

# Алюминийорганические соединения

---

МАКЕЕВА В.С.

ПОМФА Г.А.

ВЕЛИКОРОДНАЯ В.В.

ШЕВАЛЁВА Е.А.

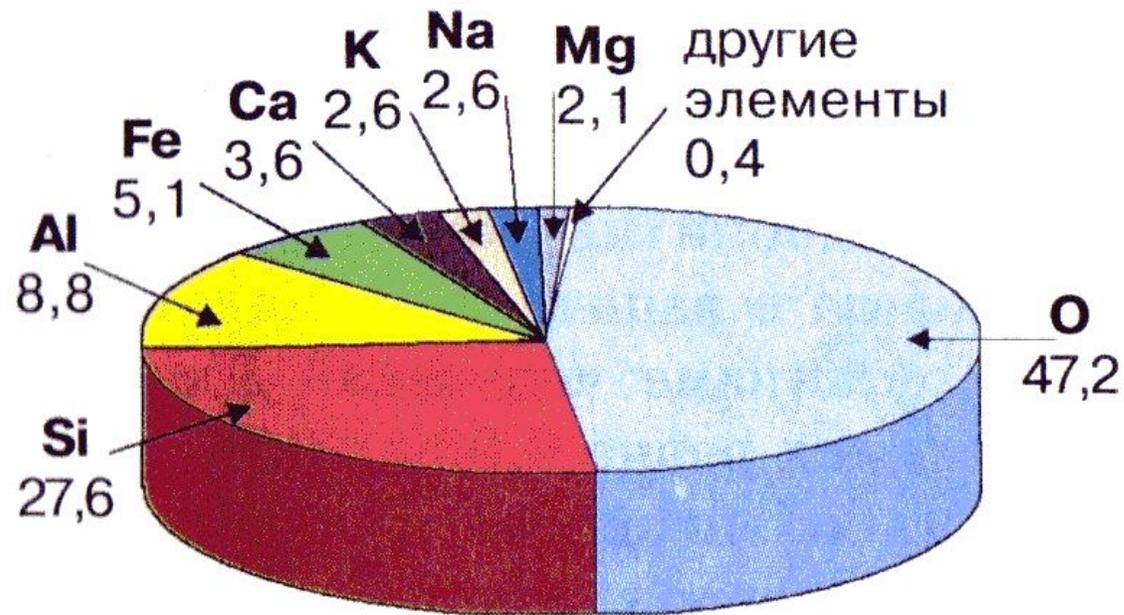
КУРЯКОВА И.П.

ХЕМО-01-1

8

# Алюминий

По распространенности в земной коре алюминий занимает первое место среди металлов и третье место среди всех элементов (после кислорода и кремния), на его долю приходится около 8,8% массы земной коры.



В природе алюминий встречается только в соединениях  
(минералах):



Корун  
д



Берил  
л



Бокси  
т



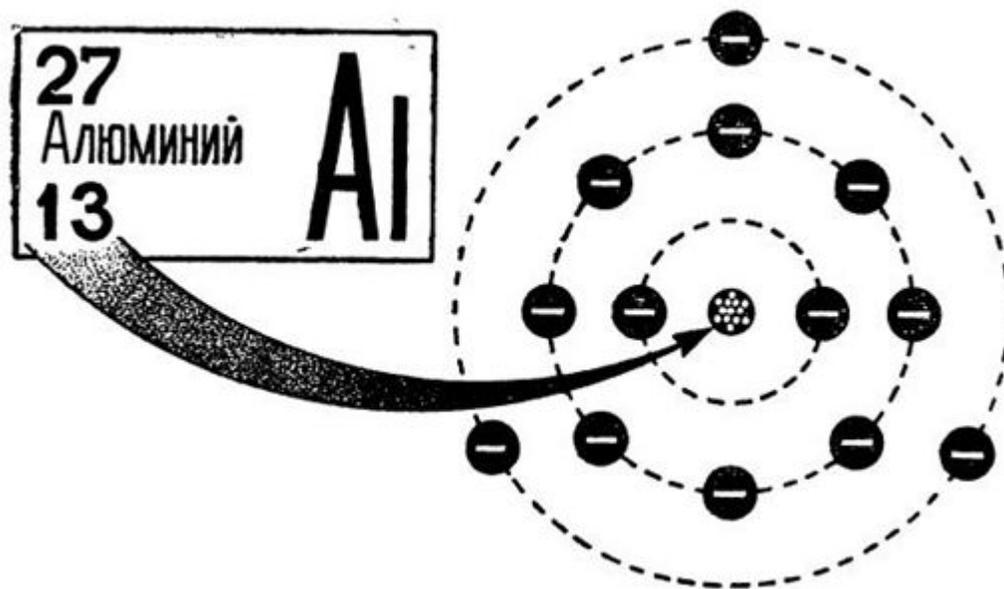
Нефели  
н



Алуни  
т

# Строение атома

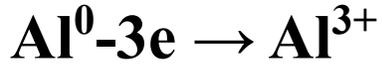
- Алюминий – тринадцатый элемент Периодической таблицы.
- Обозначение – Al от латинского «aluminium».
- Расположен в третьем периоде, IIIA группе.
- Относится к металлам.
- Атом элемента состоит из положительно заряженного ядра +13 (13 протонов и 14 нейтронов) и трёх электронных оболочек с 13 электронами.



