

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 кислорода, 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 B, 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 обзорах 1–3.

\*\* Термин  $S_N2$  реакции введен Праером<sup>4</sup> и использован Дэвисом применительно к бимолекулярным реакциям свободных радикалов с атомом металла в металлоорганических соединениях.

В случае поливалентных металлоорганических соединений реакции  $S_N2$  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.

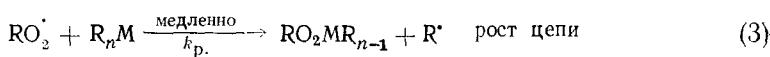
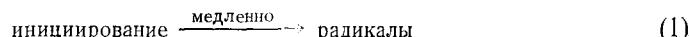
## II. РЕАКЦИИ ГОМОЛИТИЧЕСКОГО ЗАМЕЩЕНИЯ У АТОМА МЕТАЛЛА

### 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 потеря стереоспецифичности у гидроперекиси, полученной в результате реакции<sup>5</sup>.

Как было установлено, на кинетику окисления органических соединений B, 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 процесс<sup>6-9</sup>. О существовании радикальной стадии при окислении Mg-органических соединений свидетельствует потеря стереоспецифичности и образование смеси единого состава экзо- и эндо-формы норборнил Mg-галогенида<sup>10</sup>.

На основании данных<sup>5, 6, 8-10</sup> 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 инициирования остановимся дальше\*.

Бороганические соединения представляют весьма удобный и благодарный объект для изучения подобных реакций. Связь бора с углеродом носит чисто ковалентный характер<sup>14</sup> и это благоприятствует протеканию гомолитических процессов. В противоположность органическим соедине-

\* Подобная точка зрения высказана и в работах других авторов<sup>7, 11, 12</sup>. 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. также<sup>13</sup>.

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 бороганических соединений позволило получить количественную характеристику стадии роста цепи и установить ее связь со структурой исходного боралкила<sup>15, 16</sup>. Как показано на примере оксициборных производных, бороксинов, моно- и диалкокси-производных бора, окисляющихся с умеренной скоростью, процесс описывается зависимостью:

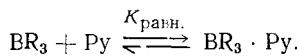
$$-\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k [\text{BR}_3] R_i^{1/2}, \quad \text{где } k = \frac{k_p}{(2k_{\text{обр.}})^{1/2}} \text{ и } R_i \text{ — скорость инициирования.}$$

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:

$$-\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k \frac{[\text{BR}_3]}{[\text{Py}]} \left( \frac{R_i}{2k_{\text{обр.}}} \right)^{1/2}, \quad \text{здесь } k = \frac{k_p}{K_{\text{равн.}}}$$

и отражает процесс комплексообразования по схеме:



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

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

ТАБЛИЦА 1

Отношение констант  $k_p/(2k_{\text{обр.}})^{1/2}$  при автоокислении бороганических соединений<sup>15, 16</sup> (изооктан, 30°)

Соединение	$k_p/(2k_{\text{обр.}})^{1/2} (M^{-1/2} \text{сек}^{-1/2})$				
	$R = n\text{-Bu}$	<i>втор</i> -Bu	<i>трет</i> -Bu	1-фенилэтил	бензил
$(\text{RBO})_3$	0,21	40	870	850	64
$\text{R}_2\text{BOR}$	4,4	11	—	—	—
$\text{R}_2\text{BOBR}_2$	43	56	—	—	—
$\text{R}_3\text{B}^a$	300 <sup>b</sup>	70 <sup>b</sup>	—	—	300 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> В пиридин-октановой смеси

<sup>b</sup>  $K_{\text{равн.}} = 2,3 \cdot 10^2 M^{-1}$

<sup>c</sup>  $K_{\text{равн.}} = 0,16 M^{-1}$

<sup>d</sup>  $K_{\text{равн.}} = 8,7 \cdot 10^3 M^{-1}$

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

роста цепи не зависит столь явно от природы R-групп. Если отношение  $k_p/(2k_{\text{обр.}})^{1/2}$  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<sup>15,16</sup> (изооктан, 30°)

