₃ BOR	4,4	11	—	—	—
R ₃ BOBR ₂	43	56	—	—	—
R ₃ B ^a	300 ^b	70 ^b	—	—	300 ^г

^a В пиридин-октановой смеси

^b $K_{равн.} = 2,3 \cdot 10^2 M^{-1}$

^в $K_{равн.} = 0,16 M^{-1}$

^г $K_{равн.} = 8,7 \cdot 10^3 M^{-1}$

деляется природой замещающих групп; группы, содержащие кислород, замедляют окисление и это приписано увеличению электронной плотности на боре за счет кислорода: $B-OR \leftrightarrow \overset{+}{B}=\overset{-}{O}R$. Константа скорости

роста цепи не зависит столь явно от природы R-групп. Если отношение $k_p/(2k_{обр.})^{1/2}$ падает в ряду норм. <втор. <трет.-бутилборные соединения, то для константы скорости роста цепи такой зависимости не наблюдается. Отсюда следует, что различие в окисляемости связано главным образом с изменением в константе обрыва *. Связь величины k_p с природой R достаточно сложна и является отражением ряда эффектов, часто действующих противоположным образом (стабильность уходящего радикала, стерическая доступность атома бора, реакционная способность атакующего радикала и т. д.). Из данных табл. 2 следует, что константа гомолитического замещения у атома бора весьма велика, особенно в сопоставлении с реакцией отрыва H-атома пероксильным радикалом (табл. 3). Таким образом, реакция дезалкилирования пероксильными

ТАБЛИЦА 2

Константа скорости роста при автоокислении боралкилов^{15,16} (изооктан, 30°)

Соединение	k_p ($M^{-1}сек^{-1}$)				
	R=n-Bu	втор.-Bu	трет.-Bu	1-фенилэтил	бензил
(RBO) ₃	$1 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^4$	$4 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^6$
R ₂ BOR	$3 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^4$	—	—	—
R ₂ BOBR ₂	$3 \cdot 10^5$	$7 \cdot 10^4$	—	—	—
R ₃ B	$2 \cdot 10^6$	$8 \cdot 10^4$	—	—	$5 \cdot 10^6$
$2k_{обр.}ROO\cdot$	$4 \cdot 10^7$	$1,5 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^3$	$2,5 \cdot 10^7$	$3 \cdot 10^8$

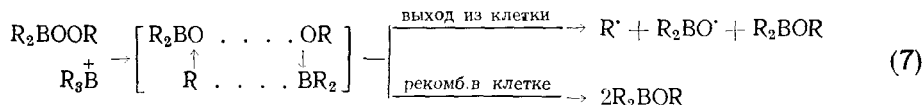
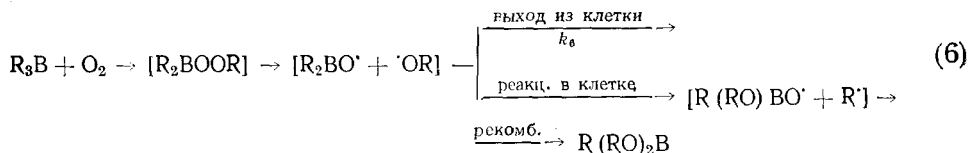
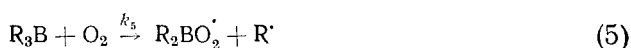
ТАБЛИЦА 3

Константа скорости отрыва H-атома от органических соединений пероксильными радикалами¹⁵

Соединение	k , $M^{-1} \cdot сек^{-1}$	°C	Соединение	k , $M^{-1} \cdot сек^{-1}$	°C
Толуол	0,24	30	Фенол	$4,3 \cdot 10^3$	65
Кумол	0,18	30	2,6-дигрет.-бутил-4'-метоксифенол	$8 \cdot 10^4$	65
Тетралин	6,4	30	Дифениламин	$4 \cdot 10^4$	65
1-4-Циклогексадиен	$1,5 \cdot 10^3$	30	N, N'-дифенил-p-фенилендиамин	$1,9 \cdot 10^6$	65

радикалами поливалентного атома бора является одной из наиболее быстрых органических реакций S_H2 типа. Для самоиницирующихся реакций особенно сложна стадия иницирования. Дэвис с сотр. полагают¹⁵, что существует три процесса, ответственных за образование радикалов, а именно: прямое окисление, которое имеет значение в самом начале процесса, мономолекулярный распад образовавшейся перекиси и, наконец, бимолекулярное взаимодействие окисленной и неокисленной форм боралкила (уравнения 5—7).