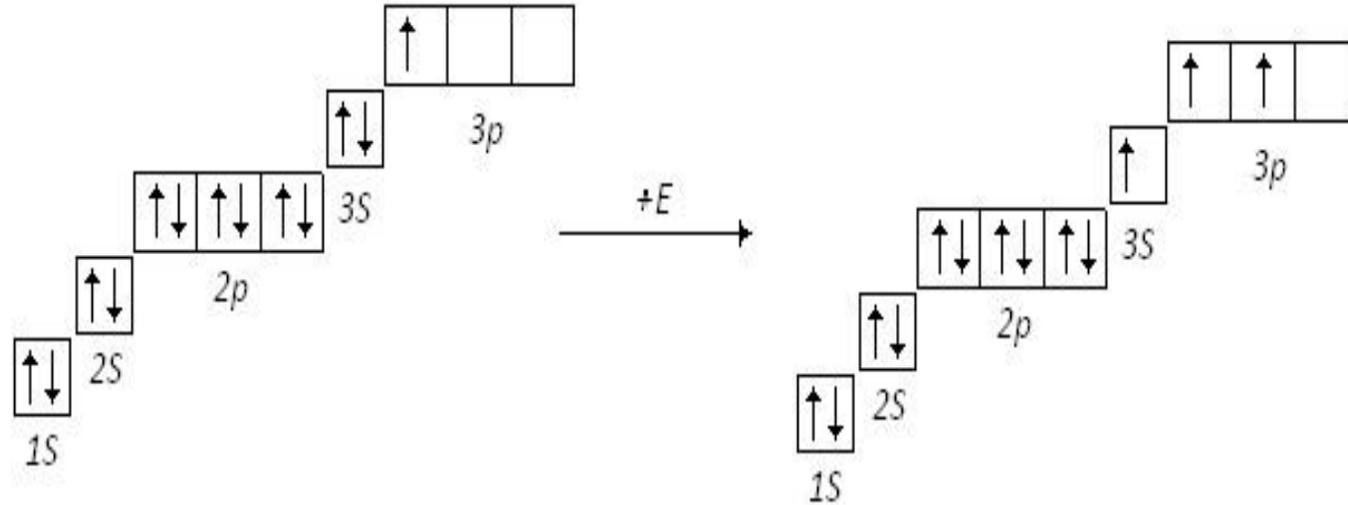
На внешнем энергетическом уровне атома алюминия имеется три электрона, которые являются валентными:



В результате химического взаимодействия алюминий отдает свои валентные электроны, т.е. является их донором, и превращается в положительно заряженный ион:



В возбужденном состоянии на внешнем уровне алюминия находится три неспаренных электрона. Поэтому в соединениях с ковалентной связью алюминий проявляет валентность III. Во всех соединениях алюминий проявляет постс



Основное состояние атома

Возбужденное состояние атома

# Применение алюминия и его соединений

- Алюминий – легкий, но прочный материал.
- Алюминий хорошо поддается механической обработке.
- Алюминий устойчив к коррозии.
- Алюминий прекрасный проводник электрического тока и обладает высокой теплопроводностью.
- Поверхность алюминия обладает высокой отражательной способностью.
- Алюминий-немагнитный материал, и это позволяет использовать его для изготовления навигационного оборудования.
- Наличие у алюминия хороших восстановительных свойств позволяет использовать его в качестве восстановителя в химической и сталелитейной промышленности.
- Отсутствие у алюминия токсичных свойств позволяет использовать его для изготовления оборудования пищевой и пивоваренной промышленности, а также материалов для упаковки пищевых продуктов.

# Изделия из алюминия



# Алюминийорганические соединения

Алюминийорганические соединения – соединения, содержащие связь Al – C . Общая формула  $R_n AlX_{3-n}$ , где R – органический радикал, X – Hal, H, OR, SR,  $NR_2$ , RCOO, CN и другие, n = 1-3.

## Основные классы:

- Алюминийтриалкилы(арилы)  $R_3Al$
- Алкил(арил)алюминийгалогениды  $R_n AlHal_{3-n}$
- Алкил(арил)алюминийгидриды  $R_n AlH_{3-n}$
- Алкоксиды алюминия  $Al(OR)_3$

# Алюминийтриалкилы(арилы)

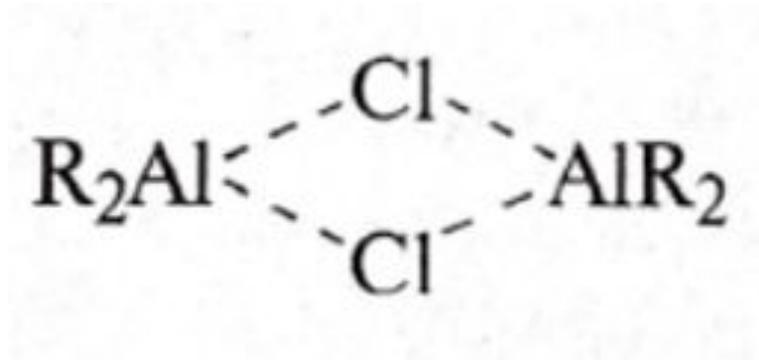


Алюминийтриалкилы представляют собой вязкие бесцветные жидкости. Соединения с низшими радикалами (C1— C4) легко самовоспламеняются на воздухе даже в условиях разреженной атмосферы.

Алюминийтриарилы — как правило, твердые кристаллические вещества, на воздухе не самовоспламеняются, растворяются в углеводородных растворителях.

## Алкил(арил)алюминийгалогениды ( $R_nAlHal_{3-n}$ )

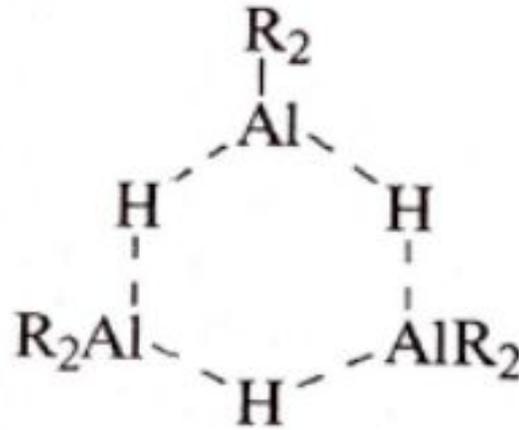
Алкил(арил)алюминийгалогениды представляют собой вязкие бесцветные жидкости или кристаллические вещества. Легко окисляются, причем соединения с низшими алкильными радикалами самовоспламеняются на воздухе.