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

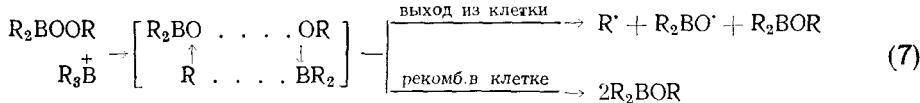
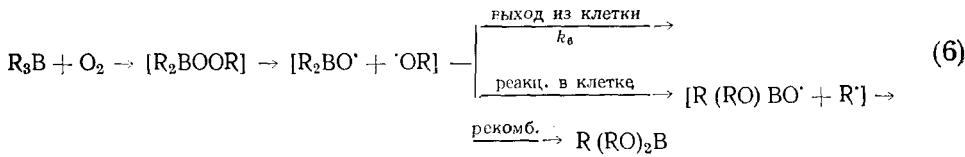
ТАБЛИЦА 3

Константа скорости отрыва H-атома от органических соединений пероксильными радикалами<sup>15</sup>

Соединение	$k$ , $M^{-1}\cdot\text{сек}^{-1}$	°C	Соединение	$k$ , $M^{-1}\cdot\text{сек}^{-1}$	°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-р-фенилендиамин	$1,9 \cdot 10^6$	65

радикалами поливалентного атома бора является одной из наиболее быстрых органических реакций  $S_N2$  типа. Для самоинициирующихся реакций особенно сложна стадия инициирования. Дэвис с сотр. полагают<sup>15</sup>, 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 пероксиборных 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 <sup>17</sup>		
$R_3B$	$R = i\text{-Bu}$ , <i>втор</i> - <i>Bu</i> , циклогексил	0,9	1,9
$k_6 \cdot 10^4 (\text{сек}^{-1})$ 30°, октан <sup>15</sup>			
$R_2BOOR$	$R = n\text{-Bu}$ , <i>втор</i> - <i>Bu</i>	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  $BR_3 + O_2$ <sup>3, 18, 19</sup>. Такая точка зрения подтверждается также и кинетическими результатами, полученными в модельных условиях<sup>11, 12, 15, 20</sup>. Вместе с тем отмечено<sup>15</sup>, что имеющийся в настоящее время экспериментальный материал, касающийся этого пути образования свободных радикалов, еще недостаточен для окончательных выводов.

## 2. Реакция RO<sup>·</sup>-радикалов с атомом металла металлоорганических соединений

Взаимодействие алcoxильных радикалов с центральным атомом металла представляет собой пример нецепного радикального процесса замещения. Существование подобных реакций было впервые показано и затем изучено Крусиком и Коши<sup>21</sup> и Дэвисом с сотр.<sup>22-24</sup> с использованием низкотемпературной техники ЭПР (от  $-100^{\circ}$ ). Опыты проводились прямо в ампуле спектрометра, содержащей металлоорганическое соединение, для получения свободных алcoxильных радикалов применяли фотолиз (Ф) или термолиз (Т) перекиси *трет*-бутила или дитрет-бутилгипонитрита.

Хотя в этих условиях можно было ожидать сигналов, отвечающих образованию отрыва водорода RO<sup>·</sup>-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	Расгвритель	Радикал, регистрируемый методом ЭПР
ZnEt <sub>2</sub>	Ф	Тетрагидрофuran	Et
CdMe <sub>2</sub>	Т	Изооктан	Me
B—n-Bu <sub>3</sub>	Ф, Т	То же	n-Bu
B—втор.-Bu <sub>3</sub>	Ф	Перекись трет.-бутила	втор.-Bu
AlMe <sub>3</sub>	Ф	Изооктан	Me
AlEt <sub>3</sub>	Ф	То же	Et
Et <sub>2</sub> AlOBu	Ф	«	Et
SbEt <sub>3</sub>	Ф	«	Et
BiEt <sub>3</sub>	Т	Перекись трет.-бутила	Et