* Кинетические зависимости показывают, что обрыв во всех случаях является следствием взаимодействия пероксильных радикалов.



Численные значения константы скорости первичного акта инициирования (k_5) и константы мономолекулярного распада некоторых пероксидных соединений (k_6) приведены в табл. 4.

ТАБЛИЦА 4

Константа скорости первичного инициирования (k_5) и мономолекулярного распада перекиси (k_6)

Соединение	$k_5 \cdot 10^3 (M^{-1}, \text{сек}^{-1})_{25^\circ}$, бензол ¹⁷
R_3B	$R = i\text{-Bu, втор-Bu, циклогексил}$ 0,9 1,9 21,9
R_2BOOR	$k_6 \cdot 10^4 (\text{сек}^{-1})_{30^\circ}$, октан ¹⁵ $R = n\text{-Bu, втор-Bu}$ 0,11 3,8

Помимо Дэвиса, на реакцию (7) в качестве источника свободных радикалов указывают и исследователи, изучавшие полимеризацию метилметакрилата (ММА) под влиянием систем на основе $BR_3 + O_2$ ^{3, 18, 19}. Такая точка зрения подтверждается также и кинетическими результатами, полученными в модельных условиях^{11, 12, 15, 20}. Вместе с тем отмечено¹⁵, что имеющийся в настоящее время экспериментальный материал, касающийся этого пути образования свободных радикалов, еще недостаточен для окончательных выводов.

2. Реакция RO-радикалов с атомом металла металлоорганических соединений

Взаимодействие алкоксильных радикалов с центральным атомом металла представляет собой пример нецепного радикального процесса замещения. Существование подобных реакций было впервые показано и затем изучено Крусиком и Коши²¹ и Дэвисом с сотр.²²⁻²⁴ с использованием низкотемпературной техники ЭПР (от -100°). Опыты проводились прямо в ампуле спектрометра, содержащей металлоорганическое соединение, для получения свободных алкоксильных радикалов применяли фотолиз (Ф) или термолиз (Т) перекиси *трет*-бутила или *дитрет*-бутилгипонитрита.

Хотя в этих условиях можно было ожидать сигналов, отвечающих образованию продуктов отрыва водорода RO-радикалами от растворителя

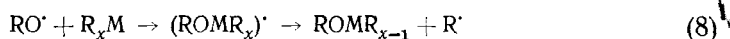
или от алкильной группы металлоорганического соединения, анализ спектров показал, что возникают радикалы только одного вида, а именно те, что входили ранее в состав молекулы металлалкила (табл. 5). По-

ТАБЛИЦА 5

Природа радикалов, образующихся при взаимодействии $RO\cdot + MR^{22,24}$

MR	Способ разложения перекиси	Растворитель	Радикал, регистрируемый методом ЭПР
ZnEt ₂	Ф	Тетрагидрофуран	Et
CdMe ₂	Т	Изооктан	Me
B— <i>n</i> -Bu ₃	Ф, Т	То же	<i>n</i> -Bu
B— <i>втор</i> -Bu ₃	Ф	Перекись трет.-бутила	<i>втор</i> -Bu
AlMe ₃	Ф	Изооктан	Me
AlEt ₃	Ф	То же	Et
Et ₂ AlOBu	Ф	«	Et
SbEt ₃	Ф	«	Et
BiEt ₃	Т	Перекись трет.-бутила	Et

лученные данные свидетельствуют о протекании совершенно особой, ранее не отмечавшейся, реакции $RO\cdot$ -радикалов по связи C—металл (уравнение 8):



Еще не ясно, является ли реакция (8) ступенчатым или синхронным S_N2 процессом, т. е. является ли $(ROMR_x)\cdot$ истинным промежуточным комплексом или переходным состоянием, см.²⁴ Предпочтительность маршрута реакции по уравнению (8), сравнительно с отрывом H-атома, заложена в его энергетической выгоды. Это следует из сопоставления прочностей соответствующих разрывающихся и образующихся связей; некоторые из имеющихся в литературе данных приведены в табл. 6.

