

УДК 546.271.621.546.53.04

ХИМИЯ

К. Н. СЕМЕНЕНКО, О. В. КРАВЧЕНКО, И. И. КОРОВОВ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМАХ $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ — АРОМАТИЧЕСКИЙ УГЛЕВОДОРОД

(Представлено академиком А. В. Новоселовой 20 IX 1972)

Известно большое число нестойких соединений типа π -комплексов, при образовании которых молекулы ароматических углеводородов-доноров π -электронов взаимодействуют с молекулами акцепторов — обобщенных кислот Льюиса. Акцепторами электронов в π -комплексах могут быть галопиды и полигалопидные соединения, сернистый и азотистый ангидрид, бромистый алюминий, некоторые органические молекулы и т.д. В ряде случаев ⁽¹⁾ при достаточном понижении температуры комплексы с ароматическими углеводородами могут быть получены в виде кристаллических, обладающих высоким давлением диссоциации, соединений теплоты образования которых обычно невелики и не превышают 1–5 ккал/моль.

До настоящего времени не исследовались содержащие ароматические углеводороды системы, в которых акцепторами электронов служили бы молекулы гидридов легких металлов. Косвенное указание на возможность взаимодействия в таких системах содержится в работе ⁽²⁾, в которой показано, что полосы поглощения в у.-ф. спектре бензола смещаются в низкочастотную область в присутствии триалкиламиналанов. Поскольку все связи в молекуле триалкиламиналанов носят насыщенный двухцентровый характер, взаимодействие ароматического углеводорода с молекулой $\text{AlH}_3 \cdot \text{NR}_3$ может быть связано с возбуждением у атома алюминия нового валентного состояния π , в предельном случае, с изменением формы координационного полиэдра атома алюминия.

Интересным объектом для изучения взаимодействия гидридов легких металлов с π -донорами являются электронодефицитные молекулы борогидрида алюминия. Молекула $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$, согласно ⁽³⁾, имеет конфигурацию тригональной призмы, экваториальная плоскость которой занята Al, B и концевыми атомами водорода BH_4 -групп. Эта молекулярная структура может быть интерпретирована следующим образом.

Два типа связей Al–B и B–H_{конц} являются нормальными двухцентровыми. Для образования этих связей атомы бора и алюминия используют по 3 гибридных sp^2 -а.о. Четвертая а.о. атома бора — предположительно P_z — перпендикулярная плоскости, в которой лежат σ -связи Al–B и B–H_{конц} взаимодействуют с двумя s -а.о. атомов водорода и одной из трех pd^2 -а.о. атома алюминия с образованием четырехвалентной м.о., заселенной двумя электронами. Действительно, межатомное расстояние Al–B в молекуле $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ близко к сумме так называемых «ковалентных» радиусов алюминия и бора, а расстояния $\text{BH}_{\text{мост}}$ и $\text{AlH}_{\text{мост}}$ близки к соответствующим расстояниям в гидридах бора и алюминия, в которых эти связи являются многоцентровыми ⁽⁴⁾.

С помощью этих представлений можно объяснить призматическую, а не октаэдрическую конфигурацию молекулы борогидрида алюминия, очевидно, плоскость, в которой лежат водородные «мостиковые» связи AlH_2B , должна быть перпендикулярной плоскости σ -связей, что и наблюдается в действительности.

Представляется вероятным, что взаимодействие борогидрида алюминия с ароматическими углеводородами может быть связано со слабым взаимодействием π -электронов молекулы $C_6H_6-nR_n$ с системой четырехцентровых м.о. молекулы $Al(BH_4)_3$ без изменения конфигурации последней.

В настоящей работе приводятся исследования взаимодействия в системах $Al(BH_4)_3 - C_6H_6$; $Al(BH_4)_3 - C_6H_5CH_3$; $Al(BH_4)_3 - o$ -ксилол,

