

Алюминийорганические соединения

МАКЕЕВА В.С.

ПОМФА Г.А.

ВЕЛИКОРОДНАЯ В.В.

ШЕВАЛЁВА Е.А.

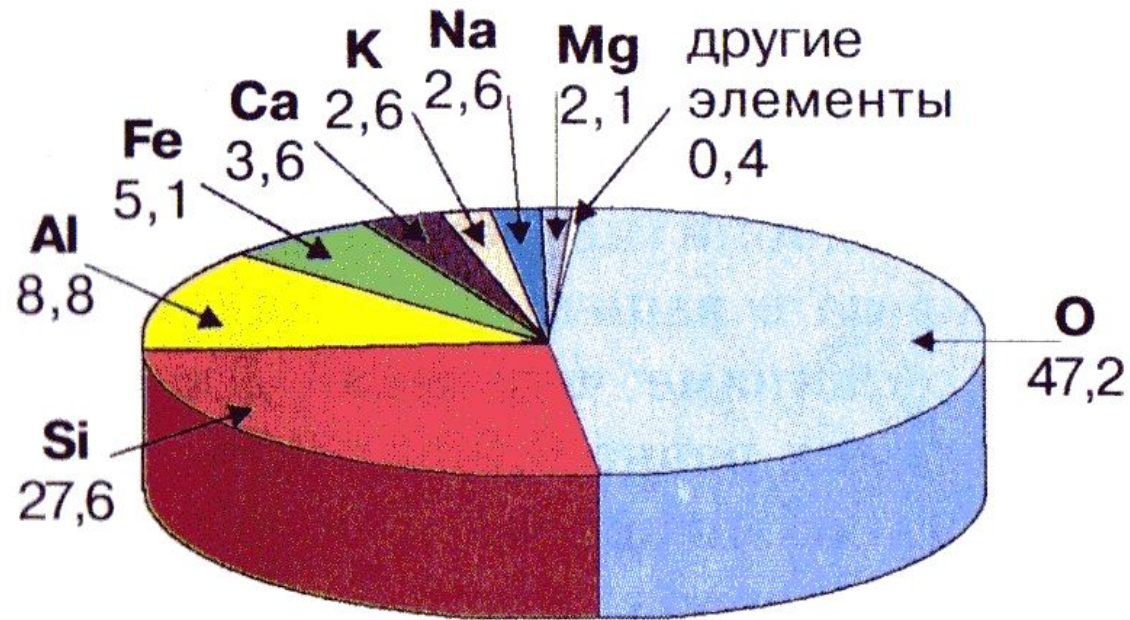
КУРЯКОВА И.П.

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



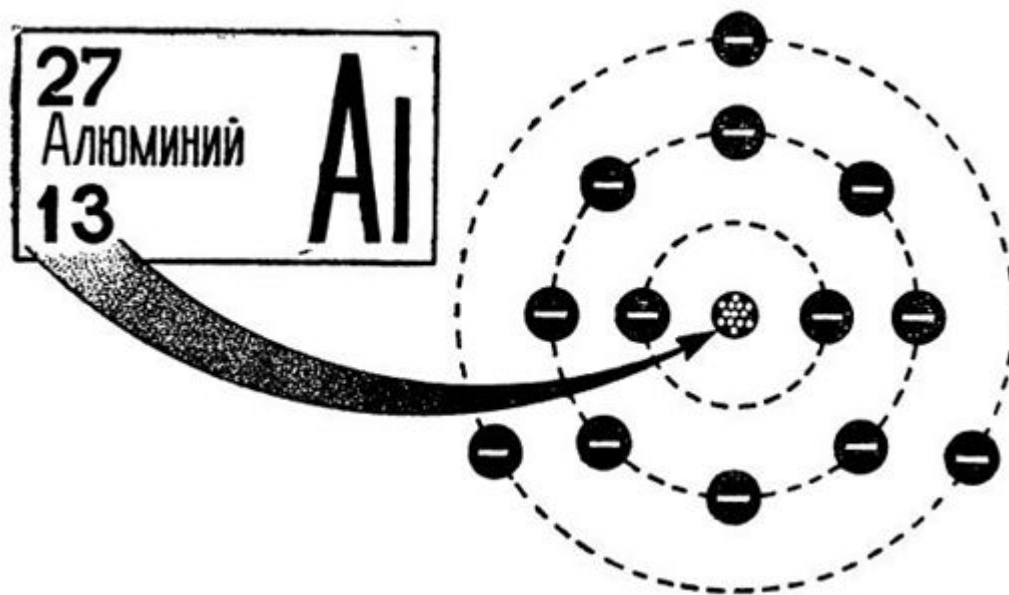
Нефели
н



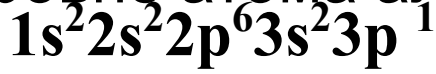
Алуни
т

Строение атома

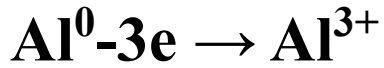
- Алюминий – тринадцатый элемент Периодической таблицы.
- Обозначение – Al от латинского «aluminium».
- Расположен в третьем периоде, IIIA группе.
- Относится к металлам.
- Атом элемента состоит из положительно заряженного ядра +13 (13 протонов и 14 нейтронов) и трёх электронных оболочек с 13 электронами.