ТАБЛИЦА 6

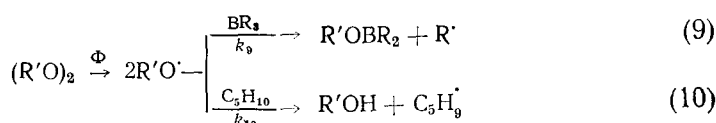
Сопоставление теплового эффекта реакций $(\Delta H) RO\cdot + MR$ и $RO\cdot + \begin{array}{c} | \\ -C-H \\ | \end{array}$

Тип связи в M—R	Прочность связи, ккал/моль		ΔH	Ссылки на литературу
	M—C	M—O		
B—C	85	125	20	25, 24
	70	110	40	26
Al—C	65	138	70	25, 27
H—C	99	H—O 111	12	28

В случае алюминийалкилов энергетическая выгода подобного направления столь велика, что не требуется даже начального разложения перекиси на свободные радикалы^{22*}; мы остановимся позднее на механизме этого взаимодействия. Значимость энергетического параметра

* После того, как был установлен этот факт, Дэвис в дальнейшей работе использовал моноалкоксилалюминийорганическое соединение.

показана на примере триалкоксидбора; в этом случае единственным направлением становится отрыв водорода от алкоксигруппы, с образованием $(\text{RO})_2\text{BO}\dot{\text{C}}\text{HCH}_3$ -радикала²¹. Для ряда боралкильных соединений установлены значения абсолютных констант скорости гомолитического замещения и энергии активации этого процесса²⁴. Искомые параметры получали, используя метод конкурирующих реакций, при котором *трет.*- $\text{BuO}\cdot$ -радикалы имели возможность реагировать с BR_3 и с цикlopentаном (C_5H_{10}):



($\text{R}' = \text{трет.}-\text{Bu}$)

Концентрацию алкильных и цикlopентильных радикалов определяли с помощью ЭПР и из выражения:

$$\frac{k_9}{k_{10}} = \frac{[\text{C}_5\text{H}_{10}][\text{R}']}{[\text{BR}_3][\text{C}_5\text{H}_9\cdot]} \quad (\text{зная значение } k_{10} \text{ из литературы}) \text{ вычисляли}$$

величину k_9 . Соответствующие данные (константа скорости реакции — k_9 и энергия активации — E_9) приведены в табл. 7.

ТАБЛИЦА 7

Абсолютная константа скорости и энергия активации S_{H2} реакции $(\text{CH}_3)_3\text{CO}\cdot$ -радикалов с боралкилами²⁴ (изооктан, 30°)

Соединение	$k_9, (M^{-1}\text{сек}^{-1})$	$E_9, \text{ккал/моль}$
<i>n</i> - Bu_3B	$3 \cdot 10^7$	0
<i>i</i> - Bu_3B	$1 \cdot 10^6$	1,1
<i>втор.</i> - Bu_3B	$3 \cdot 10^5$	4,5
(<i>n</i> - BuBO) ₃	$6 \cdot 10^5$	2,2
(<i>i</i> - BuBO) ₃	$1 \cdot 10^6$	2,3
(<i>втор.</i> - BuBO) ₃	$6 \cdot 10^5$	—
(<i>трет.</i> - BuBO) ₃	$3 \cdot 10^6$	2,6

C_5H_{10}

k_{10}
 $2 \cdot 10^5$

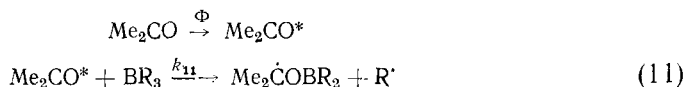
E_{10}
5,2

ТАБЛИЦА 8

Константа скорости S_{H2} реакции триплета ацетона с боралкилами³⁰ (20°)

Соединение	$k_{11}, M^{-1}\text{сек}^{-1}$
Pr_3B	$1,4 \cdot 10^7$
(C_6H_{13}) ₃ B	$8 \cdot 10^6$
<i>n</i> - Bu_3B	$7 \cdot 10^6$
<i>i</i> - Bu_3B	$8 \cdot 10^4$
<i>втор.</i> - Bu_3B	$< 10^4$

Как известно, возбужденная триплетная форма карбонильного соединения часто ведет себя подобно свободному радикалу в реакции отрыва водорода⁴. В работах^{29, 30} показано, что и по отношению к боралкилу возбужденная форма карбонильного соединения, подобно алкоксильному радикалу, вызывает реакцию гомолитического замещения:



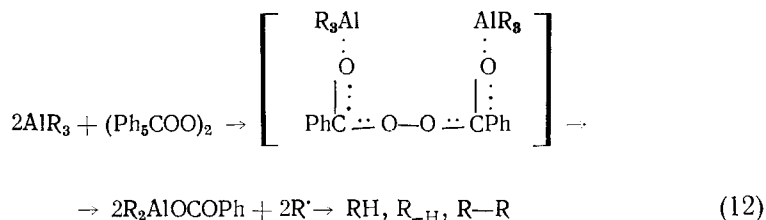
В соответствии с уравнением (11) в спектрах ЭПР обнаружено два сигнала³⁰. Из данных по скорости S_{H2} реакции ацетона в триплетном состоянии (табл. 8) видно, что его реакционная способность по отношению к боралкилам сопоставима с таковой *трет.*- $\text{BuO}\cdot$ -радикалов и меняется в той же самой последовательности (ср. табл. 7).

3. Взаимодействие металлоорганических соединений с ацильными радикалами

К реакциям, рассмотренным в предыдущих разделах, логически при-
мыкают процессы взаимодействия органических производных Sn, Pb, Hg
с рядом ацильных перекисей и пербензоатов, изученные Разуваевым с
сопр.^{31–34}. Как установлено, взаимодействие имеет место только при тем-
пературе распада перекиси; полученные соединения свидетельствуют об
одновременном протекании нескольких процессов. Один из них отвечает
реакции гомолитического замещения у атома металла свободными
ацильными радикалами, образовавшимися в результате распада пере-
киси.

Особую группу составляют Al, Tl, Cd — органические соединения^{35–41}.
Их взаимодействие с перекисями ацилов происходит столь энергично,
что отпадает необходимость предварительного разложения перекиси на
свободные ацильные радикалы для гомолитического замещения*.

Детально изученное^{35–37} как в отсутствие, так и при наличии акцеп-
тора свободных радикалов взаимодействие AlR_3 (R — этил или изобу-
тил) с перекисью бензоила (ПБ), позволило установить ряд характер-
ных черт процесса. Реакция протекает по донорно-акцепторному типу
и вплоть до -70° идет практически мгновенно; стехиометрическое отно-
шение $Al : ПБ = 2 : 1$. В качестве конечных продуктов образуются сое-
динения, отвечающие превращением свободных алкильных радикалов,
и диалкилалюминийбензоат; в процессе принимает участие только
одна связь $Al—C$ и выход свободных радикалов составляет $\sim 10\%$. Для
ассоциированной и неассоциированной формы алюминийалкила реакция
идет одинаково и не сопровождается образованием свободных бензоат-
ных радикалов (уравнение 12):

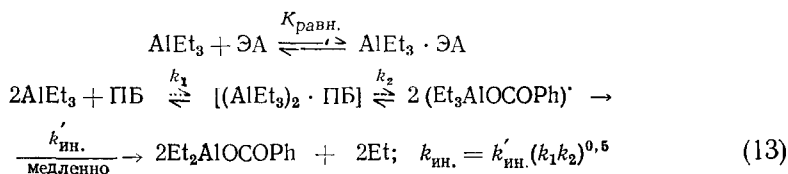


Для $AlEt_3$ —ПБ взаимодействие происходит практически с нулевой энер-
гией активации при константе скорости распада перекиси (k), на много
порядков превышающей скорость ее термического распада ($k \sim 10^{-2}$
при 0°)^{42, 43}.

Кинетическое исследование взаимодействия $AlEt_3$ с ПБ в присутствии
электронодонора — этилацетата (ЭА) — показало, что скорость обра-
зования свободных радикалов подчиняется зависимости:

$$V = k \frac{[Al]}{[ЭА]} [ПБ]^{0.5}, \quad \text{здесь } k = \frac{k_{ин.}}{K_{равн.}},$$

которая соответствует реакциям, написанным ниже:



* Строго говоря, это не бимолекулярные, а тримолекулярные реакции.

Таким образом, из полученных данных следует, что в реакции с ПБ принимает участие только незакомплексованная форма металлалкила, и роль электронодонора сводится к уменьшению его исходной концентрации. Как было показано выше, аналогичные закономерности установлены и при взаимодействии пероксильных радикалов с R_3B в присутствии электронодонора^{15, 16*}.

