

В. В. КОРШАК и Н. Н. ЛЕБЕДЕВ

О КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ГАЛОИДАЛКИЛОВ
С ГАЛОГЕНИДАМИ АЛЮМИНИЯ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 4 I 1947)

Вопрос о существовании и строении комплексных соединений хлористого алюминия с галоидалкилами уже давно является предметом обсуждения в связи с изучением механизма реакции Фриделя и Крафтса.

Единственным экспериментальным доказательством существования подобных соединений были опыты, доказавшие наличие значительной электропроводности у растворов бромистого алюминия в галоидалкилах, впервые произведенные Плотниковым (1) и повгоренные Уокером (2) и Вертипорохом (4). Безекен (5), Принс (6), Даугерти (7) и другие приписывают наличие таких комплексных соединений решающую роль в реакции Фриделя и Крафтса.

Однако отсутствие достаточного экспериментального подтверждения этих взглядов не привело к их всеобщему признанию. С целью внести ясность в вопрос о существовании и строении этих комплексов мы предприняли изучение ультрафиолетовых спектров поглощения растворов бромистого алюминия в бромистом этиле, а также измерили теплоты растворения бромистого алюминия в бромистых и иодистых алкилах.

На рис. 1 приведены полученные нами кривые абсорбции чистого этилбромиде и растворов бромистого алюминия в нем.

Как видно из сравнения этих кривых, имеется заметное отличие спектров чистого бромистого этила от спектров растворов; у последних происходит некоторый сдвиг в длинноволновую часть спектра и наблюдается более крутой подъем кривых. Так, например, при длине волны в 2550 Å раствор поглощает в два раза сильнее, чем чистый растворитель,

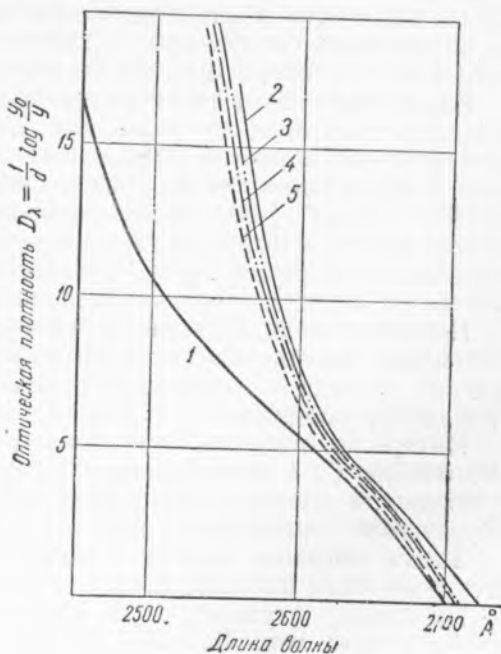
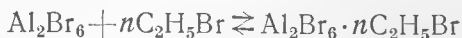


Рис. 1. Спектры поглощения растворов бромистого алюминия в этилбромиде: 1 — C_2H_5Br ; 2 — 2,0% вес. раствор $AlBr_3$; 3 — 10,0% вес. раствор $AlBr_3$; 4 — 15,0% вес. раствор $AlBr_3$; 5 — 20,0% вес. раствор $AlBr_3$

что может быть объяснено только образованием комплексных соединений бромистого алюминия с бромистым этилом. Характерной чертой исследуемых растворов является то, что кривые оптических плотностей лежат тем выше, чем меньше концентрация раствора. На основании чрезвычайно резкого отклонения от закона Беера можно сделать вывод, что концентрация этих комплексов, очевидно, увеличивается при разбавлении раствора. Это может иметь место лишь тогда, когда в равновесной реакции образования комплексов



значение коэффициента n будет достаточно велико и в уравнение закона действия масс концентрация этилбромидов будет входить в достаточно высокой степени

$$[\text{Al}_2\text{Br}_6 \cdot n\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}] = \frac{[\text{Al}_2\text{Br}_6] [\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}]^n}{k}$$

В этом случае число молекул бромистого этила, входящих в состав комплекса, будет столь значительно, что при повышении концентрации бромистого алюминия сказывается прежде всего уменьшение концентрации бромистого этила, так как, по видимому, при изменении концентрации бромистого алюминия будет изменяться и степень его сольватации, т. е. величина n . Очевидно, мы встречаемся здесь с образованием сольватов переменного состава, зависящего от концентрации компонентов.