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



Еще не ясно, является ли реакция (8) ступенчатым или синхронным  $S_{H2}$  процессом, т. е. является ли  $(ROM_x) \cdot$  истинным промежуточным комплексом или переходным состоянием, см.<sup>24</sup>. Предпочтительность маршрута реакции по уравнению (8), сравнительно с отрывом H-атома, заложена в его энергетической выгодности. Это следует из сопоставления прочностей соответствующих разрывающихся и образующихся связей; некоторые из имеющихся в литературе данных приведены в табл. 6.

ТАБЛИЦА 6

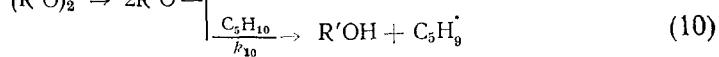
Сопоставление теплового эффекта реакций ( $\Delta H$ )  $RO \cdot + MR$  и  $RO \cdot + \begin{array}{c} | \\ -C-H \end{array}$

Тип связи в M—R	Прочность связи, ккал/моль		$\Delta H$	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
	99	H—O 111	12	28

В случае алюминийалкилов энергетическая выгодность подобного направления столь велика, что не требуется даже начального разложения перекиси на свободные радикалы<sup>22\*</sup>; мы остановимся позднее на механизме этого взаимодействия. Значимость энергетического параметра

\* После того, как был установлен этот факт, Дэвис в дальнейшей работе использовалmonoаллоксиалюминийорганическое соединение.

показана на примере триаллоксибора; в этом случае единственным направлением становится отрыв водорода от аллоксигруппы, с образованием  $(RO)_2BO\dot{C}HCH_3$ -радикала<sup>21</sup>. Для ряда боралкильных соединений установлены значения абсолютных констант скорости гомолитического замещения и энергии активации этого процесса<sup>24</sup>. Искомые параметры получали, используя метод конкурирующих реакций, при котором *трет.*- $BuO\cdot$ -радикалы имели возможность реагировать с  $BR_3$  и с циклопентаном ( $C_5H_{10}$ ):



$(R' = \text{трет.}-Bu)$

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

$$\frac{k_9}{k_{10}} = \frac{[C_5H_{10}][R']}{[BR_3][C_5H_9]} \quad (\text{зная значение } k_{10} \text{ из литературы}) \text{ вычисляли}$$

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  $(CH_3)_3CO\cdot$ -радикалов с боралкилами<sup>24</sup> (изооктан, 30°)

Соединение	$k_9$ ( $M^{-1} \text{сек}^{-1}$ )	$E_9$ 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
$(n-BuBO)_3$	$6 \cdot 10^5$	2,2
$(i-BuBO)_3$	$1 \cdot 10^6$	2,3
$(\text{втор.}-BuBO)_3$	$6 \cdot 10^5$	—
$(\text{трет.}-BuBO)_3$	$3 \cdot 10^6$	2,6

$C_5H_{10}$   $k_{10}$   $E_{10}$

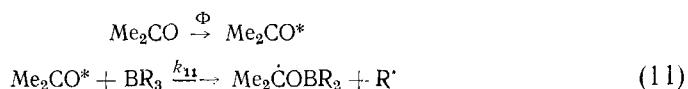
$2 \cdot 10^5$  5,2

ТАБЛИЦА 8

Константа скорости  $S_{H2}$  реакции триплета ацетона с боралкилами<sup>30</sup> (20°)

Соединение	$k_{11}$ , $M^{-1} \text{сек}^{-1}$
$Pr_3B$	$1,4 \cdot 10^7$
$(C_6H_{13})_3B$	$8 \cdot 10^6$
<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 водорода<sup>4</sup>. В работах<sup>29, 30</sup> показано, что и по отношению к боралкилу возбужденная форма карбонильного соединения, подобно аллоксильному радикалу, вызывает реакцию гомолитического замещения:



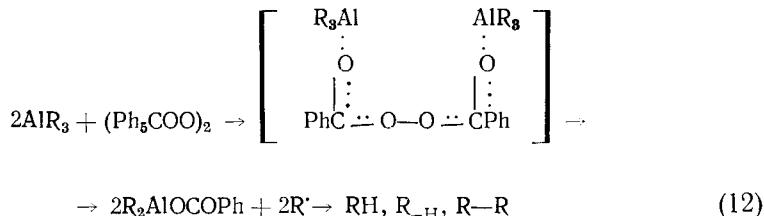
В соответствии с уравнением (11) в спектрах ЭПР обнаружено два сигнала<sup>30</sup>. Из данных по скорости  $S_{H2}$  реакции ацетона в триплетном состоянии (табл. 8) видно, что его реакционная способность по отношению к боралкилам сопоставима с таковой *трет.*- $BuO\cdot$ -радикалов и меняется в той же самой последовательности (ср. табл. 7).

### 3. Взаимодействие металлоорганических соединений с ацильными радикалами

К реакциям, рассмотренным в предыдущих разделах, логически примыкают процессы взаимодействия органических производных Sn, Pb, Hg с рядом ацильных перекисей и пербензоатов, изученные Разуваевым с сотр.<sup>31-34</sup>. Как установлено, взаимодействие имеет место только при температуре 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 перекиси.

Особую группу составляют Al, Tl, Cd — органические соединения<sup>35-41</sup>. Их взаимодействие с перекисями ацилов происходит столь энергично, что отпадает необходимость предварительного разложения перекиси на свободные ацильные радикалы для гомолитического замещения\*.

Детально изученное<sup>35-37</sup> как в отсутствие, так и при наличии акцептора свободных радикалов взаимодействие  $AlR_3$  ( $R$  — этил или изобутил) с перекисью бензоила (ПБ), позволило установить ряд характерных черт процесса. Реакция протекает по донорно-акцепторному типу и вплоть до  $-70^\circ$  идет практически мгновенно; стехиометрическое отношение  $Al : ПБ = 2 : 1$ . В качестве конечных продуктов образуются соединения, отвечающие превращениям 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 бензоатных радикалов (уравнение 12):

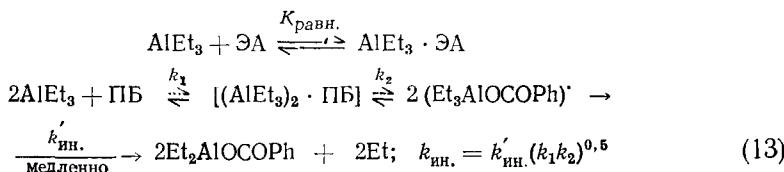


Для  $AlEt_3$  — ПБ взаимодействие происходит практически с нулевой энергией активации при константе скорости распада перекиси ( $k$ ), на много порядков превышающей скорость ее термического распада ( $k \sim 10^{-2}$  при  $0^\circ$ )<sup>42, 43</sup>.

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

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

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<sup>15, 16\*</sup>.

Результаты, полученные для  $TlEt_3$ <sup>38, 41</sup> и  $CdEt_2$ <sup>40</sup>, 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  $M-O-C-R$ . На примере  $AlEt_3$ -ПБ можно попытаться подсчитать, каков тепловой баланс этого взаимодействия. По аналогии с теплотой комплексообразования  $AlEt_3$  со сложным эфиром<sup>42-44</sup>, 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  $2 \text{ \AA}$ <sup>47, 48</sup>, то  $E$  составит  $\sim 160 \text{ ккал/моль}^{**}$ . Исходя из прочности связи  $Al-C$ , равной 65 ккал/моль<sup>25</sup>, получаем суммарный выигрыш в энергии  $\sim 100 \text{ ккал/моль}$ .