Результаты, полученные для $TiEt_3$ ^{38, 41} и $CdEt_2$ ⁴⁰, позволяют считать механизм (12) общим для этой группы металлоорганических соединений. Движущая сила этого взаимодействия заключается в огромном выигрыше энергии, который является результатом ряда причин: образование комплекса приводит к ослаблению ранее существовавших связей, что облегчает их распад, а с другой стороны, конечный итог превращения связан с переходом ковалентной связи $M-C$ в ионную $M-O-\dot{C}-R$. На примере $AlEt_3$ —ПБ можно попытаться подсчитать, каков тепловой баланс этого взаимодействия. По аналогии с теплотой комплексообразования $AlEt_3$ со сложным эфиром^{42–44}, можно положить, что при образовании комплекса по двум карбонильным группам перекиси выделяется примерно 20 ккал/моль. Как известно, распад перекиси требует 30 ккал/моль, т. е. в комплексе этот процесс происходит почти без затраты тепла. Прочность связи $AlOCOR$ можно рассчитать из формулы $E = \frac{e^2}{R}$.

Если принять, что e — заряд, равный $4,8 \cdot 10^{-10}$ эл. ст. ед., R — расстояние между зарядами, равное 2 \AA ^{47, 48}, то E составит ~ 160 ккал/моль^{**}. Исходя из прочности связи $Al-C$, равной 65 ккал/моль²⁵, получаем суммарный выигрыш в энергии ~ 100 ккал/моль.

Как уже отмечено, при взаимодействии перекиси *трет.*-бутила с $AlEt_3$ также происходит весьма энергичная реакция²². Механизм этого процесса аналогичен уже рассмотренному на примере ПБ (уравнение 12). Конечным продуктом в этом случае является алкоксипроизводное алюминия³⁹.

Таким образом, процесс гомолитического замещения у атома металла определяется энергетической выгодностью превращения $M-C$ в $M-O$ или в $M-OCOR$ связи, кислотностью металлалкила по Льюису и легкостью разрыва перекисной связи. Первое из указанных условий в известной мере коррелирует с расположением металлов в ряду электроотрицательности, проявляясь в степени ионности образующейся связи. Например, боралкил, содержащий наименее «металлический» из элементов рассмотренного ряда, вообще не реагирует с ПБ⁴⁹.

4. Взаимодействие металлалкилов с радикалами, имеющими реакционный центр у азота

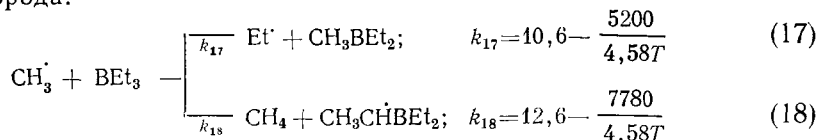
Реакции свободных радикалов с реакционным центром у азота изучены на примере взаимодействия органических соединений В и Sb с диметилазотным радикалом, генерируемым фотолитически или термическим путем из тетраметилтетразена⁵⁰. С помощью спектроскопии ЭПР

* Вывод об участии в реакции с ПБ только незакомплексованной формы $AlEt_3$ вытекает и из данных, полученных при изучении кинетики полимеризации винилхлорида под влиянием системы $AlEt_3$ —ПБ в присутствии электронодоноров: бутилового эфира, пиридина, аллилацетата⁴⁴. Авторы работы⁴⁵ полагают, однако, что взаимодействие между эфиром алюминия и перекисями происходит по типу вытеснения одного лиганда другим.

** Как следует из ИК-спектров, образовавшаяся связь $Al-OCOR$ по частоте соответствует ионной связи³⁵.

6. Гомолитическое замещение у атома металла при реакции с алкильными радикалами

Гомолитическое замещение у атома металла не ограничивается только реакциями с радикалами, имеющими реакционный центр у гетероатома. Так, в работе⁵⁶ оценены кинетические параметры взаимодействия метильных радикалов (фотолиз азометана в газовой фазе) с BEt_3 . Полученные зависимости для двух возможных направлений процесса (уравнения 17 и 18) дают основание считать, что и в этом случае реакция гомолитического замещения несколько более предпочтительна, чем отрыв водорода:



Видимо, и реакцию AlEt_3 (или AlEt_2Cl) с диитрилом азоизомасляной кислоты (в условиях распада последнего) можно отнести к гомолитическому замещению у атома металла алкильным радикалом; в ЭПР-спектрах обнаружены сигналы двух радикалов — этильного и диметилцианометильного⁵⁷.