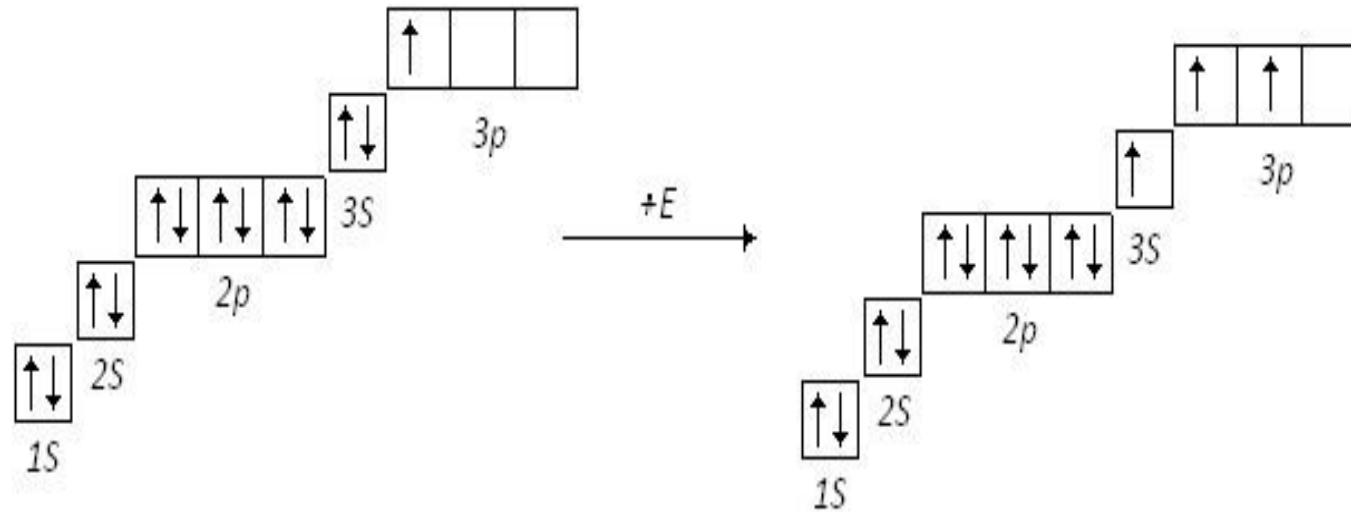
На внешнем энергетическом уровне атома алюминия имеется три электрона, которые являются валентными:



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)

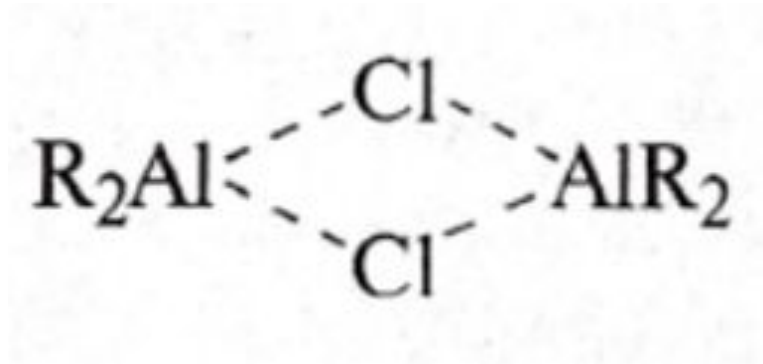


Алюминийтриалкилы представляют собой вязкие бесцветные жидкости. Соединения с низшими радикалами (C1— C4) легко самовоспламеняются на воздухе даже в условиях разреженной атмосферы.

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

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

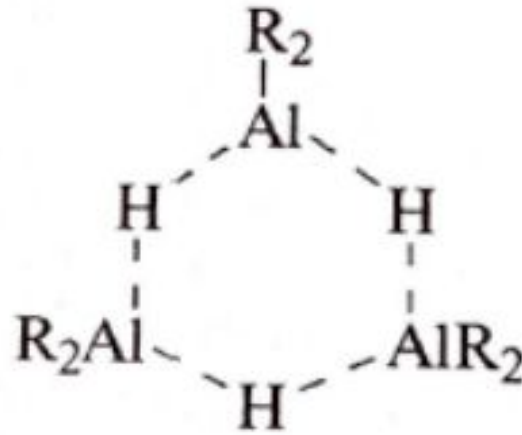
Алкил(арил)алюминийгалогениды представляют собой вязкие бесцветные жидкости или кристаллические вещества. Легко окисляются, причем соединения с низшими алкильными радикалами самовоспламеняются на воздухе.



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:

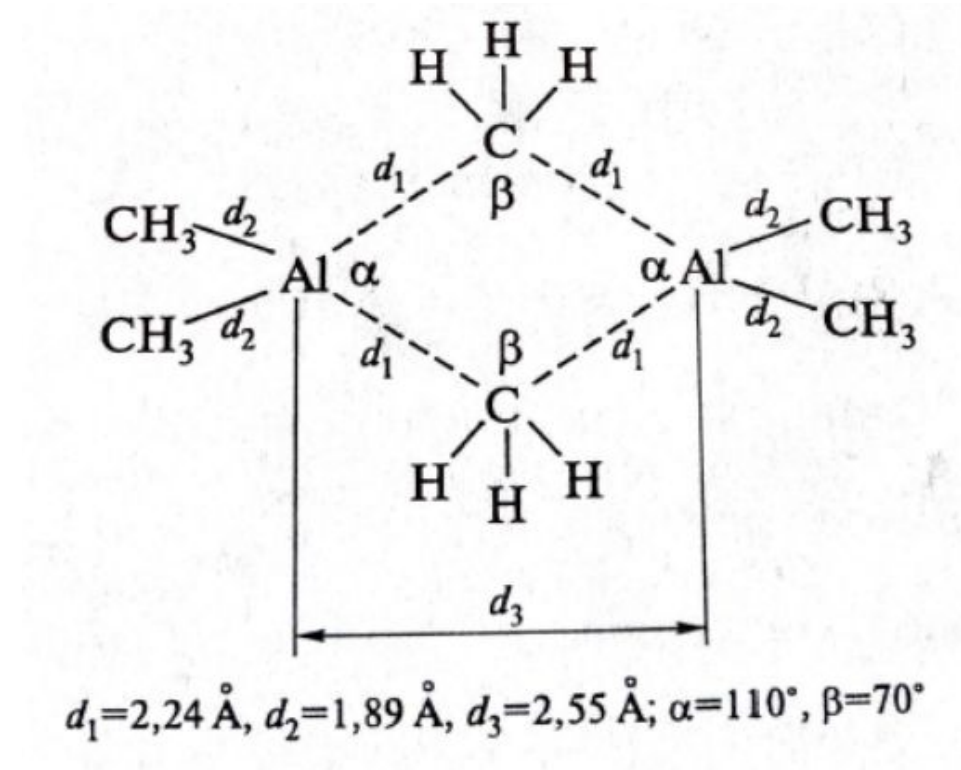


Алкоксиды алюминия



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

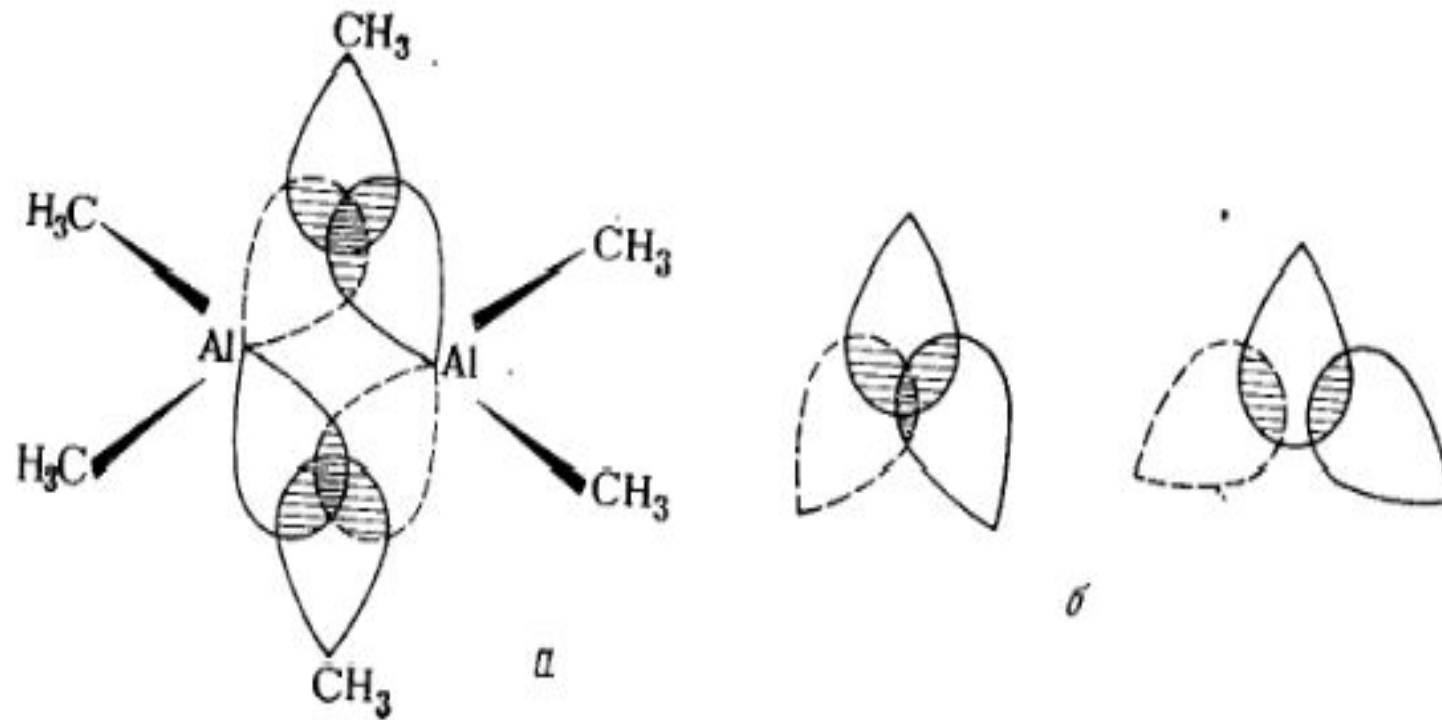


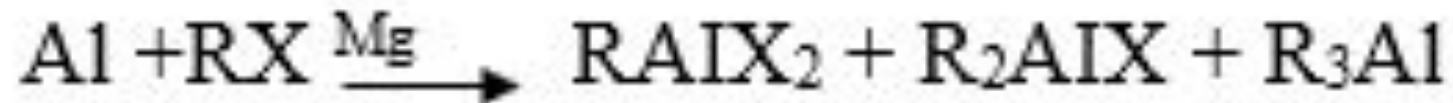
Схема образования трехцентровых орбиталей в $\text{Al}(\text{CH}_3)_6$ (а) и перекрывание sp^3 – орбитали углерода с двумя sp^3 – орбиталями атомов алюминия (б)