## Алкил(арил)алюминийгидриды



Алкил(арил)алюминийгидриды – жидкие или твердые кристаллические вещества. Как и другие алюминийорганические соединения, они склонны к ассоциации с образованием мостиковых связей через атом водорода, причем диорганалюминийгидриды образуют циклические тримеры:

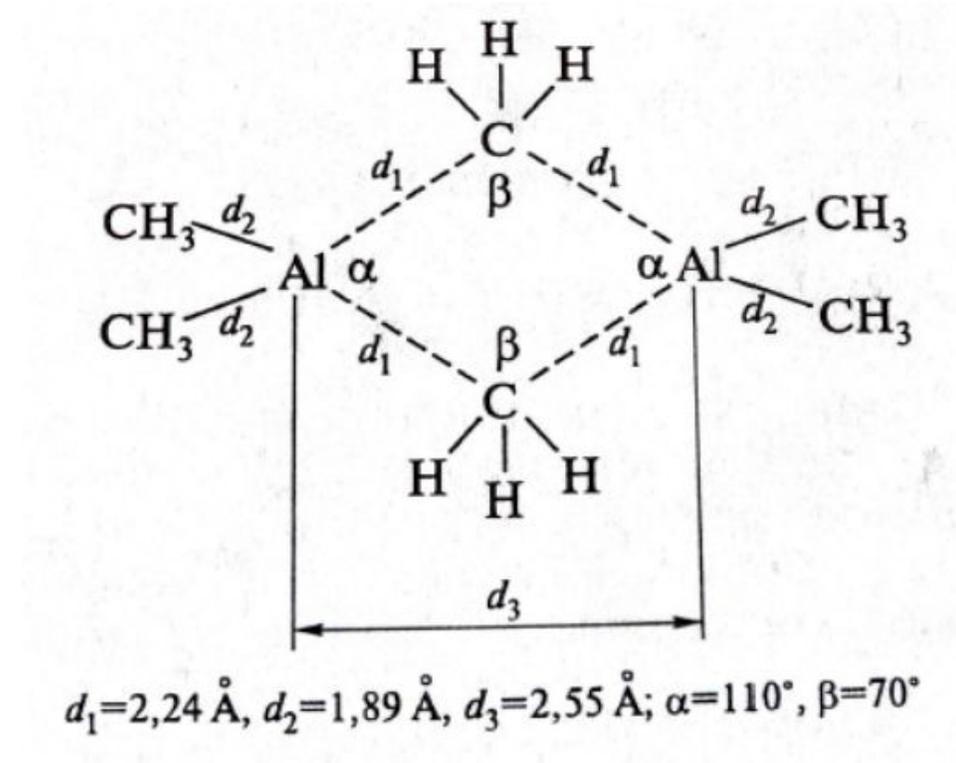


# Алкоксиды алюминия



Алкоксиды алюминия - бесцветные прозрачные жидкости или твердые кристаллические вещества. Соединения ассоциированы с образованием мостиковых связей через кислород. Весьма реакционноспособны.