Небольшое изменение кривых поглощения и отсутствие смещения начала абсорбции в длинноволновую область спектра также указывают на образование соединений, в которых происходит лишь небольшое изменение структуры молекул бромистого этила.

Измерение теплот растворения бромистого алюминия в галоидопроизводных подтвердило указанные выводы. Найдено, что бромистый алюминий растворяется в бромистом и иодистом этиле и иодистом метиле с выделением тепла. Теплоты растворения равны, соответственно, +950; +1850; +300 кал./моль бромистого алюминия. При этом обнаруживается интересная закономерность, выражающаяся в том, что теплоты растворения растут в общем параллельно с дипольными моментами и поляризуемостью галоидопроизводных.

Положительная теплота растворения бромистого алюминия в перечисленных галоидалкилах также может рассматриваться как подтверждение вывода об образовании комплексов бромистого алюминия с галоидопроизводными.

Интересно отметить, что наши результаты подтверждают данные Плотникова (1) и Вертипороха (4), которые нашли заметную электропроводность именно у тех растворов бромистого алюминия, которые образуются с выделением тепла.

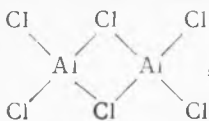
Таким образом, вопрос о существовании комплексов можно считать решенным положительно.

По поводу строения этих комплексов были высказаны различные соображения; так, Безекен (5) придавал им формулу $\text{RCl} \cdot \text{AlCl}_3$. Принс (6) и Даугерти (7) $\text{R}^+(\text{AlCl}_4)^-$, Воль и Вертипорох (3) $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5\text{Br})_n]^{++} [\text{AlBr}_4]_3^-$.

Общим недостатком всех этих формул является то, что они совершенно не учитывают такого фундаментального факта, как своеобразное строение самого хлористого и бромистого алюминия. Еще Сент-Клер Девиль (8) показал, что хлористый алюминий в парах до 440° имеет формулу Al_2Cl_6 . Впоследствии Фридель и Крафтс (9), Вернер (10) и др. установили, что хлористый и бромистый алюминий, растворенный в сероуглероде, бензоле и броме, существует в димерной форме Al_2X_6 . Такое же строение имеет хлористый алюминий и в па-

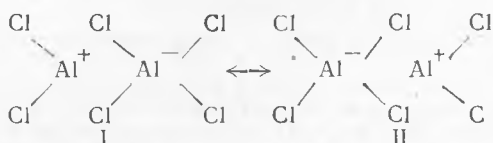
рообразном состоянии. По наблюдениям Нильсона и Петтерсона (11), до температуры 440° хлористый алюминий ведет себя как идеальный газ, между 440 и 800° происходит диссоциация, и лишь выше 800° хлористый алюминий существует в виде $AlCl_3$.

Для объяснения его димерного строения Вернер (12) предложил формулу



а также Пальмером и Эллиотом (14).

Мы полагаем, что устойчивость димерной формы хлористого, а также бромистого алюминия можно объяснить подобно тому, как это сделали Сыркин и Дяткина (15) в случае бороводородов, а именно, приняв суперпозицию резонансных структур:



В этом случае данная структура хлористого алюминия $(Cl_2Al)^+(AlCl_4)^-$ могла бы превратиться вследствие сольватирования ее галоидным алкилом и образования комплексного соединения в следующую: $[AlCl_2 \cdot nRX]^+(AlCl_4)^-$.

Насколько нам известно, подобная формула для этих комплексов еще никем не предлагалась, а между тем она позволяет легко объяснить свойства раствора хлористого и бромистого алюминия и хорошо согласуется, как мы покажем ниже, с наблюдениями в этой области химии.