Свойства алюминийорганических соединений

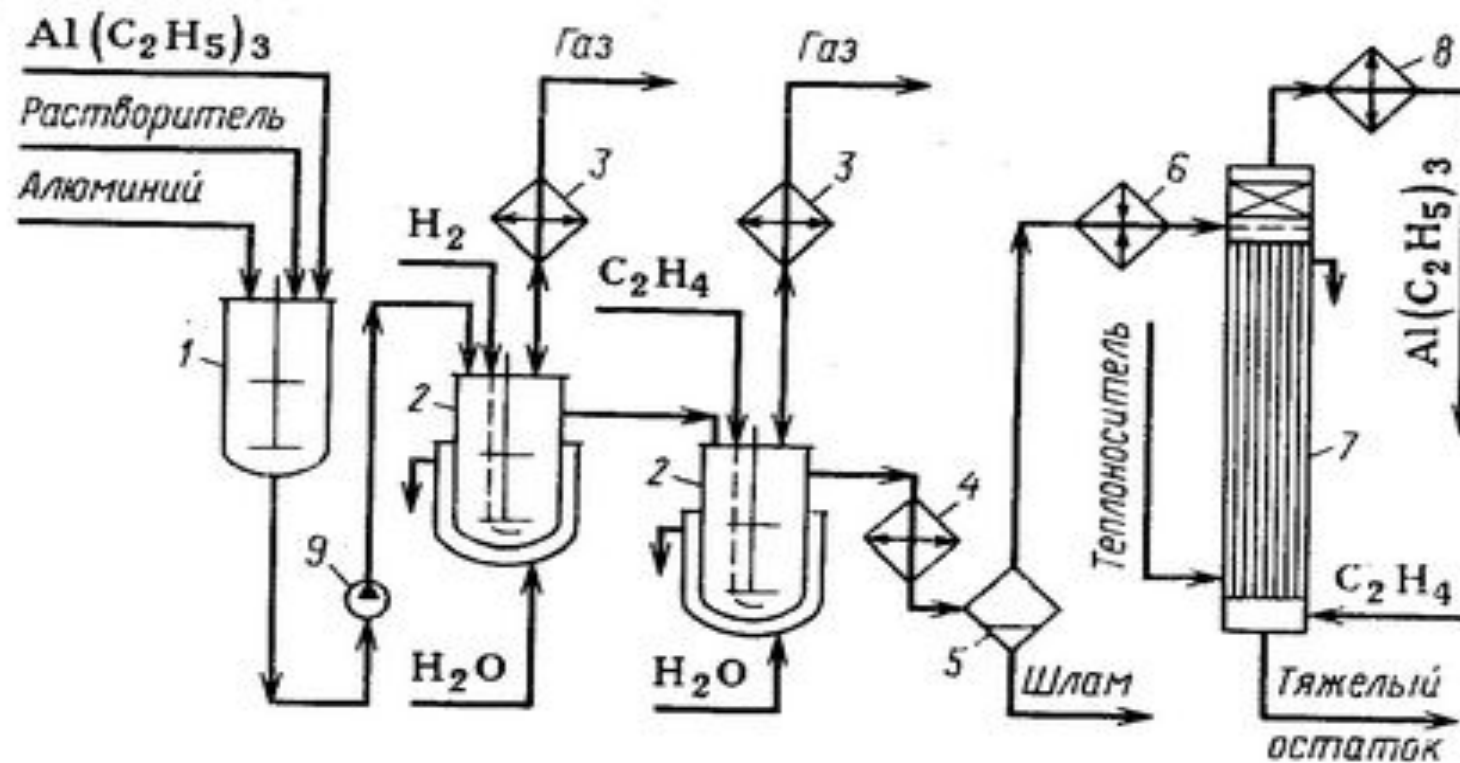
(арилы)

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



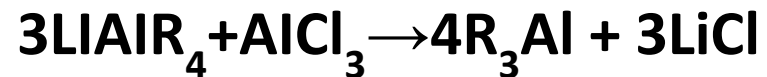
1-смеситель; 2-реакторы; 3-обратные конденсаторы; 4-холодильник; 5-центрифуга; 6-паровой подогреватель; 7-пленочный испаритель; 8-конденсатор; 9-насос.