# Понятие о трехцентровых мостиковых связях



Длины связей и валентные углы в молекуле  
триметилалюминия

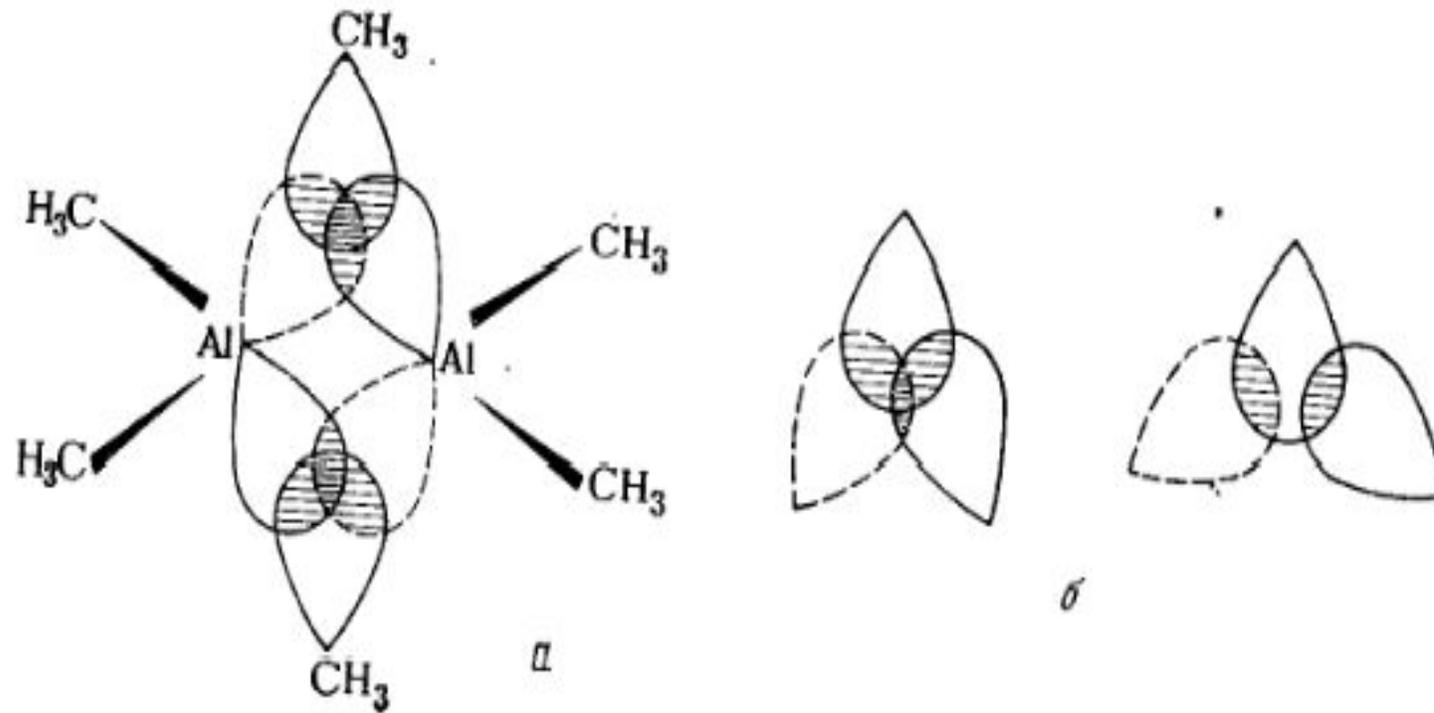


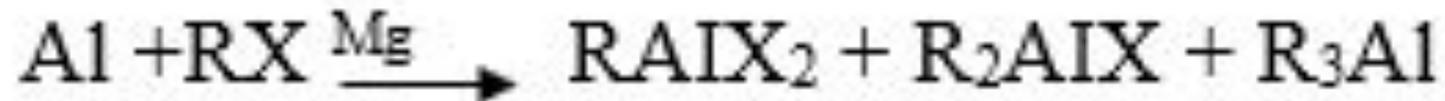
Схема образования трехцентровых орбиталей в  $\text{Al}(\text{CH}_3)_6$  (а) и перекрывание  $sp^3$  – орбитали углерода с двумя  $sp^3$  – орбиталями атомов алюминия (б)

# Свойства алюминийорганических соединений

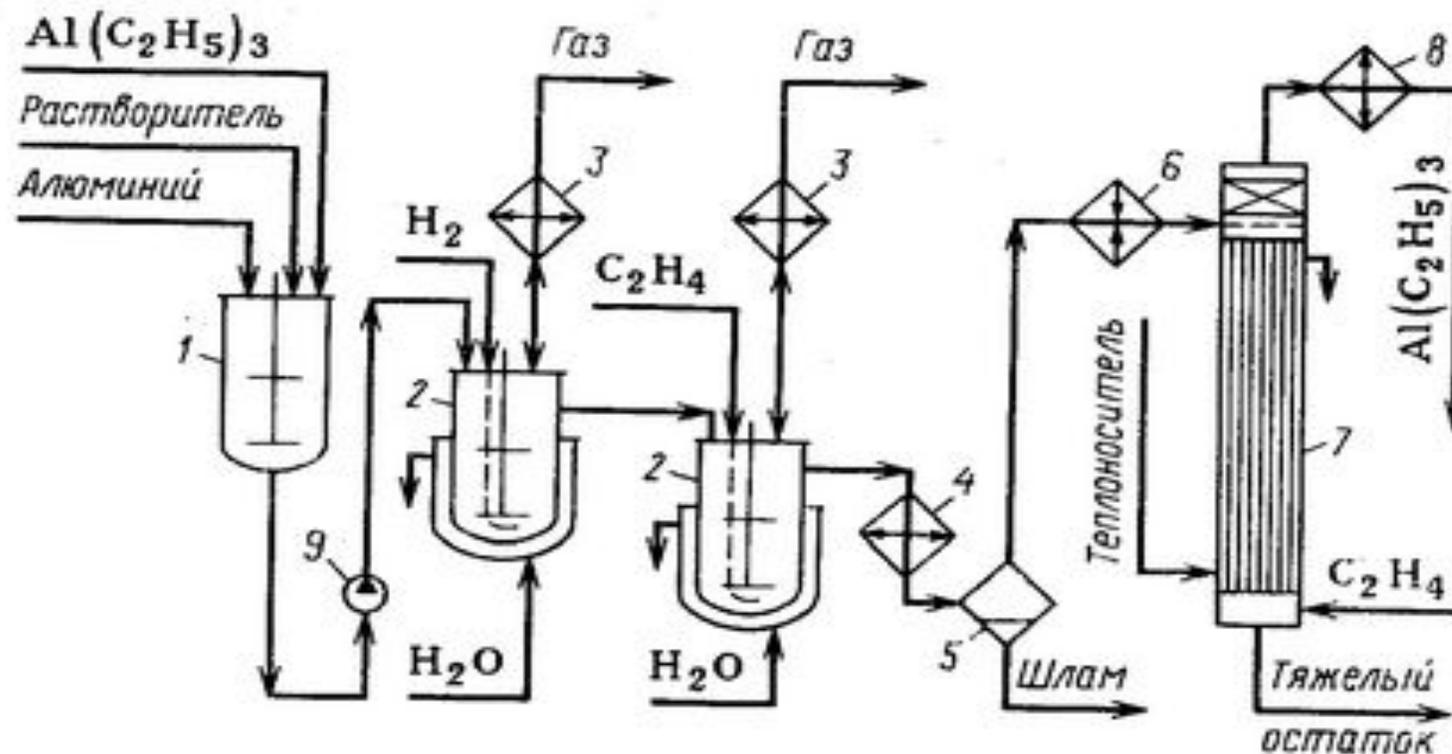
(арилы)

Алюминийтриалкилы (арилы)  $R_3Al$  - один из наиболее важных в практическом плане и доступных типов алюминийорганических соединений.

Металлический алюминий взаимодействует с алкил(арил)галогенидами с образованием смеси алкил(арил)алюминийгалогенидов и алюминийтриалкилов (арилов) (реакция была открыта в 1859 г.):



# Технологическая схема получения триэтилалюминия



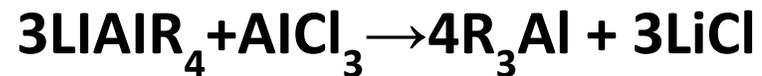
1-смеситель; 2-реакторы; 3-обратные конденсаторы; 4-холодильник; 5-центрифуга; 6-паровой подогреватель; 7-пленочный испаритель; 8-конденсатор; 9-насос.

Алюминийорганические соединения могут быть также получены при алкилировании (арилировании) с помощью металлорганических соединений галогенидов алюминия или металлического алюминия. Органические производные лития, натрия и других металлов взаимодействуют с  $\text{AlCl}_3$  по следующей схеме:



Где  $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$ ;  $\text{R}$  - органический радикал.