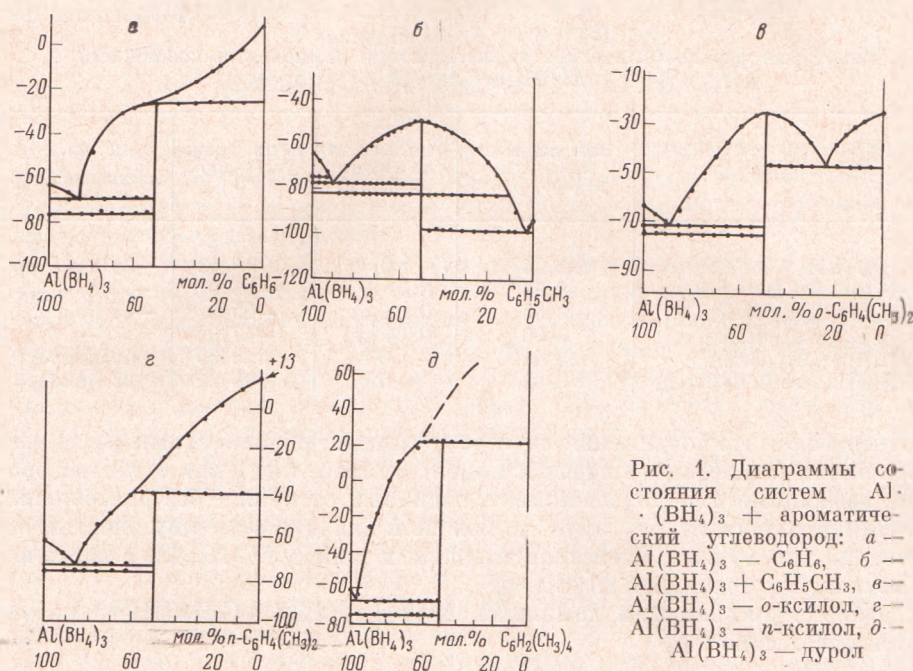


Рис. 1. Диаграммы состояния систем $Al(BH_4)_3$ + ароматический углеводород: а — $Al(BH_4)_3 - C_6H_6$, б — $Al(BH_4)_3 + C_6H_5CH_3$, в — $Al(BH_4)_3 - o$ -ксилол, г — $Al(BH_4)_3 - n$ -ксилол, д — $Al(BH_4)_3 -$ дурол

$Al(BH_4)_3 - n$ -ксилол и $Al(BH_4)_3 -$ дурол, полученные с помощью метода низкотемпературной термографии. Ввиду высокой реакционной способности борогидрида алюминия и его растворов в ароматических углеводородах по отношению к влаге и кислороду воздуха образцы для термографического исследования готовились путем перегонки в охлаждаемую жидким азотом термографическую ампулу рассчитанных количеств ароматического углеводорода и спектроскопически чистого, не содержащего следов диборана, борогидрида алюминия. Точность измерения объема перегоняемых жидкостей $\pm 0,002$ мл, что при количестве отобранной жидкости 0,2 мл вносило ошибку $\pm 1\%$. Охлаждение образцов производилось со скоростью 2 град/мин, что позволило избежать застекловывания смесей. Кривые нагревания записывались со скоростью 2—3 град/мин. Различия температур фазовых превращений не превышало $\pm 2^\circ$. Результаты термографических исследований приведены на рис. 1.

Как видно из представленных диаграмм, во всех системах борогидрид алюминия — ароматический углеводород наблюдается образование соединений эквимолекулярного состава. И.к. спектры соединений $Al(BH_4)_3 \cdot C_6H_6$; $Al(BH_4)_3 \cdot C_6H_5CH_3$; $Al(BH_4)_3 - o$ -ксилол; $Al(BH_4)_3 - n$ -ксилол, в области $400-3000\text{ см}^{-1}$ практически аддитивны спектру борогидрида алюминия и соответствующего углеводорода, что говорит о слабом взаимодействии между компонентами, при комнатной температуре не приводящем к искажению атомных остовов молекул.

Известно, что прочность π -комплексов зависит от величины потенциала ионизации молекулы — донора π -электронов. Очевидно также, что определенный вклад может внести и диполь-дипольное взаимодействие компонентов в том случае, если молекулы донора и акцептора полярны. Значения дипольных моментов и потенциалов ионизации ароматических углеводородов — π -доноров сопоставлены в табл. 1 с температурами и характером плавления соединений типа $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_{6-n}\text{R}_n$.

Т а б л и ц а 1

Некоторые физико-химические характеристики компонентов соединений
 $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_{6-n}\text{R}_n$

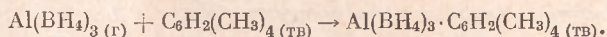
Соединение	Пот. ионизац. молекулы- донора, э.в.	Дип. момент молекулы- донора, D	Т. пл. аром. углеводор., °C	Т. пл. соединения, °C
$\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$	9,24	0	+5,43	—28 инконгр.
$\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	8,82	0,37 (г)	—95,0	—50 конгр.
$\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	8,56	0,62 (г)	—25,2	—25 конгр.
$\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	8,56	0,34 (ж)	—47,9	—
$\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	8,44	0	+13,35	—40 инконгр.
$\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot 1,2,4,5\text{-C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_4$	8,02	0	+79,2	+22 инконгр.

Интересно, что соединения с углеводородами, обладающими нулевыми дипольными моментами, плавятся инконгруэнтно, тогда как с углеводородами, имеющими дипольный момент, отличный от нуля, — без разложения. Можно предположить поэтому, что большой вклад в величину энергии образования вносит взаимодействие дипольных молекул $\text{C}_6\text{H}_{6-n}\text{R}_n$ с легко поляризующейся молекулой $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$.

Давление диссоциации комплекса $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot 1,2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_4$ подчиняется уравнению *

$$\lg P = 7,07 \pm 0,18 - \frac{1421 \pm 48}{T}$$

в интервале температур $-35 \div +12^\circ$. Вследствие того, что единственным летучим компонентом является борагидрид алюминия, оказалось возможным оценить изменение теплоты $\Delta H^\circ = -6,50 \pm 0,22$ ккал и свободной энергии $\Delta G_{285} = 2,72 \pm 0,45$ ккал процесса комплексообразования



Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
12 VII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Л. Эндрюс, Д. Киффер, Молекулярные комплексы в органической химии, М., 1967. ² К. Н. Семененко, Б. М. Булычев, Н. А. Яковлева, ЖНХ, 16, 6, 1740 (1971). ³ A. Almendingen, G. Gundersen, A. Haaland, Acta chem. scand., 22, 328 (1968). ⁴ У. Липском, У. Эберхардт, Б. Крофорд, Усп. хим., 25, в. 10, 1249 (1956).

* Приведенное уравнение было выведено по пятнадцати экспериментальным точкам.