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 AlCl_3 по следующей схеме:



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

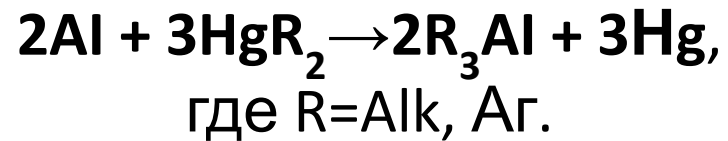
В качестве алкилирующего агента могут быть использованы и комплексные соединения-литийалюминийтетраалкилы:



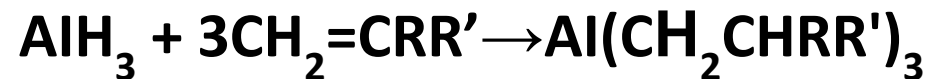
Другие способы

получения:

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



Реакция гидридного присоединения AlH_3 к олефинам протекает исключительно легко, она была использована для синтеза самых различных алюминийтриалкилов:

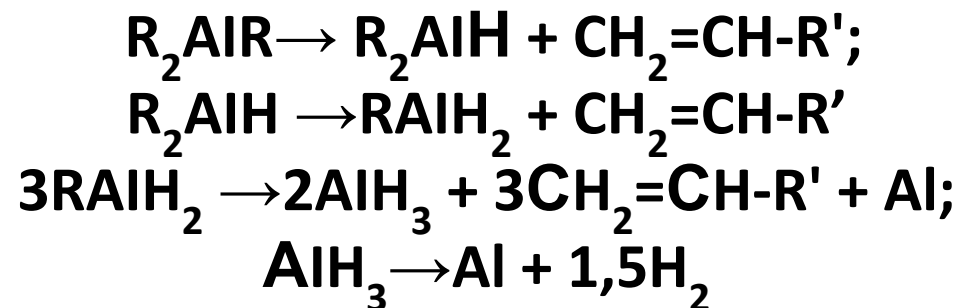


В 1955 г. немецким ученым Циглером был осуществлен простой и технологичный синтез алюминийтриалкилов из дешевого и доступного сырья – металлического алюминия, водорода и олефинов:



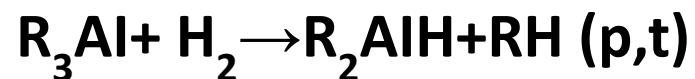
Это открытие сделало алюминийорганические соединения вполне доступными и способствовало развитию химии этого типа соединений. Прямой синтез из алюминия, водорода и олефинов осуществляется в весьма широком интервале температур (30-300°C) и давлений (5—300 атм, или 0,5-30 МПа).

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:

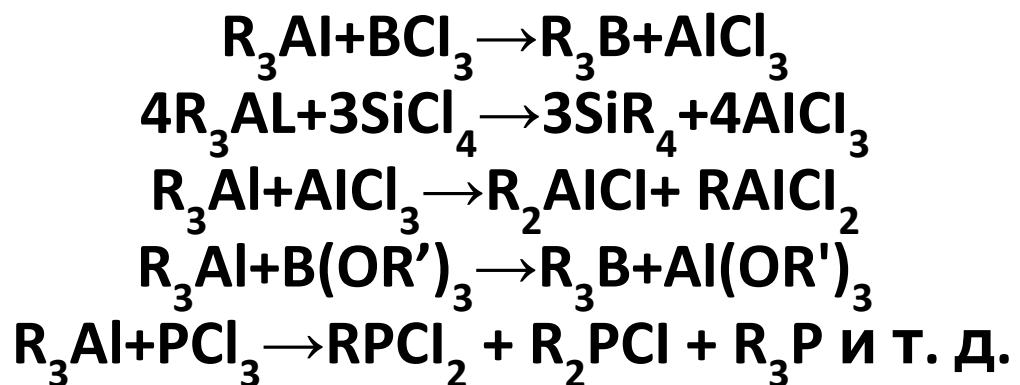


Возможны и некоторые другие побочные процессы.

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



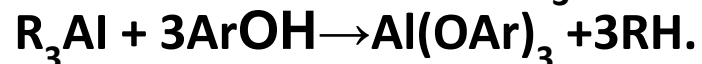
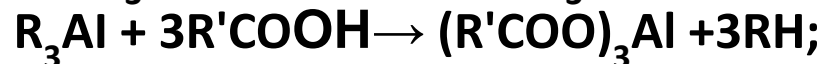
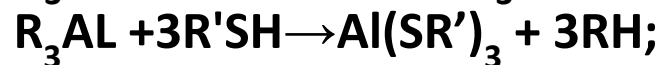
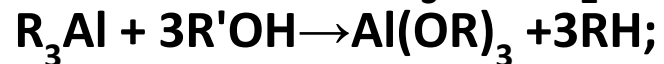
- Алюминийорганические соединения являются хорошими алкилирующими средствами и подобно другим металлоорганическим соединениям (лития, магния, ртути и др.) способны взаимодействовать с галогенпроизводными других элементов или их эфирами, обменивая органический радикал на галоид или алкоксигруппу:



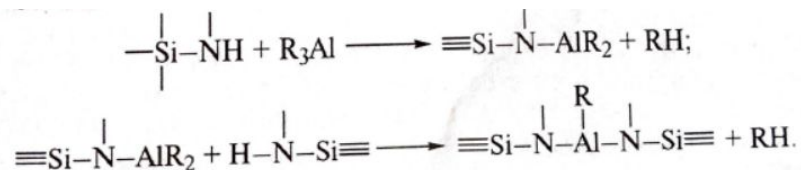
- Реакции алюминийтриалкилов с галогенами протекают очень бурно:



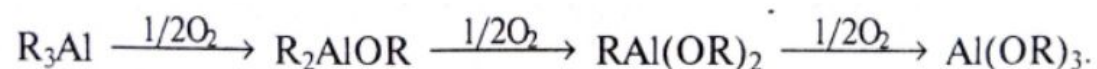
- Алюминийтриалкилы легко взаимодействуют с соединениями, содержащими подвижный водород, – с водой, спиртами, тиоспиртами, органическими кислотами, фенолами и подобными соединениями:



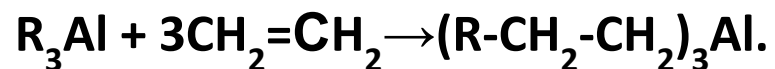
- Органоаминосиланы и силаны реагируют с алюминийтриалкилами достаточно легко с образованием соединений со связью Si-N-Al:



- Алюминийорганические соединения легко окисляются кислородом.