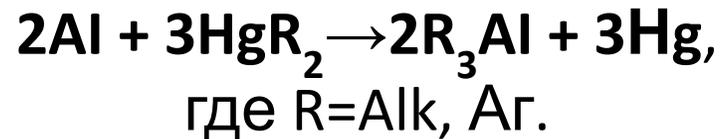
В качестве алкилирующего агента могут быть использованы и комплексные соединения-литийалюминийтетраалкилы:



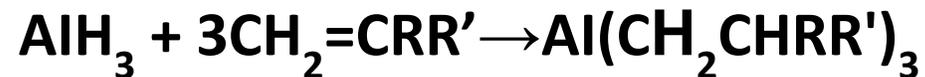
# Другие способы

## получения:

Ртутьорганические соединения в среде эфира реагируют с металлическим алюминием, давая эфираты триалкил(арил) алюминия:



Реакция гидридного присоединения  $\text{AlH}_3$  к олефинам протекает исключительно легко, она была использована для синтеза самых различных алюминийтриалкилов:

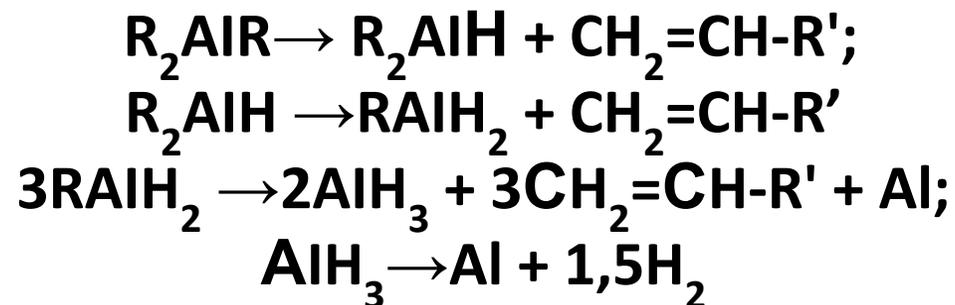


В 1955 г. немецким ученым Циглером был осуществлен простой и технологичный синтез аллюминийтриалкилов из дешевого и доступного сырья – металлического алюминия, водорода и олефинов:



Это открытие сделало аллюминийорганические соединения вполне доступными и способствовало развитию химии этого типа соединений. Прямой синтез из алюминия, водорода и олефинов осуществляется в весьма широком интервале температур (30-300°С) и давлений (5—300 атм, или 0,5-30 МПа).

Термическая устойчивость алюминийтриалкилов невысока. Даже низшие алюминийтриалкилы, перегоняемые в вакууме при температуре не выше 100 °С, содержат несколько процентов диалкилалюминийгидрида. При 200 С имеет место практически полное разложение. Особенно неустойчивы соединения с радикалами изостроения. Основным направлением термического разложения алюминийтриалкилов является отщепление органического радикала в виде олефина согласно следующей схеме:

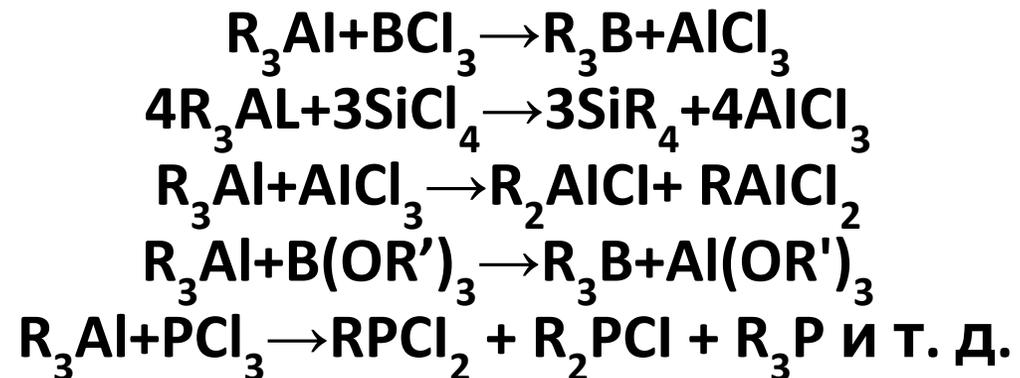


Возможны и некоторые другие побочные процессы.

- При повышенном давлении и температуре алюминийтриалкилы реагируют с водородом с разрывом связи Al—C:



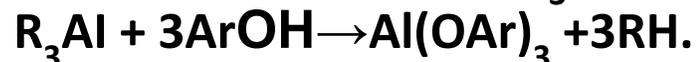
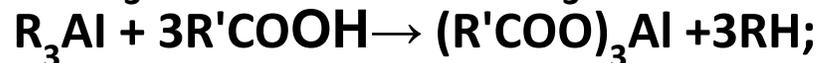
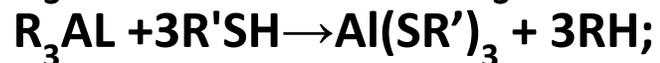
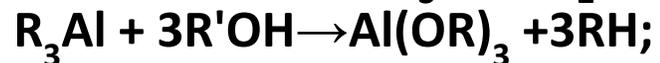
- Алюминийорганические соединения являются хорошими алкилирующими средствами и подобно другим металлоорганическим соединениям (лития, магния, ртути и др.) способны взаимодействовать с галогенпроизводными других элементов или их эфирами, обменивая органический радикал на галоид или алкоксигруппу:



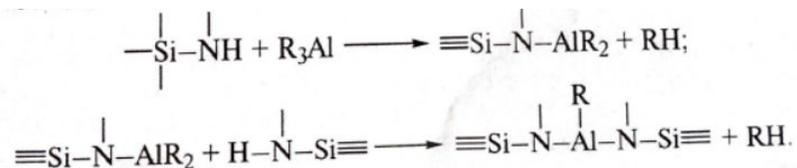
- Реакции алюминийтриалкилов с галогенами протекают очень бурно:



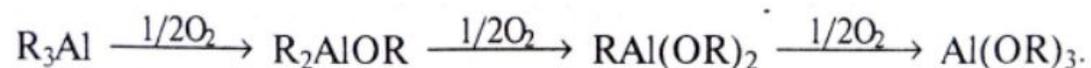
- Алюминийтриалкилы легко взаимодействуют с соединениями, содержащими подвижный водород, – с водой, спиртами, тиоспиртами, органическими кислотами, фенолами и подобными соединениями:



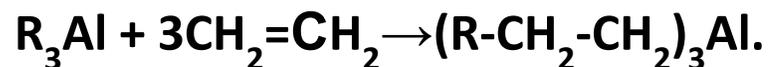
- Органоаминосиланы и силаны реагируют с алюминийтриалкилами достаточно легко с образованием соединений со связью Si-N-Al:



- Алюминийорганические соединения легко окисляются кислородом.



