# ОРГАНІЧНІ СПОЛУКИ ЕЛЕМЕНТІВ III ГРУПИ

##  Алюминийорганічні сполуки

**Методи одержання алюмінійорганічних сполук**

З органічних сполук елементів III групи найбільш поширені алюмінійорганічні. Синтез алюмінійорганічних сполук може бути здійснено багатьма способами. Перші алюмінійорганічні сполуки були отримані більш 100 років тому обмінним розкладом органічних сполук ртуті з алюмінієм:



відповідних ртутьорганічних сполук були отримані триметілалюміній, триетілалюміній, трипропілалюміній і триізобутілалюміній. Ароматичне алюмінієве сполуки - трифенілалюміній - синтезовано в 1912 р. цим же способом:



Замість ртутьорганічних сполук можна застосовувати інші елементоорганічні сполуки. Алкілування алюмінію металлалкіламі є універсальним методом, широко застосовуються в лабораторній практиці.

Одним з найстаріших методів синтезу алюмінійорганічних сполук є взаємодія галогеналкілон і арил з металевим алюмінієм або його сплавами. При цьому утворюються еквімолекулярние суміші алкілнлюмінійдігалогенідов і діалкілалюмінійгалогенідов:



При відновленні такої суміші можуть бути виділені дінлкілалюмінійгалогеніди і триалкілалюміній. Як відновлювача найбільш широко застосовуються розплавлені лужні метали (натрий, калій, магній) та їх гідриди. Ось схема першій стадії відновлення:



При подальшому відновленні діалкілалюмннійгалогеніда кінцевим продуктом реакції є триалкілалюміній:



У СРСР і за рубежем на підставі вищенаведених схем реакцій розроблені промислові методи отримання діетілалюмінійхлоріду (С2Н5)2АlСl і тріетілалюмінія (С2Н5)3Аl.

Моно і діалкілалюмінійгалогеніди, а також їх суміші можуть бути отримані взаємодією хлориду алюмінію з алюмінійорганіческімі сполуками:



Великий інтерес представляє так званий прямий синтез алюмінійорганічних сполук - отримання діалкілалюмінійгідріда і триалкілалюмінія безпосередньо з металевого алюмінію, водню і ненасичених вуглеводнів. Відкритий в 1952 р. прямий метод отримання алюмінійорганічних сполук став одним з легкодоступних як по простоті виробництва, так і за вартістю.

Прямий синтез алюмінійорганічних сполук здійснюється у дві стадії:





Прямим синтезом у дві стадії отримують триетілалюміній і триізобутілалюміній - основні алюмінійорганічні сполуки.

Як видно з наведених вище рівнянь, в результаті гідрування і етилювання з двох молекул діалкілалюмінійгідріда виходять три молекули цього ж сполуки. Механізм реакції простий, але практичне здійснення її пов'язане з певними труднощами.

Перша стадія (наприклад, синтез триетілалюміяія) здійснюється при тиску водню в 2 ∙ 10 7 -3 ∙ 10 7 Па, в середовищі рідких граничних вуглеводнів або їх сумішей

(бензин, гептан та ін.) Застосування гідридах титану в якості активує добавки (~3%) дозволяє знизити тиск водню до 3 ∙ 10 6 -5 ∙ 10 6 Па. Інертний вуглеводневий розчинник і водень не повинні містити практично слідів кисню та вологи.

Алюміній - основний компонент прямого синтезу. До алюмінію для синтезу алюмінійорганічних сполук пред'являється ряд специфічних вимог: дрібнодисперсного, активність у синтезі, сферична форма частинок, мінімальна кількість домішок та ін Висока дисперсність (розмір частинок алюмінію від 5 до 10 мкм) - дуже важливий фактор. Це насамперед велика площа зіткнення трьох реагентів, різних за фізичними властивостями (газ, рідина і тверде тіло). Активність у синтезі означає, що на поверхні дрібнодисперсних часток алюмінію не повинно бути плівки оксиду алюмінію. Частинки алюмінію повинні бути сферичної форми. Це необхідно для забезпечення надійної та безвідмовної транспортування трубопроводами і коммунікаціямсуспензіі алюмінію в процесі синтезу. Алюміній не повинен містити домішок інших елементів, так як домішки також вступлять у реакцію прямого синтезу з утворенням різних елементоорганічних сполук 1. Отримання алюмінію, що задовольняє всім цим вимогам, можливо шляхом розпилення струменя рідкого металу в потоці інертного газу (азоту, водню, аргону). Частинки алюмінію, що утворилися в процесі розпилення, уловлюються рідкими граничними вуглеводнями.

