

УДК 541.128+547.353.4+547.539.3

ХИМИЯ

А. П. БАТАЛОВ, Г. А. РОСТОКИН

ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НА ОБМЕН РАДИКАЛАМИ МЕЖДУ ФЕНИЛЛИТИЕМ И БРОМБЕНЗОЛОМ

(Представлено академиком Г. А. Разуваевым 8 X 1970)

Реакционная способность литийорганических соединений в значительной степени определяется их склонностью к комплексообразованию (¹⁻³). Эта особенность литийорганических соединений может быть легко прослежена на примере реакции обмена радикалами. Комплексообразование фениллития с электронодонорными веществами по-разному проявляется в одной и той же реакции обмена. Если сольватация оказывает положительное влияние на обмен (^{4, 5}), то добавка бромистого лития ингибирует его (⁶). Столь различное влияние комплексообразующих добавок на реакционную способность литийорганических соединений до сих пор не нашло удовлетворительного объяснения (⁷).

В настоящей работе обсуждаются результаты по влиянию иодистого лития и иодистого тетраметиламмония на скорость обмена фенильными радикалами между фениллитием и бромбензолом в диэтиловом эфире. Фениллитий был синтезирован по обменной реакции из этиллития и трифенилсурьмы (⁸). В работе использовался C¹⁴-бромбензол и за обменом следили по нарастанию радиоактивности бензойной кислоты, выделяемой после карбоксилирования реакционной смеси. Изучение временной зависимости степени обмена показало, что в присутствии добавок LiI и (CH₃)₄NJ, так же как и в их отсутствие (⁹), кинетика обмена подчиняется экспоненциальному закону. Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых (рис. 1) имеют линейный характер, что свидетельствует об отсутствии побочных реакций при внесении в реакционную систему добавок.

С повышением концентрации добавок константа скорости обмена в случае (CH₃)₄NJ возрастает, в случае LiI уменьшается до некоторого предельного значения, а затем ее величина остается постоянной (рис. 2). Изгиб на кривых концентрационной зависимости константы скорости обмена наблюдается для эквимолярных соотношений добавки и фениллития, что свидетельствует об образовании между ними комплекса состава 1:1. Предельные значения константы скорости характеризуют реакционную способность комплексного фениллития.

Внесение в реакционную смесь фенолята фениллития не влияет на скорость обмена. Это говорит о том, что комплекс фенолята лития и фениллития в диэтиловом эфире не образуется. Вследствие $p-\pi$ -сопряжения донорная способность кислорода фенолята уменьшается и он не может конкурировать с кислородом эфира за образование донорно-акцепторной связи с фениллитием.

Изображенная на рис. 2 зависимость удовлетворительно описывается следующим эмпирическим выражением:

$$k = k_0 + \frac{(k_k - k_0) C}{a + 0,1C},$$

где k , k_0 и k_k — константы скорости обмена при текущей концентрации добавки, без добавки и комплексного фениллития соответственно, C — кон-

центрация добавки. Анализ этого выражения приводит к следующим трем случаям:

- а) при $(k_x - k_0) > 0$; $k > k_0$ — каталитическое влияние добавки на скорость обмена (кривая 1, добавка $(\text{CH}_3)_4\text{NJ}$);
- б) при $(k_x - k_0) = 0$; $k = k_0$ — добавка не влияет на скорость обмена (прямая 2, добавка $\text{C}_6\text{H}_5\text{OLi}$);
- в) при $(k_x - k_0) < 0$; $k < k_0$ — ингибирующее влияние добавки на скорость обмена (кривая 3, добавка LiI).