Как уже отмечено, при взаимодействии перекиси трет.-бутила с  $AlEt_3$  также происходит весьма энергичная реакция<sup>22</sup>. Механизм этого процесса аналогичен уже рассмотренному на примере ПБ (уравнение 12). Конечным продуктом в этом случае является аллоксипроизводное алюминия<sup>39</sup>.

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 электротрицательности, проявляясь в степени ионности образующейся связи. Например, боралкил, содержащий наименее «металлический» из элементов рассмотренного ряда, вообще не реагирует с ПБ<sup>49</sup>.

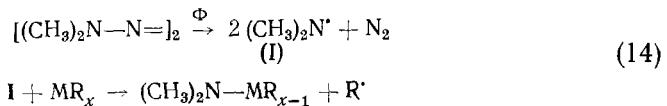
#### 4. Взаимодействие металлалкилов с радикалами, имеющими реакционный центр у азота

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 тетраметилтетразена<sup>50</sup>. 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, аллилацетата<sup>44</sup>. Авторы работы<sup>45</sup> полагают, однако, что взаимодействие между эфиратом алюминия и перекисями происходит по типу вытеснения одного лиганда другим.

\*\* Как следует из ИК-спектров, образовавшаяся связь  $Al-OCOR$  по частоте соответствует ионной связи<sup>35</sup>.

и ЯМР получены данные о протекании следующих реакций:



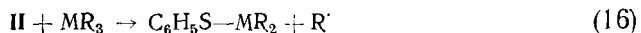
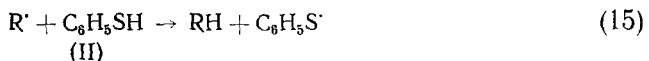
Константа скорости реакции (14) для  $\text{Bi}_3\text{B}$  составляет  $8 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ с}^{-1}$  при  $35^\circ$ . Аналогичная реакция происходит и в случае алюминийалкилов; конечный продукт образуется с высоким выходом, что имеет препаративное значение для синтеза амидов алюминия<sup>51</sup>. Спектры ЭПР при реакции алюминийалкилов с  $(\text{CH}_3)_2\text{N}^*$  носят менее четко выраженный характер, чем для аллоксирадикалов<sup>50</sup>. Изучены реакции сукцинимидильных радикалов с органическими производными Sn; в случае алкильных производных процесс развивается по радикальному механизму<sup>52</sup>. Как показано<sup>53</sup>, взаимодействие  $\text{R}_3\text{SnH}$  с триазенами  $\text{Ar}-\overset{1}{\text{N}}=\overset{2}{\text{N}}-\overset{3}{\text{N}}-\text{R}'-\text{R}''$  в зависимости от природы  $\text{R}'$  и  $\text{R}''$  может происходить различными путями: либо по реакции  $\text{S}_{\text{H}2}$  (a), с образованием  $\text{R}_3\text{SnNR}'\text{R}''$ , либо по реакции 1-3 вытеснения ( $\text{S}_{\text{H}2\gamma}$ ), приводящей к  $\text{Ar}-\overset{1}{\text{N}}-\overset{2}{\text{N}}=\text{NR}''$  и  $\text{R}'^*$ .



Реакции, рассмотренные в разделах II, 2, 3, 4, являются радикальными нецепными процессами, т. е. таким путем может быть достигнута существенная концентрация свободных радикалов. По этой причине подобные комбинации могут служить весьма удобным вторичным источником свободных алкильных радикалов самой разнообразной структуры.