Поєднання високого тиску водню з винятковою реакційною здатністю алюмінійорганічних сполук, що може спричинити пожежу, зажадало створення спеціальної герметичною і вибухобезпечну апаратури. Для синтезу алюмінійорганічних сполук застосовують апаратуру з екранованим електроприводом пристроями, що перемішують. У електроприводі такого типу ротор відділений від статора надійним екраном.

Проведення процесу по безперервної схемою в каскаді реакторів дозволяє зменшити розміри апаратури і обсяг реакційної маси. Контролі; і керування процесом дистанційні.

Друга стадія прямого синтезу - стадія алкілування, при якій за рахунок взаємодії з ненасичених вуглеводнів з трьох молекул дпалкіїлалюмішіїйгідріда утворюються три молекули триалкплалюмшшя. Реакція здійснюється лише при дотриманні оптимальних параметрив процесу по температурі і тиску. Для синтезу триетілалюмінія оптимальними є температура 75-80 ° С і тиск етилену 10 ∙ 10 5 Па, для синтезу триізобутілалюмінія - 150 °С п тиск п.чобутілена 10 ∙ 10 6 Па. Технологічна схема встановлення прямого синтезу алюмінійорганічних сполук представлена на малюнку 1.

Отримання триетілалюмінія (С2Н5)3А1 і трпізобутілалюмінія (С4Н9)3А1 прямим синтезом можливо і в одну стадію:





Рис. 1. Принципова технологічна схема виробництва три етил ал юмн пня:

1 - Мірник бензину; 2 - збірка актпвірошпшого алюмінію; 3 - реактор;

4 - приймач реакційної маси;

5 - ценрифуга; 6 - збірка розчину триетілалюмінія; 7 - компресор для водню;

8 - ресивер високого тиску для водню.

Прямий синтез в присутності хлориду алюмінію призводить до алкілалюмінійхлорідам, при заміні ненасичених вуглеводнів дієн - до ненасичених алюмінійорганіческім сполуким - алюмінійалкенілам.

З перших спроб прямого синтезу триетілалюмінія поділ процесу на дві стадії зумовлювалося тим, що діетілалюмінійгідрід виходить при температурі вище 100 ° С, а при цій температурі етилен реагує з триетілалюмініем, утворюючи вищі триалюмінійалкіли. Але ж це можна використовувати для спрямованого отримання методом прямого синтезу вищих алюмінійорганічних сполук, наприклад приєднання етилену до триетілалюмінію:



При температурі 100-110 ° С і тиску близько 10 ∙ 10 б Па до молю триалкілалюмінія приєднується в середньому моль етилену в 1 ч. А для перетворення трьох етільних радикалів триетілалюмінія в бутільние за цих умов потрибно близько 3 ч. Для отримання триоктілалюмінія (С8Н17)3Аl з триетілалюмінія потрибно близько 9 год і т. д.

По реакції приєднання етилену до триетілалюмінію можна отримати практично весь Гомологічний ряд алюмінійорганічних сполук з парним числом вуглецевих атомів. А як отримати вищі алюмінійорганічні сполуки з непарним числом вуглецевих атомів? Триметілалюміній (СН3)3А1 навіть в оптимальних умовах з етиленом майже не взаємодіє. Наступний гомолог з непарним числом атомів вуглецю - трипропілалюміній (С3Н7)3А1 - приєднує етилен. Таким чином можна синтезувати ряд вищих алкіл алюмінію і з непарним числом вуглецевих атомів в ланцюгу:



Отримання вищих алюмінійорганічних сполук по одностадійной схемі можливо і при взаємодії вищих олефінів з прямою і розгалуженою ланцюгом з триізобутілалюмініем:



Ця реакція взаємного заміщення олефінів заснована на різній термічної стійкості триалюмінійалкілов.