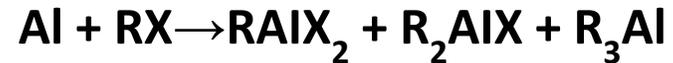
- Связь Al—C в алюминийтриалкилах способна участвовать в реакции присоединения к двойной связи олефинов. Этот процесс может быть выражен следующей схемой:



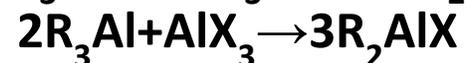
# Алкил(арил)алюминийгалогениды



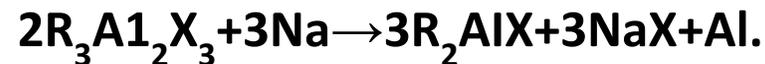
- Взаимодействие галогеналкилов(ариллов) с металлическим алюминием приводит к преимущественному образованию алкил- (арил)алюминийгалогенидов:



- Алкилирование (арилирование) тригалогенида алюминия алюминийтриалкилами (арилами) приводит к образованию алкил(арил)алюминийгалогенидов. В зависимости от мольного соотношения исходных компонентов могут быть получены смесь алкил (арил) алюминийгалогенидов:



- Осуществляя дегалогенирование сесквигалогенидов алюминия металлическим натрием или магнием, можно повысить «степень алкилирования» алюминия и получить диалкил(арил) алюминийгалогенид:



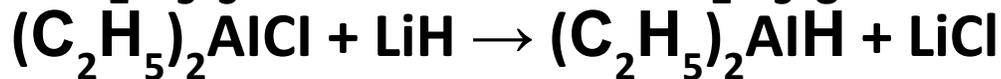
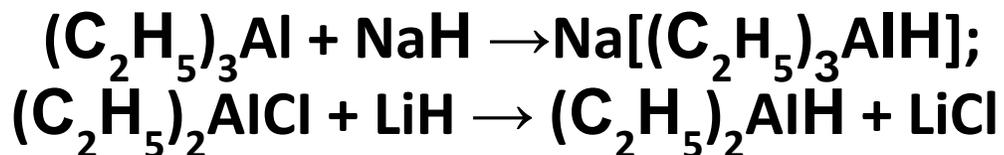
# Алкил(арил) алюминийгидриды

Одним из способов получения алкил(арил)  
алюминийгидридов

$R_nAlH_{3-n}$  является взаимодействием алюминийтриалкилов с водородом при повышенном давлении и температуре:

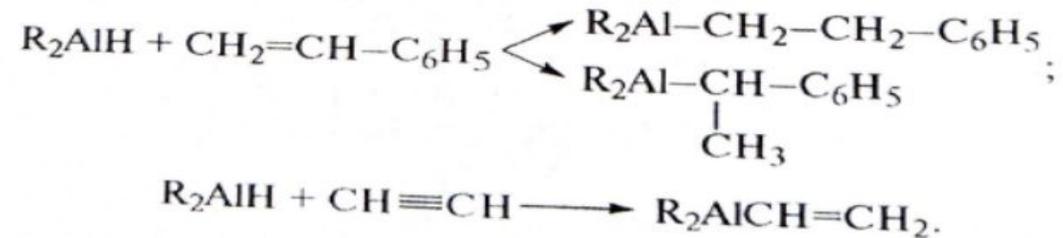


Для этой же цели может быть использована реакция восстановления алюминийтриалкилов, диалкилалюминийгалогенидов гидридами щелочных металлов:

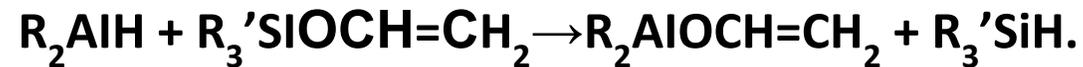


В первом случае образуется комплексное соединение, содержащее связи  $=Al-C\equiv$  и  $=A-H$ , во втором случае на водород замещается только связь  $=A-Cl$ .

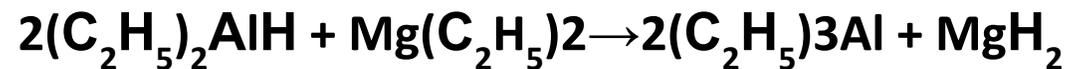
Соединения очень реакционноспособны. Связь =Al-H проявляет высокую реакционную способность в реакциях присоединения к алкенам и алкинам:



Алкил(арил)алюминийгидриды являются хорошими восстановителями и могут использоваться для этой цели в органической химии. При восстановлении диалкилалюминийгидридом связей  $\equiv Si-O-$  в эфирах ортокремниевой кислоты или силоксанах образуются силаны:

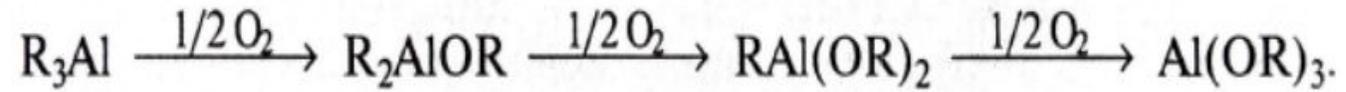


Связь  $\equiv Al-H$  способна замещаться на органический радикал при действии металлоорганических соединений:

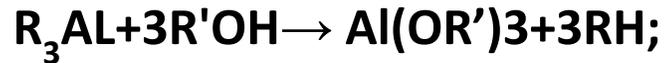


# Алкоксиды

Реакция регулируемого окисления алюминийтриалкилов, протекающая ступенчато:



Взаимодействие алюминийтриалкилов, алкилалюминийгалогенидов, алкилалюминийгидридов со спиртами также приводит к получению алкоксидов алюминия:

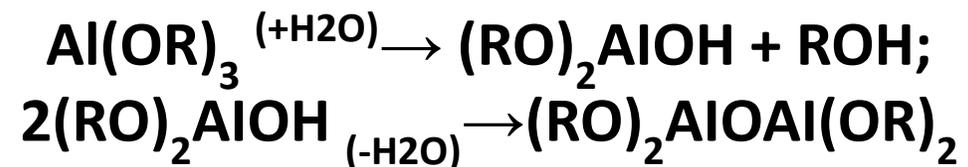


Для алюминия, который является весьма активным металлом, возможна и прямая реакция со спиртом с выделением водорода, подобно тому, как реагируют со спиртами щелочные металлы и магний:

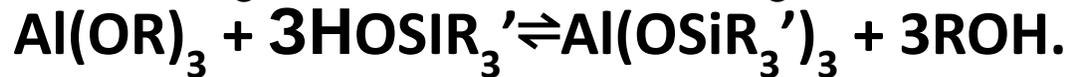
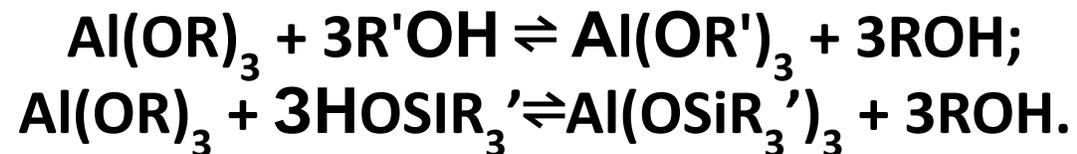


Реакция ускоряется каталитической системой  $HgCl_2 + I_2$ . Поверхность металлического алюминия должна быть очищена от оксидной пленки.

Алкоксигруппы у алюминия чувствительны к гидролизу. Реакция протекает по схеме гидролитической поликонденсации с образованием алюмооксановой связи:

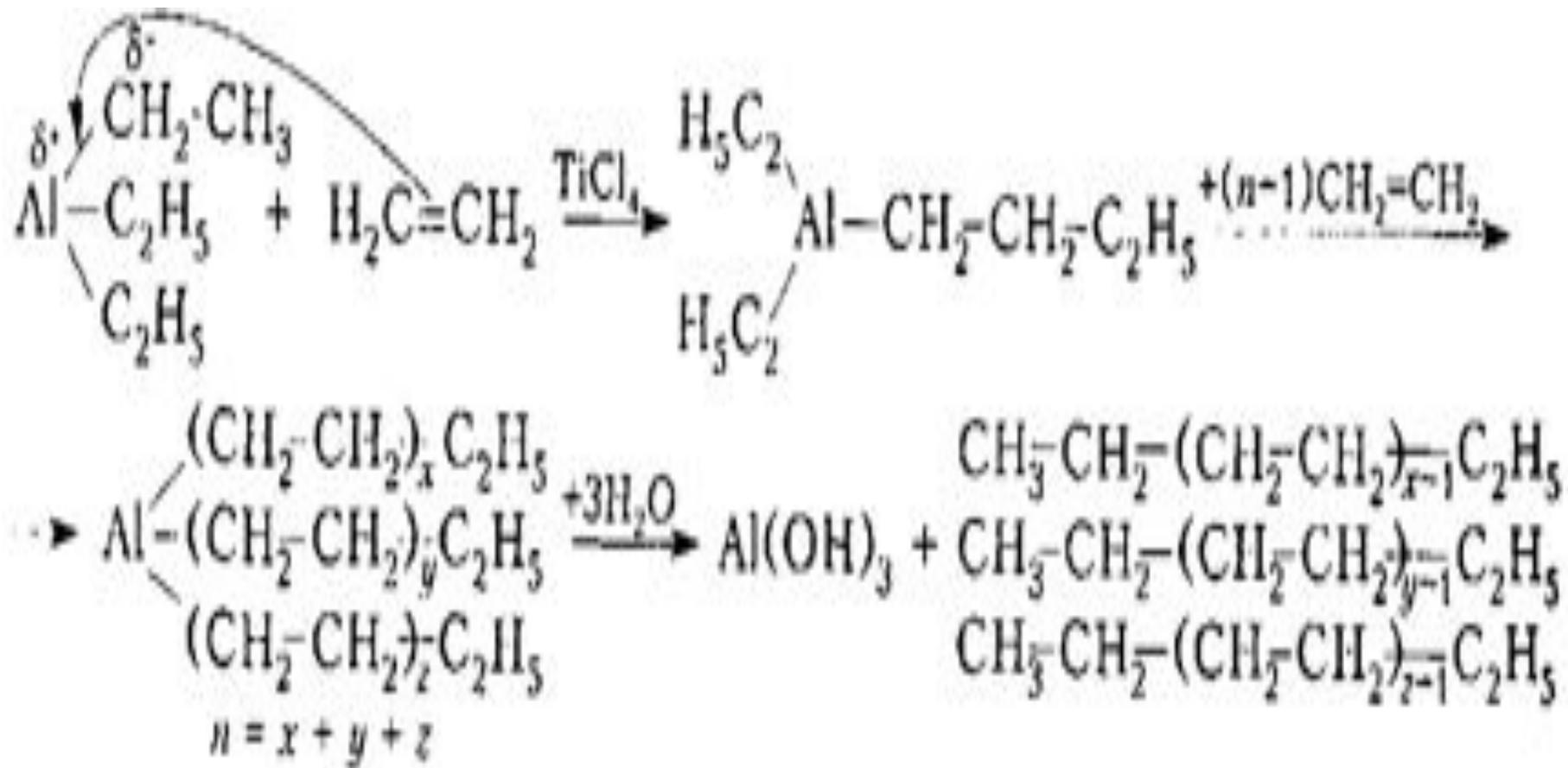


Образующиеся соединения с гидроксильной группой у атома алюминия претерпевают конденсацию с выделением воды. Реакции переэтерификации и гетерофункциональной конденсации также характерны для алкоголятов алюминия:



# Практическое использование органических производных алюминия

Широкое применение нашли элементарноорганические соединения алюминия благодаря возможности их промышленного синтеза.