Приведенные сведения говорят о том, что реакции гомолитического замещения у атома металла характерны для широкого круга металлоорганических соединений. Энергетическая выгодность этих превращений обеспечивается образованием существенно более прочных, чем ранее существовавшие, связей; процессы протекают с малой энергией активации и с высокой скоростью, в ряде случаев близкой к скорости, контролируемой диффузией. В результате такие реакции могут с успехом конкурировать с другими свободнорадикальными процессами.

III. АНАЛИЗ НЕКОТОРЫХ РЕАКЦИЙ, ИДУЩИХ С УЧАСТИЕМ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

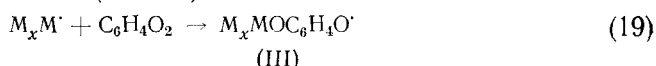
1. Радикальная полимеризация

Остановимся на некоторых примерах, интерпретация которых стала возможной (или более определенной) на основе рассмотренных выше закономерностей.

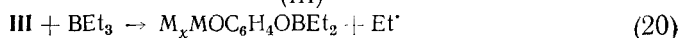
Известно, что комбинации металлалкилов с кислородом используются в качестве низкотемпературных иницирующих систем, однако химизм образования свободных радикалов в этих условиях до настоящего времени носил достаточно предположительный характер. Рассмотренные в первой части обзора реакции (уравнения 5—7), ответственные за образование свободных радикалов при окислении, протекают и во время иницирования полимеризации, происходящей под влиянием подобных систем. Относительный вклад реакций (5—7) в иницирование связан с природой металлалкила, соотношением концентраций кислород — металл-алкил, температурой и т. п.^{2,3}.

При изучении полимеризации ММА в присутствии боралкилов было замечено, что ингибиторы не оказывают влияния на процесс. Это дало основание предложить особый механизм роста цепи, включающий комплекс растущего радикала с боралкилом, на который не действует ингибитор^{58,59}. В работах^{60–62} показана ошибочность подобного представления и рассмотрены причины, вызвавшие указанный эффект. Во-первых, авторы исследования⁵⁸ использовали ингибиторы, вообще неэффективные при полимеризации ММА (гидрохинон, N-фенил- α -нафтиламин и др.).

Вторая причина связана со спецификой действия обычных ингибиторов на боралкилы. Это явление стоит рассмотреть детально, поскольку оно отражает закономерности, принципиально отличные от обычно принятых в химии радикальных реакций. Взаимодействие ингибитора со свободными алкильными радикалами, возникшими на стадии инициирования, приводит к появлению радикалов с реакционным центром на атомах кислорода или азота. Как было рассмотрено выше (разд. II, 2, 4), в модельных условиях, для радикалов подобной структуры реакция с боралкилом энергетически чрезвычайно выгодна. Это приводит к образованию нового высокоактивного алкильного радикала, а не стабильного радикала из ингибитора. Для случая полимеризации (мономер — М) при использовании в качестве ингибитора, например хинона ($C_6H_4O_2$), сказанное иллюстрируют схемы (19—21) ^{61, 62}:



(III)

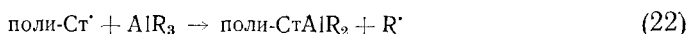


и т. д.*

Таким образом, в радикальном процессе с участием боралкилов (окисление или инициирование полимеризации) обычные ингибиторы в лучшем случае выступают только как агенты передачи цепи.

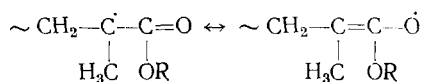
Весь приведенный материал показывает, что эффективными ингибиторами процессов, происходящих с участием металлоорганических соединений, могут служить лишь стабильные свободные радикалы типа галваноксидов, или соединения, образующие такие радикалы в результате первичной реакции (фенотиазин, нитроксид).

Можно привести еще примеры, относящиеся к области полимеризации и свидетельствующие о том, что гомолитическое замещение у атома металла меняет привычную картину радикальных реакций. Как установлено, алюминийалкилы участвуют в термической полимеризации стирола (Ст), выполняя функцию весьма активных агентов передачи цепи ($C_{\text{пер}} \sim 20$) ⁶⁴. Этот процесс происходит не в результате отрыва водорода от алкильной группы, а как гомолитическое замещение целой группы, ранее связанной с алюминием:



Таким образом, в результате реакции (22) вместо малоактивного бензильного возникает высокоактивный алкильный радикал. Можно думать, что энергетическая выгодность подобного превращения связана с упрочнением связи Al — бензил за счет подачи электронов от фенильного ядра по сравнению со связью Al — алкил.