Такие комплексы должны являться ионными, проводящими ток соединениями, при электролизе которых будет выделяться на катоде металлический алюминий, что наблюдал Плотников (1), а галоидный алюминий будет накапливаться в анодной жидкости, как это установил Воль и Вертипорх (3). Ионная природа определяет поляризацию этих комплексных соединений и наличие большого дипольного момента (16), чем эти комплексы отличаются от исходного хлористого и бромистого алюминия, дипольный момент которых равен нулю, как это установили Плотников и Шека (17).

Предлагаемая формула хорошо объясняет и найденную нами связь теплот растворения бромистого алюминия в галоидалкилах с дипольными моментами последних, так как очевидно, что чем больше дипольный момент и поляризуемость галоидного алкила, тем сильнее будет происходить его притяжение в сфере действия полярных сил галоидного алюминия и тем в большей степени будет выражен эффект комплексообразования, а это, в свою очередь, отразится на величине теплоты растворения галоидного алюминия.

Наконец, изучение спектров поглощения, как мы видели выше, указывает на образование комплексов сольватного типа и хорошо объясняется предлагаемой формулой.

Наша формула вместе с тем позволяет легко объяснить обмен галоидами, связанными с алюминием и с алкильной группой, так как они находятся в катионе вблизи друг друга и могут легко обмениваться местами. Энергия активации этого процесса, являясь функцией одинаковых по величине теплот разрыва старых и образования новых связей, будет, вероятно, незначительной, и реакция пойдет именно по этому направлению. Наоборот, промежуточное образование комплексов типа $R^+(AlCl_4)^-$ кажется, с этой точки зрения, менее вероятным,

поскольку оно предполагает предварительный разрыв связи C—Cl и погребует поэтому затраты большого количества энергии.

Последний вывод подтверждается работой Брежневой, Рогинского и Шилинского⁽¹⁸⁾ по изучению кинетики изотопного обмена, энергия активации коготорого была найдена равной всего лишь 11 ккал.

Поступило
4 I 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. А. Плотников, ЖРФХО, **34**, 466 (1902). ² J. Walker, J. Chem. Soc., **85**, 1082, 1037 (1904). ³ A. Wohl и E. Wertyporoch, Ber., **64**, 1357 (1937). ⁴ E. Wertyporoch, Ber., **64**, 1369 (1931). ⁵ J. Вдесекеп, Rec., trav. chim. Pays-Bas, **22**, 301 (1903). ⁶ H. J. Prins, Chem. Weekblad., **24**, 615 (1927). ⁷ G. Dougherty, J. Am. Chem. Soc., **51**, 576 (1929). ⁸ H. St. C. Deville et L. Troost, C. R., **45**, 821 (1857); Lieb. Ann. **105**, 213 (1860). ⁹ C. Fridel et J. H. Crafts, C. R., **106**, 1764 (1887). ¹⁰ A. Werner, Z. anorg. Chem., **15**, 1 (1897), ср. E. Kohler, Am. Chem. J., **24**, 335 (1900); E. Beckman, Ber., **14**, 2151 (1881); Z. anorg. Chem., **51**, 96 (1906). ¹¹ L. F. Nilsson и O. Patterson, Z. phys. Chem., **1**, 459 (1887); **2**, 657 (1888); **4**, 206 (1889). ¹² А. Вернер. Новые воззрения в области неорганической химии, 1936, стр. 101, 116. ¹³ W. Biltz, Z. anorg. Chem., **121**, 257 (1922). ¹⁴ K. J. Palmer and N. Elliot, J. Am. Chem. Soc., **60**, 1852 (1938); ср. L. O. Brockway and N. K. Davidson, *ibid.*, **63**, 3287 (1941). ¹⁵ Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина, ЖФХ, **15**, 459 (1941). ¹⁶ И. А. Шека, ЖФХ, **16**, (1942); Зап. Инст. химии, **7**, 57 (1940). ¹⁷ В. А. Плотников, И. А. Шека и З. А. Янкелевич, ЖОХ, **9**, 869 (1939). ¹⁸ Н. Я. Брежнева, С. З. Рогинский и А. И. Шилинский, ЖФХ, **10**, 367 (1937).