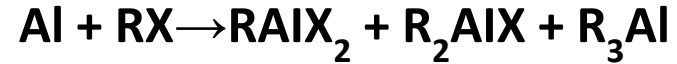
- Связь Al—C в алюминийтриалкилах способна участвовать в реакции присоединения к двойной связи олефинов. Этот процесс может быть выражен следующей схемой:



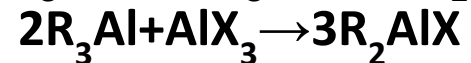
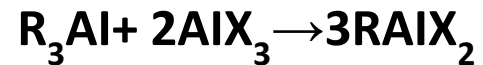
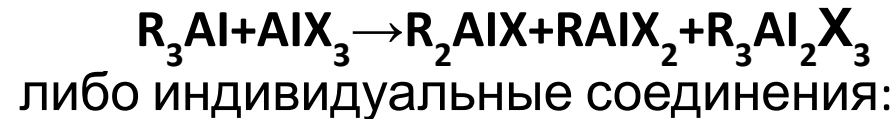
Алкил(арил)алюминийгалогениды



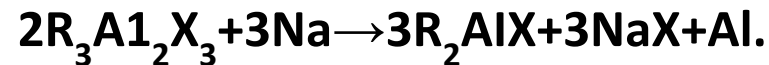
- Взаимодействие галогеналкилов(ариллов) с металлическим алюминием приводит к преимущественному образованию алкил- (арил)алюминийгалогенидов:



- 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:



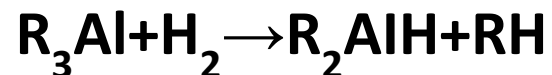
- Осуществляя дегалогенирование сесквигалогенидов алюминия металлическим натрием или магнием, можно повысить «степень алкилирования» алюминия и получить диалкил(арил) алюминийгалогенид:



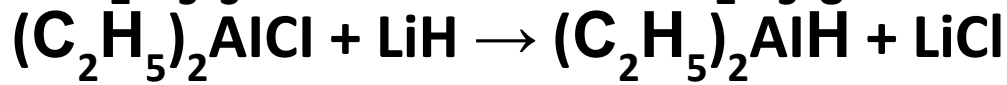
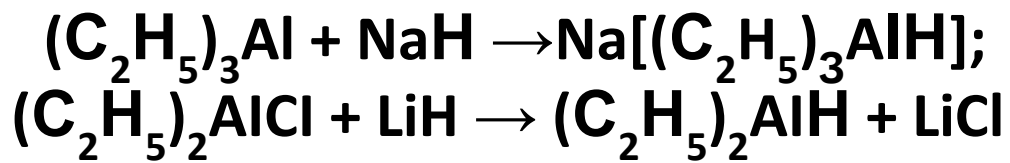
Алкил(арил) алюминийгидриды

Одним из способов получения алкил(арил)
алюминийгидридов

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

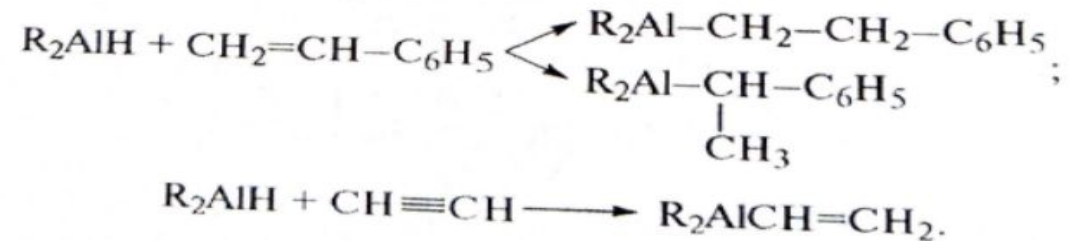


Для этой же цели может быть использована реакция восстановления алюминийтриалкилов, диалкилалюминийгалогенидов гидридами щелочных металлов:

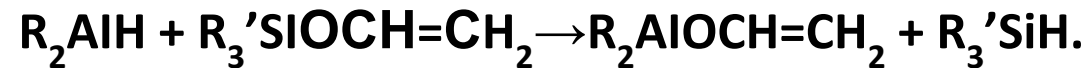


В первом случае образуется комплексное соединение, содержащее связи $=Al-C\equiv$ и $=A-H$, во втором случае на водород замещается только связь $=A-Cl$.