- Алюминийорганические соединения компоненты катализаторов Циглера - Натта, используемых в синтезе полиолефинов и стереорегулярных диеновых каучуков, катализаторы стереоспецифической полимеризации полярных мономеров, напр. ацетальдегида, окисей олефинов, капролактама, а также синтеза олефинов нормального строения и др.
- На основе алюминийорганических соединений разработаны методы получения высших жирных спиртов нормального строения высших жирных к-т, тетраэтилсвинца, а также металлич. Al высокой чистоты.
- Алюминийалкилы - восстановители при получении карбониллов Mn, Cr, Mo и др., диалкилалюминийгидриды и комплексы типа  $M[R_2AlH_2]$ -мягкие восстановители в орг. синтезе.

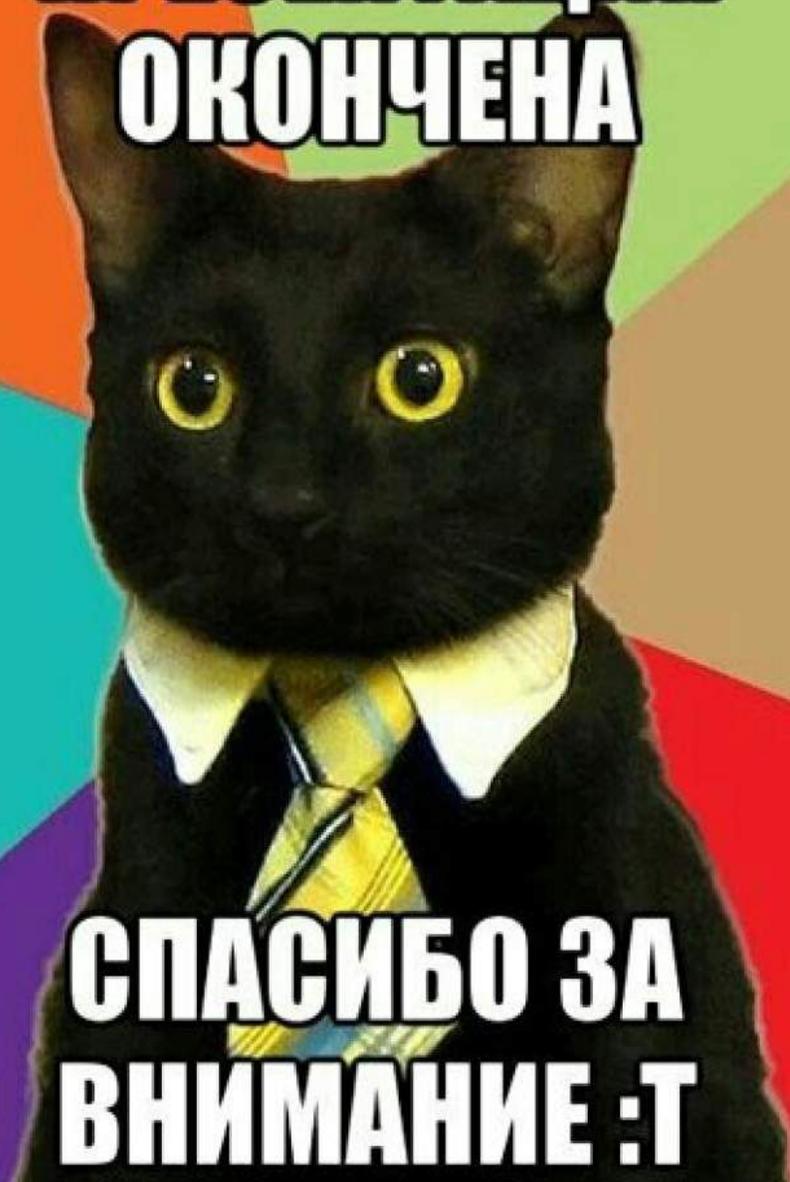


Учитывая специфические свойства  
алюминийорганических соединений, а также  
использование в их производстве водорода, этилена,  
изобутилена, хлористого этила, натрия, алюминия  
(мелкодисперсного и активного, который может  
самовоспламеняться на воздухе), следует считать  
производство алюминийорганических соединений одним из  
наиболее пожаро- и взрывоопасных в химической  
промышленности, и поэтому техника безопасности и  
противопожарная техника при получении этих веществ  
играют особую роль.

В НИИМСК была разработана новая каталитическая система для производства бутилкаучука, состоящая из комплексного катализатора на основе алюминийорганического соединения в качестве растворителя применяется изопентан. Аппаратурное оформление процесса производства бутилкаучука в растворе изопентана аналогично получению бутилкаучука среде метилхлорида (за исключением полимеризатора). Однако имеются различия в режиме полимеризации: реакцию полимеризации проводят при более высоких температурах (от  $-78$  до  $-85^{\circ}\text{C}$ ), что облегчает регулирование процесса полимеризации.



**ПРЕЗЕНТАЦИЯ  
ОКОНЧЕНА**



**СПАСИБО ЗА  
ВНИМАНИЕ :T**

**СПАСИБО ЗА  
ВНИМАНИЕ.**



**БЕРЕГИТЕ  
ЖИВОТНЫХ.**