При полимеризации ММА под влиянием систем типа AlR_3 —ПБ, алюминийорганический компонент является весьма активным агентом передачи цепи ⁶⁵. Видимо, и в этом случае, за наблюдаемый эффект ответственной энергетически выгодная реакция между кислородной формой растущего радикала ПММА:



и алюминийалкилом, приводящая к обрыву материальной цепи.

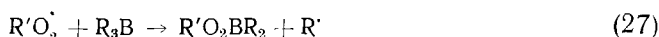
* Возможность использования комбинации металлалкил — гидрохинон (или хипон) для инициирования радикальной полимеризации также связана с реакциями типа (19—21) ⁶³.

Хорошо известно, что алюминийалкилы сами по себе не способны инициировать полимеризацию виниловых мономеров. Однако при использовании очень большой концентрации AlEt_3 и фотооблучении радикальная полимеризация ММА идет весьма эффективно⁶⁶. Химизм образования свободных радикалов в этом случае, видимо, довольно близок к реакциям между возбужденной формой карбонильного соединения и боралкилом (уравнение 11).

2. Использование реакций гомолитического замещения групп, связанных с металлом, в синтетической органической химии

В настоящем разделе мы ограничимся небольшим числом примеров, чтобы показать, какие возможности заложены в процессе гомолитического замещения групп, связанных с металлом, для целей препаративной органической химии. Реакция контролируемого окисления борорганических соединений использована Брауном с сотр. для синтеза самых разнообразных соединений. Этот процесс имеет свободнорадикальный характер и включает ряд последующих превращений у атома бора, происходящих с участием $\text{R}_2\cdot$, $\text{RO}\cdot$ и $\text{RS}\cdot$ -радикалов^{67-73, 75}.

Найдены условия количественного окисления борорганических соединений в соответствующие спирты⁶⁷. При этом указано, что реакцию заметно ингибирует небольшое количество иода⁶⁸. Окисление Bu_3B в присутствии органических иодидов $\text{R}'\text{I}'$ (R' — бензил, аллил, *p*-нитробензил и др.) приводит к образованию бутилиодида в количестве, эквивалентном исходному иодиду, и продуктам рекомбинации $\text{R}'\cdot$ -радикалов⁶⁹. Предложены реакции, ответственные за наблюдаемое течение процесса (уравнения 23—27).



Известно, что α , β -ненасыщенные альдегиды или кетоны с внешней двойной связью весьма легко реагируют с боралкилами по типу 1-4-присоединения, образуя насыщенные карбонильные производные⁷⁰. Процесс ингибируется гальваноксидом. Это дало основание утверждать, что он имеет гомолитический характер; ранее считали, что реакция идет по полярному механизму с шестичленным переходным состоянием⁷¹. Ненасыщенные β -замещенные карбонильные соединения в отсутствие специально введенных инициаторов не способны к подобному взаимодействию с боралкилами. Наличие контролируемого количества кислорода (или других свободнорадикальных инициаторов) обеспечивает развитие процесса в желаемом направлении и выход целевого продукта оказывается близким к теоретическому. Промежуточные стадии этой реакции (на примере пропенилметилкетона) приведены ниже (уравнения 28—31)⁷²