У СРСР розроблені промислові методи одержання алюмінійорганічних сполук прямим синтезом. У 1967 р. за розробку цього методу і його промислове впровадження великій групи радянських фахівців присуджена Державна премія.

З інших способів отримання триалюмінійалкілов та диалкілаалюмінійгідридів використовується приєднання ненасичених вуглеводнів Етиленові і ацетиленового рядів:



## Фізико-хімічні властивості алюмінійорганічних сполук

Алюмінійорганічні сполуки являють собою в більшості випадків рідини. Їх відрізняє велика реакційна здатність через слабку зв'язку атома алюмінію з вуглецем.

Температури самозаймання алюмінійорганічних сполук дуже низькі. Так, для триетілалюмінія самозаймання, характерне для вуглеводневих горючих, спостерігається при -68 ° С, для триізобутілалюмінія температура самозаймання -40 °С. Для самозаймання досить вміст кисню в кількості 5-6% від об'єму суміші.

При звичайній температурі або при контакті з киснем повітря горіння супроводжується вибухом. Регульоване окислення призводить до утворення алкоксіалюмінійалкілов:



Алкоксіалюмінійалкіли можуть бути отримані також при взаємодії алюмінійтриалкілов з спиртами.

Алюмінійорганічні сполуки бурхливо, з вибухом реагують з водою і гідроксилвмісних сполуками. Проведення гідролізу в атмосфері інертного служить методом кількісного аналізу алюмінійорганічних сполук по летючим продуктів:



При частково регульованому гідролізі утворюються алюмооксани-г сполуки з кисневими атомами між атомами алюмінію. Процес гідролізу триалюмінійалкіла можна представити у вигляді такої схеми:



Реакція приєднання триетілалюмінія до оксиду вуглецю (IV) в залежності від умов її проведення йде за двома напрямками:



Гідроліз продукту приєднання призводить до утворення карбонових кислот.

Гідроліз одержуваних продуктів призводить до утворення триалкілкарбінолов складу R3COH.

Вище, в розділі «Методи одержання алюмінійорганічних сполук» розбиралися реакція приєднання алюмінійорганічних сполук до ненасичених сполук (реакція подовження ланцюга вуглеводневого радикала) і реакція заміщення (витіснення). Ці реакції мають велике практичне значення, оскільки на їх основі розроблені способи отримання високомолекулярних спиртів та вуглеводнів. Приєднання алюмінійорганічних сполук до карбонільні сполуким дозволяє отримувати після гідролізу продуктів приєднання відповідні первинні, вторинні і третинні спирти.

Висока комплексоутворюючих здатність триалюмінійалкілов, алкілалюмінійгідрідов і алкілалюмінійгалогенідов обумовлюється недоліком пари електронів для утворення октету. Як комплексоутворюючих застосовують сполуки елементів V та VI груп періодичної системи Д. І. Менделєєва - ефіри, аміни, алкілсульфіди тощо.

Отримані комплекси з неорганічними галогенидами титану. Змішані тітаноалюмінійорганічні комплексні сполуки знайшли широке застосування як каталізаторів полімеризації олефінів, дієнових та інших ненасичених вуглеводнів.

Алюмінійорганічні сполуки мають високі поновлюючими властивостями. Галогеніди хрому, молібдену, вольфраму відновлюються ними до відповідних металів. При взаємодії алюмінійорганічних сполук з галогенидами цинку, кадмію, бору, свинцю, фосфору утворюються відповідні елементоорганічні сполуки.

## Застосування алюмінійорганічних сполук

Заслуга відкриття в 1953 р. змішаних каталізаторів на основі алюмінійорганічних сполук і галогенів титану належить Карлу Циглер (ФРН). Новий тип каталізатора - змішаний тітаноалюмініевий каталізатор Циглера - ознаменував переворот в науці про каталізаторах і у виробництві полімерних матеріалів. До відкриття металоорганічних каталізаторів і за кордоном, і в нас найбільш поширений полімерний матеріал - поліетилен - отримували тільки при тиску 10 ∙ 10 7 -15 ∙ 10 7 Па. Застосування змішаного каталізатора на основі алюмінійорганічних сполук дозволило отримати високомолекулярний лінійний поліетилен при низькому тиску і з високим виходом.