### 5. Реакции металлаликов с радикалами, имеющими реакционный центр у атома металла

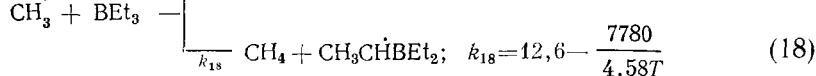
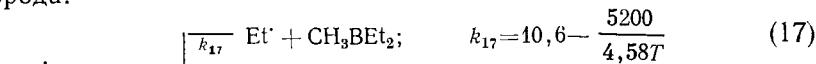
Реакции, эквивалентные рассмотренным на примере кислород- и азотсодержащих радикалов, имеют место и в случае радикалов с реакционным центром у атома серы. Было изучено взаимодействие между тиофеном и органическими производными Sb и Bi; тиильные радикалы генерировались с помощью гипонитрита и за процессом следили, используя ЯМР-спектроскопию<sup>54</sup>. Возможность инициирования этой реакции с помощью свободных радикалов и ингибирование ее фенотиазином или гальваноксилом дало основание считать<sup>54</sup>, что реализуется свободно-радикальный цепной процесс, стадии которого представлены ниже:



Образование алкильных радикалов при атаке серусодержащих радикалов показано в условиях фотолиза диарил- или диналкил-сульфида в присутствии боралкилов в ампуле ЭПР-спектрометра<sup>55</sup>. Методом конкурирующих реакций оценены относительные скорости процессов:  $\text{S}_{\text{H}2}$  с участием бороганического соединения и присоединения тио-1-бутана к олефину<sup>55</sup>. Установлен следующий ряд активности боралкилов:  $n\text{-Bi}_3\text{B} > i\text{-Bi}_3\text{B} > \text{втор-}\text{Bi}_3\text{B}$ . По мнению авторов, скорость реакции дезалкилирования определяется стерическими особенностями бутильной группы. Константа скорости имеет такой же порядок, как и при реакции аллоксильных или пероксильных радикалов с  $\text{BR}_3$  ( $10^5-10^7 \text{ M}^{-1} \text{ с}^{-1}$ ). Энергетическая выгодность этого процесса связана с различием в прочности  $\text{B}-\text{S}$ - и  $\text{B}-\text{C}$ -связей и составляет примерно 10 ккал/моль.

## 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 работе<sup>56</sup> оценены кинетические параметры взаимодействия метильных радикалов (фотолиз азометана в газовой фазе) с  $\text{BEt}_3$ . 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  $\text{AlEt}_3$  (или  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ ) с динитрилом 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 диметилцианометильного<sup>57</sup>.

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

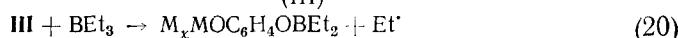
### 1. Радикальная полимеризация

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 инициирующих 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 инициирования полимеризации, происходящей под влиянием подобных систем. Относительный вклад реакций (5—7) в инициирование связан с природой металлалкила, соотношением концентраций кислород — металл-алкил, температурой и т. п.<sup>2,3</sup>.

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<sup>58, 59</sup>. В работах<sup>60—62</sup> показана ошибочность подобного представления и рассмотрены причины, вызвавшие указанный эффект. Во-первых, авторы исследования<sup>58</sup> использовали ингибиторы, вообще неэффективные при полимеризации ММА (гидрохинон, N-фенил- $\alpha$ -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 —  $M$ ) при использовании в качестве ингибитора, например хинона ( $C_6H_4O_2$ ), сказанное иллюстрируют схемы (19—21) <sup>61, 62</sup>:

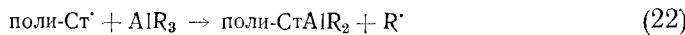


И. Т. Л.\*

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

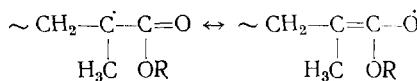
Весь приведенный материал показывает, что эффективными ингибиторами процессов, происходящих с участием металлоорганических соединений, могут служить лишь стабильные свободные радикалы типа гальваноксила, или соединения, образующие такие радикалы в результате первичной реакции (фенотиазин, нитроксид).

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 ( $C_{пер.} \sim 20$ )<sup>64</sup>. 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 выгода подобного превращения связана с упрочнением связи  $\text{Al} - \text{бензил}$  за счет подачи электронов от фенильного ядра по сравнению со связью  $\text{Al} - \text{алкил}$ .