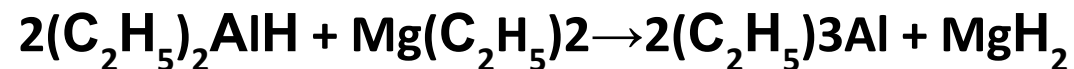
Соединения очень реакционноспособны. Связь =Al-H проявляет высокую реакционную способность в реакциях присоединения к алкенам и алкинам:



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:

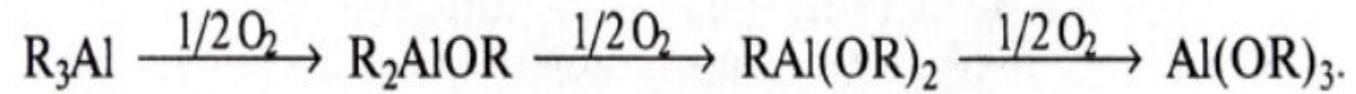


Связь $\equiv Al-H$ способна замещаться на органический радикал при действии металлоорганических соединений:

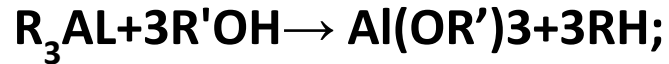


Алкоксиды

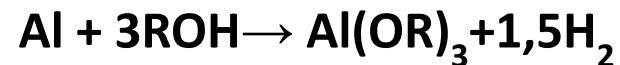
Реакция регулируемого окисления алюминийтриалкилов, протекающая ступенчато:



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

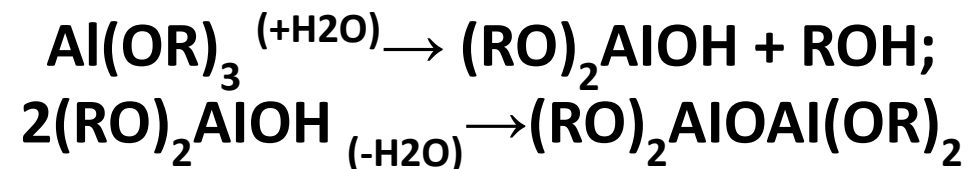


Для алюминия, который является весьма активным металлом, возможна и прямая реакция со спиртом с выделением водорода, подобно тому, как реагируют со спиртами щелочные металлы и магний:

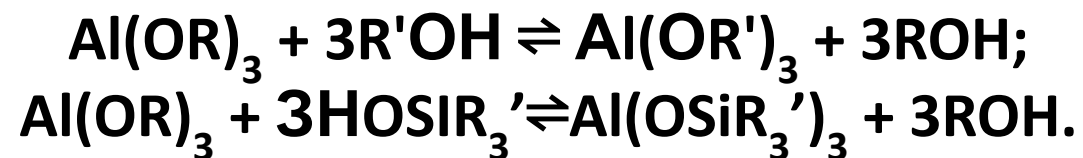


Реакция ускоряется каталитической системой $HgCl_2 + I_2$. Поверхность металлического алюминия должна быть очищена от оксидной пленки.

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

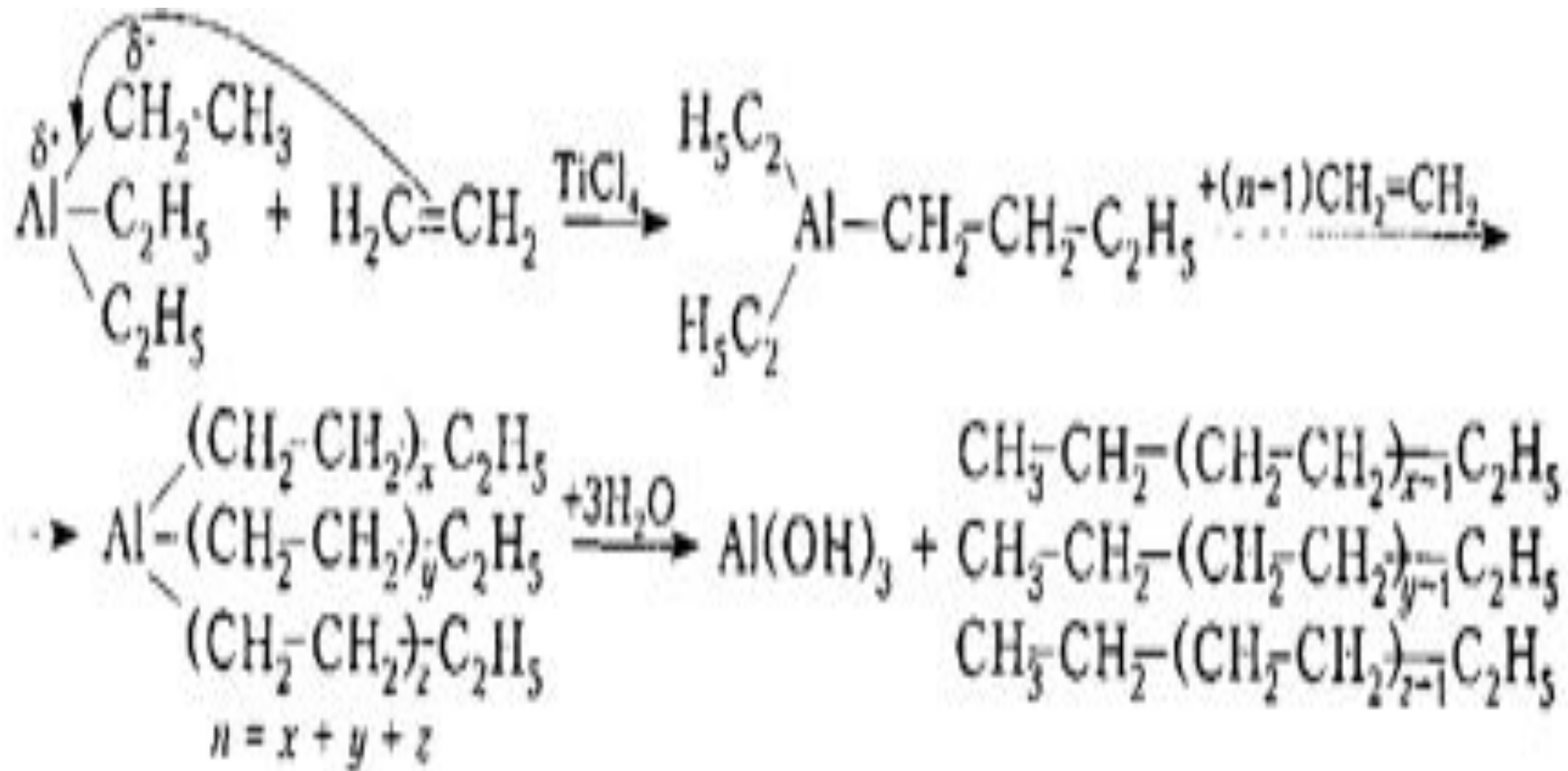


Образующиеся соединения с гидроксильной группой у атома алюминия претерпевают конденсацию с выделением воды. Реакции переэтерификации и гетерофункциональной конденсации также характерны для алкоголятов алюминия:



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 $M[R_2A_1H_2]$ -мягкие восстановители в орг. синтезе.

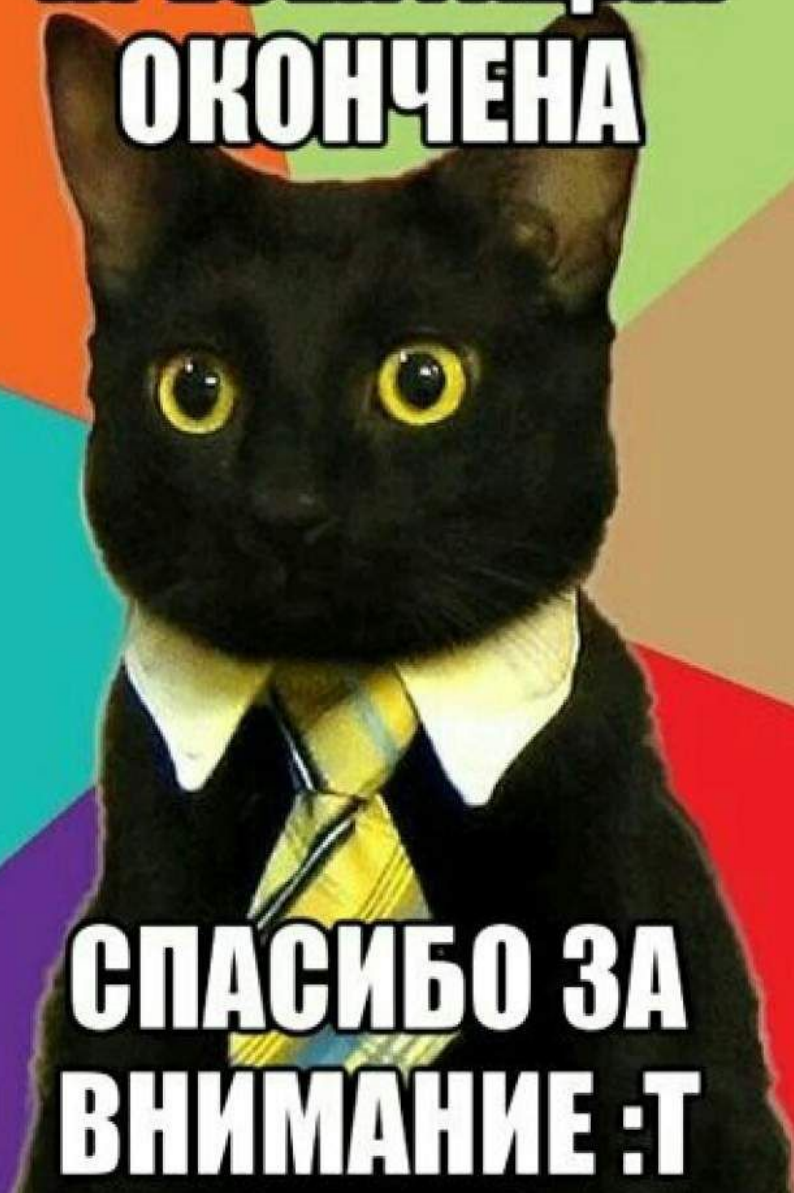


Учитывая специфические свойства
алюминийорганических соединений, а также
использование в их производстве водорода, этилена,
изобутилена, хлористого этила, натрия, алюминия
(мелкодисперсного и активного, который может
самовоспламеняться на воздухе), следует считать
производство алюминийорганических соединений 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°C), что облегчает регулирование процесса полимеризации.



**ПРЕЗЕНТАЦИЯ
ОКОНЧЕНА**



**СПАСИБО ЗА
ВНИМАНИЕ :T**

**СПАСИБО ЗА
ВНИМАНИЕ.**



**БЕРЕГИТЕ
ЖИВОТНЫХ.**