Італійська хімік Джуліо Натта, використовуючи каталізатори Циглера і попутно модифікуючи їх, звернув увагу на те, що поліетилен низького тиску має більш високу кристалічності, ніж поліетилен високого тиску. Кристалічності поліетилену високого тиску становила близько 50%. Кристалічності поліетилену низького тиску було близько 90%. Це пояснювалося стереорегулярними полімерного матеріалу.

Макромолекула поліетилену, отриманого при високому тиску, нелінійна. У молекулярного ланцюга вуглецевих атомів є метильної групи і навіть довші бічні гілки, подвійні зв'язки і т. д.:



Полученный Отриманий із застосуванням змішаного тітаноалюмініевого органічного каталізатора поліетилен низького тиску стереорегулярен. У ньому практично відсутній розгалуженість молекулярного ланцюга:



Полімеризації етилену при високому тиску утворюється поліетилен з молекулярною масою 2500-50 000.

При полімеризації етилену при низькому тиску молекулярна маса поліетилену від 60 000 до 300 000. У поліетилену низького тиску значно вище термостійкість (125-130 °С), ніж у поліетилену високого тиску (85-120 ° С).

Спільна участь у реакції полімеризації двох металоорганічних сполук - титану і алюмінію призводить до утворення проміжного комплексу:



Пунктирною позначення зв'язків між титаном і хлором, алюмінієм і хлором, титаном і вуглецем, алюмінієм та вуглецем означає відсутність суворої фіксації зв'язуючих електронів. Початок процесу полімеризації етилену відбувається за рахунок рухливості такий неповною, нефіксованої зв'язку:





Надалі молекула етилену як би переміщається по комплексу з послідовними розривами зв'язків титан - вуглець і вуглець - алюміній. І з кожним приєднанням молекули етилену комплекс подовжується. Так утворюється поліетилен:



Змішані металлоорганіческне каталізатори отримали на честь першовідкривачів назва каталізаторів Циглера - Натта. За відкриття і розробку принципово нових методів полімеризації К. Циглер і Дж. Натта - найбільшим сучасним вченим - в 1963 р. присуджена Нобелівська премія з хімії.

Одним з найперспективніших синтетичних матеріалів є поліпропілен, отриманий із застосуванням каталізаторів Циглера - Натта у спосіб, аналогічний отримання поліетилену при низькому тиску. Він також володіє строгорегулярной структурою макромолекули:





У макромолекула з стереорегулярними структурою всі метильної групи розташовані по одну і ту ж сторону площині (ізотактіческій поліпропілен). Сіндіотактіческій поліпропілен характерний почерговим розташуванням метильних груп то по один, то по інший бік площині.

Стереорегулярними поліпропілен вигідно відрізняється від поліетилену. Він володіє більшою механічною міцністю, більшою термостійкістю (температура плавлення близько 170 ° С), меншою питомою масою. У поліпропіленових плівок ще менша, ніж у поліетиленових плівок, волого і газопроникність. Вони більш прозорі.

Поліетилен володіє винятковими діелектричні властивості. Він дуже міцний на удар, розрив і на вигин, морозостійкий, стійкий до дії більшості хімічних реагентів - концентрованих кислот, лугів, окислювачів, не має запаху і смаку. До нього застосовні всі способи промислової обробки матеріалів: вальцювання, пресування, прокат, штампування, шпріцованіе, лиття, обробка на верстатах різних типів. З нього отримують листовий матеріал, прутки, бруски, труби, бутлі, нитки. Дуже тонкі, прозорі поліетиленові плівки широко застосовуються як в техніці, так і в побуті. Легкі, міцні, водонепроникні, але добре пропускають ультрафіолетові промені поліетиленові плівки широко використовують в парниках замість скла. Двошарова плівка, нанесена на тканину, використовується для надувних складів великих розмірів. Такий склад можна встановити протягом години. Великі досягнення в радіолокації пов'язані з використанням поліетилену. Виготовлення складних, багатоканальних кабелів також засновано на цьому полімері.