26. T. Charnley, H. Skinner, N. Smith, J. Chem. Soc., **1952**, 2282.
27. J. Hay, P. Horper, J. Robb, J. Organometall. Chem., **28**, 193 (1971).
28. Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон, Современная неорганическая химия, «Мир», 1969, ч. I, М., стр. 121.
29. M. Engina, E. Lissi, J. Organometall. Chem., **29**, 21 (1971).
30. A. Davies, B. Roberts, J. Scaiano, J. Chem. Soc., (B) **1971**, 2171.
31. Г. А. Разуваев, Н. С. Вязанкин, О. С. Дьячкова, ЖОХ, **32**, 2161, (1961).
32. Г. А. Разуваев, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, **7**, 325 (1962).
33. Н. С. Вязанкин, Г. А. Разуваев, Т. Н. Бревнова, ЖОХ, **35**, 2033 (1965).
34. Г. А. Разуваев, С. Ф. Жильцов, О. Н. Дружков, Там же, **36**, 258 (1966).
35. Е. Б. Миловская, Е. И. Покровский, Е. Ф. Федорова, Изв. АН СССР. Сер. хим., **1967**, 1093.
36. Л. В. Замойская, Е. Б. Миловская, В. А. Орестова, Там же, **1970**, 2053.
37. Л. В. Замойская, Кандид. диссерт., ИВС АН СССР, Л., 1971.
38. Г. А. Разуваев, Е. В. Митрофанова, ЖОХ, **38**, 349 (1968).
39. Г. А. Разуваев, Л. П. Степовик, В. А. Додонов, Г. В. Нестеров, Там же, **39**, 123 (1969).
40. Г. А. Разуваев, В. Н. Панкратова, В. А. Мураев, Н. В. Быкова, Там же, **39**, 2490 (1969).
41. Г. А. Разуваев, В. А. Додонов, Е. В. Митрофанова, Там же, **39**, 690, 1969.
42. Е. Л. Копп, Кандид. диссерт., ИВС АН СССР, Л., 1970.
43. Е. А. Копп, Е. Б. Миловская, Изв. АН СССР, сер. хим., **1971**, 1949.
44. Е. Л. Копп, О. С. Михайлычева, Е. Б. Миловская, Высокомолек. соед., **A-14**, 2653 (1972).
45. Л. П. Степовик, В. А. Додонов, Л. А. Малыгин, ЖОХ, **39**, 2043 (1969).
46. X. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», М., 1966, стр. 41.
47. Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон, Современная неорганическая химия, «Мир», М., 1969, ч. I, стр. 62.
48. Н. А. Измайлов, Электрохимия растворов, Изд. Харьк. Гос. ун-та, 1959, стр. 308.
49. J. Contregras и др., J. Polymer. Sci., **A-1**, **7**, 2341 (1969).
50. A. Davies, S. Hook, R. Roberts, J. Organometall. Chem., **22**, C-37 (1970).
51. N. Fetter, B. Bartocha, Canad. J. Chem., **40**, 342 (1962).
52. A. Davies, B. Roberts, J. Smith, Chem. Commun., **1970**, 557.
53. J. Hollaender, W. Neumann, Angew. Chem., **83**, 850 (1971).
54. A. Davies, S. Hook, J. Chem. Soc., (B) **1970**, 735.
55. A. Davies, B. Roberts, Там же, (B) **1971**, 1831.
56. J. Grotewold, E. Lissi, J. Scaiano, Там же, (B) **1971**, 1187.
57. T. Hirano, T. Miki, T. Tsuruta, Makromol. Chem., **104**, 230 (1967).
58. F. Arimoto, J. Polymer. Sci. **A-1**, **4**, 275 (1966).
59. R. Kern, J. Schaefer, Там же, **B-5**, 157 (1967).
60. P. Brindley, R. Pearson, Там же, **B-6**, 831 (1968).
61. J. Grotewold, E. Lissi, A. Villa, Там же, **A-1**, **6**, 3157 (1968).
62. E. Arancibia и др., Там же, **A-1**, **7**, 3430 (1969).
63. J. Furukawa, T. Tsuruta, Там же, **28**, 227 (1958).
64. T. Huff, E. Perry, Там же, **A-1**, 1553 (1963).
65. Л. В. Замойская, С. И. Виноградова, Е. Б. Миловская, Высокомолек. соед., **A-13**, 1484 (1971).
66. P. Allen, B. Bateup, B. Cassey, Europ. Polymer. J., **8**, 329 (1972).
67. H. Brown, M. Midland, G. Kabalka, J. Am. Chem. Soc., **93**, 1024 (1971).
68. M. Midland, H. Brown, Там же, **93**, 1506 (1971).
69. M. Midland, H. Brown, Там же, **93**, 1508 (1971).
70. H. Brown, Там же, **90**, 4166 (1968).
71. G. Kabalka и др., Там же, **92**, 710 (1970).
72. G. Kabalka и др., Там же, **92**, 714 (1970).
73. A. Suzuki и др., Там же, **93**, 2792 (1971).
74. Б. М. Михайлов, Ю. Н. Бубнов, Изв. АН СССР. сер. хим., **1964**, 2248.
75. H. Brown, M. Midland, J. Am. Chem. Soc., **93**, 3291 (1971).

Ин-т высокомолекулярных соединений
АН СССР, Ленинград