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



и алюминийалкилом, приводящая к обрыву материальной цепи.

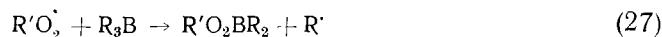
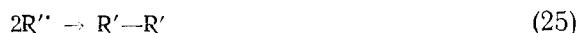
\* Возможность использования комбинации металлалкил — гидрохинон (или хинон) для инициирования радикальной полимеризации также связана с реакциями типа (19—21) <sup>63</sup>.

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 MMA идет весьма эффективно<sup>66</sup>. 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

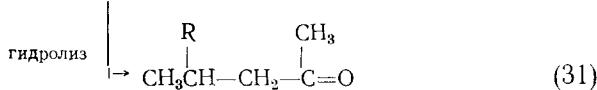
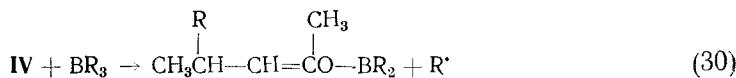
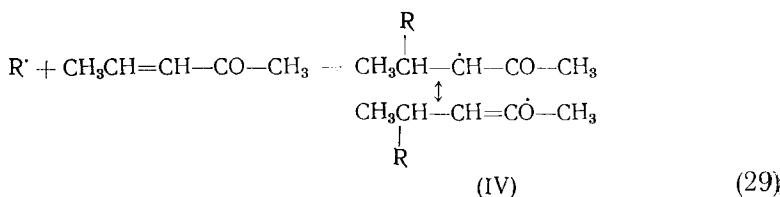
В настоящем разделе мы ограничимся небольшим числом примеров, чтобы показать, какие возможности заложены в процессе гомолитического замещения групп, связанных с металлом, для целей препаративной органической химии. Реакция контролируемого окисления бороганических соединений использована Брауном с сотр. для синтеза самых разнообразных соединений. Этот процесс имеет свободнорадикальный характер и включает ряд последующих превращений у атома бора, происходящих с участием  $R_2$ ,  $RO\cdot$  и  $RS\cdot$ -радикалов<sup>67-73, 75</sup>.

Найдены условия количественного окисления бороганических соединений в соответствующие спирты<sup>67</sup>. При этом указано, что реакцию заметно ингибирует небольшое количество иода<sup>68</sup>. Окисление  $Bu_3B$  в присутствии органических иодидов  $R'I'$  ( $R'$  — бензил, аллил, *p*-нитробензил и др.) приводит к образованию бутилиодида в количестве, эквивалентном исходному иодиду, и продуктам рекомбинации  $R''\cdot$ -радикалов<sup>69</sup>. Предложены реакции, ответственные за наблюдаемое течение процесса (уравнения 23—27).



Известно, что  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенные альдегиды или кетоны с внешней двойной связью весьма легко реагируют с боралкилами по типу 1-4-присоединения, образуя насыщенные карбонильные производные<sup>70</sup>. Процесс ингибируется гальваноксилом. Это дало основание утверждать, что он имеет гомолитический характер; ранее считали, что реакция идет по полярному механизму с шестичленным переходным состоянием<sup>71</sup>. Ненасыщенные  $\beta$ -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)<sup>72</sup>





К рассмотренным реакциям (28—31) близко примыкает синтез гомологов четырехатомной углеродной цепи, осуществленный при взаимодействии 1,3-бутадиен-монооксида с боралкилом<sup>73</sup>.

Как установлено, реакция органических соединений бора с меркаптанами в отсутствие кислорода или перекисных соединений практически не происходит. При наличии свободнорадикальных инициаторов процесс протекает с высокой скоростью и приводит к образованию диалкилтиоборных кислот и предельных углеводородов<sup>74</sup>. Удобный путь синтеза органических сульфидов, исходя из дисульфидов и боралкилов, предложен в<sup>75</sup>.

\* \* \*

Обзор целесообразно заключить словами Дэвиса<sup>13</sup>: «Бимолекулярное гомолитическое замещение у атома металла в металлоорганических соединениях происходит легко, когда замещается алкильная группа. Эти реакции дадут новое направление химии свободных радикалов и послужат ключем к пониманию многих процессов, идущих с участием металлоорганических соединений».

#### ЛИТЕРАТУРА

1. G. Sosnowsky, Y. Vaughn, Chem. Rev., **66**, 529 (1966).
2. Т. Г. Брилкина, В. А. Шушунов, Усп. химии, **35**, 1431 (1966).
3. Е. Б. Миловская, Л. В. Замойская, Е. Л. Копп, Там же, **38**, 928 (1969).
4. У. Прайер, Свободные радикалы, Атомиздат, М., 1970.
5. A. Davies, B. Roberts, J. Chem. Soc. (B) **1967**, 17.
6. A. Davies, B. Roberts, Там же, (B) **1969**, 311.
7. P. Allies, P. Brindley, Там же, (B) **1969**, 1126.
8. A. Davies, B. Roberts, Там же, (B) **1968**, 1074.
9. A. Davies, S. Hook, Там же, (C) **1971**, 1660.
10. A. Davies, B. Roberts, Там же, (B) **1969**, 317.
11. K. Ingold, Chem. Commun., **1969**, 911.
12. J. Grotewold, J. Hernandez, E. Lissi, J. Chem. Soc., (B) **1971**, 182.
13. A. Davies, B. Roberts, Natura Phys. Sci., **229**, 221 (1971).
14. Л. Паулинг, Природа химической связи, Госхимиздат, М.—Л., 1947.
15. A. Davies, K. Ingold, B. Roberts, R. Tudor, J. Chem. Soc., (B) **1971**, 698.
16. S. Korcek, G. Waits, K. Ingold, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, **1972**, 243.
17. P. Brindley, J. Hodson, Chem. Commun., **1972**, 202.
18. C. Bawn и др., J. Chem. Soc., **1959**, 397.
19. R. Hansen, J. Polymer. Sci., A2, 4215 (1964).
20. R. Hansen, R. Hamann, J. Phys. Chem., **67**, 2868 (1963).
21. P. Krusic, J. Kochi, J. Am. Chem. Soc., **91**, 3942 (1969).
22. A. Davies, B. Roberts, Chem. Commun., **1969**, 699.
23. A. Davies, B. Roberts, J. Organometall. Chem., **19**, 17 (1969).
24. A. Davies, D. Griller, B. Roberts, J. Chem. Soc., (B) **1971**, 1823.
25. К. Мортимер, Термодинамика и прочность связи, «Мир», М., 1964, стр. 190.

26. T. Charnley, H. Skinner, N. Smith, J. Chem. Soc., **1952**, 2282.  
 27. J. Hay, R. Horreg, J. Robb, J. Organometall. Chem., **28**, 193 (1971).  
 28. Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон, Современная неорганическая химия, «Мир», 1969, ч. I, М., стр. 121.  
 29. М. Енгина, Е. Лисси, 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. Дьячковская, 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, И. 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. Михайловичева, Е. Б. Миловская, Высокомолек. соед., **A-14**, 2653 (1972).  
 45. Л. П. Степовик, В. А. Додонов, Л. А. Малыгин, ЖОХ, **39**, 2043 (1969).  
 46. Х. 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. Contergas и др., J. Polymer. Sci., **A-1**, 7, 2341 (1969).  
 50. A. Davies, S. Hook, R. Roberts, J. Organometall. Chem., **22**, С-37 (1970).  
 51. N. Fetter, B. Vagocha, 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. Agimoto, 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. Реггу, Там же, **A-1**, 1553 (1963).  
 65. Л. В. Замойская, С. И. Виноградова, Е. Б. Миловская, Высокомол. 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).