Синтетичні методи хімії високомолекулярних сполук дозволяють в широких межах змінювати властивості полімерних речовин. Таким найбільш поширеним методом є спільна полімеризація (кополімеризації) різних ненасичених сполук. Спільна полімеризація з застосуванням каталізаторів Циглера - Натта дозволяє отримувати величезну кількість полімерних матеріалів з широким діапазоном властивостей. Як кополімерів застосовують етилен, пропилен, бутилен і інші ненасичені сполуки.

Завдання повноцінної заміни натурального каучуку синтетичним продуктом вирішувати на основі каталітичних методів полімеризації з застосуванням алюмінійорганічних речовин. В останні роки розроблені способи одержання каучуків марки СКІ3 - синтетичний ізопрена каучук. Ізопрена каучук по властивостях практично не відрізняється від натурального. До складу його стереорегулярними полімеру входять молекули 2-метілбутадіена-1, 3 (ізопрен):



Отримані стереорегулярними каучуки та на основі полімерів бутадієну, наприклад:



Стереорегулярними каучуки, що мають у структурі ланки полібутадіени поліізопрена .. не тільки замінники натурального каучуку. По ряду властивостей вони його перевершують або володіють новими властивостями, не властивими натуральному каучуку. Стереорегулярними ізопрена і бутадієновий каучуки характеризуються більшою морозостійкістю, еластичністю. Висока зносостійкість дозволяє широко застосовувати їх у виробництві шин.

У присутності комплексного каталізатора Циглера - Натта здійснюється циклічна тримерізація ацетиленових вуглеводнів. Циклічні тримери важкодоступних і мають велике практичне значення похідних бензолу - ще одна область застосування алюмінійорганічних сполук.

Алюмінійорганічні сполуки є також каталізаторами різних реакцій органічного синтезу. Так, у реакціях окислення - відновлення, конденсації, етерифікації часто застосовується алюмінійорганіческій каталізатор - ізопропілат алюмінію.

Отримання жирних спиртів.

Особливо важливе народногосподарське значення набули вищі жирні спирти. Світовий масштаб їх виробництва перевищує мільйон тонн на рік і постійно збільшується. Вони утворюються в такий спосіб.

У результаті полімеризації етилену у присутності алюмінійорганічних сполук відбувається подовження ланцюга алюмінійтриалкіла. Алюмінійтриалкіли окислюються киснем повітря. Виходить суміш алкоголятов алюмінію обробляють концентрованої сірчаної кислотою. Суміш вищих жирних спиртів нейтралізують, зневоднюють і дистилюють (рис. 2). Основна фракція - спирти з парним числом атомів від С6Н13ОН до С16Н33ОН— складає близько 90%. Змінюючи параметри технологічного процесу, можна впливати на процес отримання вищих спиртів з необхідним числом вуглецевих атомів.

Антарктичні води борознять китобійні флотилії різних країн. Головне промислове значення для них мають Зубаті кити - кашалота. Кашалотовий жир широко використовується промисловістю. Голова кашалота становить близько третини довжини тулуба. А середня довжина кашалота 15-20 м, маса до 100 т. Зміст спермацет доходить до 5 т. Близько 30% спермацет становить цетиловий спирт. У всьому світі щорічно видобувається 15 000-20 000 кашалотів, і їх кількість катастрофічно падає. Ось чому так важливий простий і економічний спосіб одержання вищих жирних спиртів з місця, яке легко сировини. Адже ресурс природних джерел вищих жирних спиртів у порівнянні з ресурсами нафтових вуглеводнів невеликий. Слід, крім того, врахувати, що отримуються з використанням алюмінійорганічних сполук вищі спирти з непарним числом вуглецевих атомів у природних продуктах взагалі практично відсутні.



Рис. 2. Схема промислового виробництва вищих жирних спиртів із застосуванням алюмінійорганічних сполук.

Застосування вищих жирних спиртів та продуктів їх переробки різноманітно. Вони використовуються для виробництва миючих засобів, пластифікаторів, Флотореагенти, мастил і т. д.