Таким образом, добавки LiI и $(\text{CH}_3)_4\text{NJ}$ оказывают различное влияние на скорость обмена, хотя в обоих случаях образуются комплексы эк-

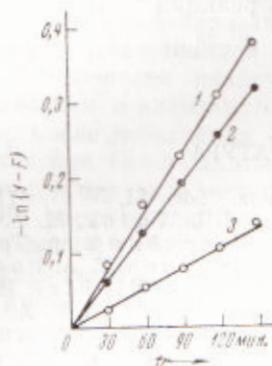


Рис. 1

Рис. 1. Полулогарифмические анаморфозы обмена радикалами между фениллитием и бромбензолом при 20°C . 1, 3 — в присутствии $(\text{CH}_3)_4\text{NJ}$ и LiI соответственно, 2 — без добавки

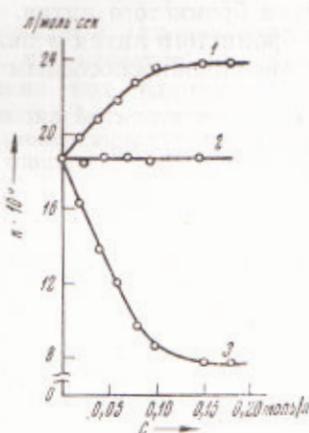


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость константы скорости обмена от концентрации добавок при 20°C . 1, 2, 3 — для $(\text{CH}_3)_4\text{NJ}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OLi}$ и LiI соответственно

вимольного состава. Следовательно, сам факт образования комплекса еще не объясняет различия в изменении реакционной способности фениллития. Д diamетрально противоположное влияние исследуемых добавок на скорость обмена объясняется различной структурой образующихся комплексов. Известно, что стадией, определяющей скорость обмена, является нуклеофильная атака фениллития на электрофильный галоид. Следовательно, образование связи только за счет 5p-электронов иода добавки и свободных 2p-орбиталей лития в фениллитии должно было бы, как и в случае сольватирующих растворителей, повышать скорость обмена, что и наблюдается для добавки $(\text{CH}_3)_4\text{NJ}$. Для случая LiI , наряду с указанной выше донорно-акцепторной связью, образуется еще одна координационная связь между фенильной группой и литием иодистого лития. Вследствие отсутствия у углерода неподеленной пары электронов вторая связь является связью с переносом заряда. Частичный перенос заряда уменьшает нуклеофильность фениллития, обуславливая ингибирующее влияние иодистого лития на скорость обмена. Наличие свободной орбитали у атома лития является необходимой предпосылкой для образования второй координационной связи. И наоборот, отсутствие свободной орбитали у атома азота в тетраметиламмоний-группе делает невозможным образование такой связи.

Таким образом, каталитическое влияние добавки объясняется образованием комплекса открытой структуры I, а ингибирующее влияние до-

бавки — образованием комплекса циклической структуры II



В этой связи интересны результаты по влиянию бромистого лития на скорость реакции пиперида лития с бромбензолом (¹⁰). Наличие неподеленной пары электронов у атома азота пиперида лития приводит к образованию второй донорно-акцепторной связи между атомом азота и атомом лития бромистого лития. В результате при эквимольных концентрация бромистого лития и пиперида лития образующийся комплекс является нереакционноспособным и скорость реакции падает до нуля.

Научно-исследовательский институт химии
при Горьковском государственном университете
им. Н. И. Лобачевского

Поступило
2 X 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ D. Y. Curtin, E. W. Flynn, J. Am. Chem. Soc., 81, № 17, 4714 (1959).
² G. Wittig, E. Benz, Ber., 91, № 4, 873 (1958). ³ R. Waack, M. A. Dogan, Chem. and Ind., 1964, 496. ⁴ А. П. Баталов, Г. А. Росточкин и др., Тр. по хим. и хим. технол., Горький, 1 (19), 21 (1968). ⁵ А. П. Баталов, Г. А. Росточкин, М. А. Скворцова, ЖОХ, 39, № 8, 1840 (1969). ⁶ H. J. S. Winkler, H. Winkler, J. Am. Chem. Soc., 88, № 5, 968 (1966). ⁷ Т. В. Талалаева, К. А. Кочешков, ДАН, 154, № 1, 174 (1964). ⁸ Т. В. Талалаева, К. А. Кочешков, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, 126. ⁹ А. П. Баталов, Г. А. Росточкин, И. А. Коршунов, ЖОХ, 35, № 12, 2146 (1965). ¹⁰ R. Huisgen, W. Mack, Ber., 93, № 2, 332 (1960).