Різні мийні засоби протягом багатьох століть служили людині для миття та прання. Речовини, що володіють миючими здібностями, є розчинні у воді натриєві і калійні солі вищих органічних кислот жирного ряду, що мають від 8 до 22 атомів вуглецю в ланцюзі. Найбільш вживаними із синтетичних миючих засобів є сульфірованние жирні спирти - солі кислих (неповних) ефірів сірчаної кислоти та вищих спиртів. Найкращою миючої здатністю володіють Стабілізатори складу ROS02ONa, що містять від 12 до 16 вуглецевих атомів. Синтетичні миючі засоби на основі Стабілізатори в порівнянні з милами мають низку важливих переваг. У воді частина мила розпадається на жирні кислоти і луг. При використанні жорсткої або морської води жирні кислоти, реагуючи з солями кальцію і магнію, утворюють пластівці нерозчинних солей. Осідаючи на волокнах, вони псують тканину. Вільна луг руйнує і знебарвлює тканини. Значно підвищується даремний витрата мила. На малюнку 3 показано тканина, випраний у твердій воді милом (7). Волокна тканини покриті нерозчинними кальцієвими і магнієвими солями жирних кислот. Волокна частково знебарвилася і зруйнувалися під впливом лугу. Тканина, випраний у твердій воді синтетичними миючими засобами (2), зовсім вільна від відкладень солей. Миючий засіб не зробило шкідливих впливів на міцність тканини і на забарвлення.

орошки з нейтралізованих Стабілізатори з наповнювачами випускаються в нашій країні під назвами «Новина», «Астра», «Сінтол» і т. п. У миючому порошку «Новина» тільки один наповнювач - сульфат натрию Na 2 S0 4. B миючому засобі «Астра »- шість наповнювачів



Рис. 3. Тканина, випраний у твердій воді милом (1) і синтетичним миючим засобом (2)

карбоксиметилцелюлоза, алкілоламіди, тршюліфосфат, силікат натрию, відбілювач, парфумерна запашник. В даний час подібні миючі препарати називають більш правильним терміном - «поверхнево-активні речовини».

Дисоціацію мив і поверхнево-активні речовини типу препарату «Новина» при розчиненні у воді можна відобразити наступними рівняннями:



де R - вуглеводневий радикал, що містить 12-18 атомів вуглецю, наприклад С16Н33 или СІ8Н37;



де RO — залишок спиртов С16—С20.

Поверхнево-активні речовини широко використовують у гірничій справі при бурінні свердловин, у процесах флотаційного збагачення руд. Нафтопереробна і хімічна промисловість застосовують поверхнево-активні речовини для зневоднення сирої нафти, у якості інгібіторів корозії, для збільшення стійкості емульсій та рівномірності їх розподілу, для приготування пластифікаторів, в якості мастил та добавок і т. д.

Інші області застосування алюмінійорганічних сполук. Одним з перспективних шляхів використання алюмінійорганічних сполук є покриття металевих і неметалевих поверхонь і виробів тонким шаром алюмінію. Покриття алюмінієм (алітірованіе) здійснюють при термічному розкладі алюмінійорганічних сполук. При цьому глибина алітірованного шару досягає 50 мкм. Термічному розкладі алюмінійорганічних сполук можна отримувати і металевий алюміній високого ступеня чистоти.

Алюмінійорганічні сполуки широко застосовують для синтезу різних елементоорганічних сполук за реакцією обміну елементами. При взаємодії галогенідів цинку, кадмію, бору, свинцю, фосфору та ін з алюмінійорганіческімі сполуками утворюються відповідні елементоорганічні сполуки. Алюмінійорганічні полімери легко виходять при гідролізі вологим повітрям алкоголятов алюмінію з утворенням циклічних поліефірів (олігомерів) або циклічних макромолекул лінійної структури:



З алкоголята алюмінію і карбонових кислот отримують алюмінійорганічні полімери наступного будови:



Отримані і алюмінійкремнійорганічні полімери (поліорганоалюмосілоксани), у яких частково зруйновані зв'язку кремній - вуглець; вони замінені на поперечний місток із зв'язків алюміній - кисень - кремній - кисень:



Поліорганоалюмосілоксани - термостійкі сполучні для виготовлення лаків і фарб. Їх відрізняє висока адгезія до металів. Вони витримують температуру до 600 ° С.

Інтерес представляє епоксидна смола, яка містить алюміній:

