

# 单异丙基铝酸酯的合成、表征和性质

郑臣谋 区永倩 罗裕基

廖凯荣

(中山大学化学系, 广州 510275)

(中山大学高分子研究所, 广州 510275)

**摘要** 合成了1种新的单异丙基铝酸酯, 分子量测定表明它们在苯中的缔合度为1.6~1.8. 红外光谱推定存在铝配位数为5和6的二种双体. 化合物的水解及热分解稳定性比短链的单异丙基铝酸酯稳定. 比较讨论了这类化合物与相应的单异丙基二核铝酸酯在结构和性质上的异同.

**关键词** 单异丙基铝酸酯, 红外光谱, 水解稳定性, 热稳定性

**分类号** O614.31

单异丙基铝酸酯(MIA)是一类受到广泛重视的化合物<sup>[1]</sup>. 本文通过异丙醇铝和有机酸反应, 合成了单异丙基二(二异辛基磷酰)铝酸酯(DH-324)、单异丙基二(异辛基, 异辛基磷酰)铝酸酯(DH-335)、单异丙基二油酰铝酸酯(DH-306)和单异丙基二硬脂酰铝酸酯(DH-st). 通过元素分析、分子量测定和IR对它们进行表征, 并测定了它们的水解稳定性和热分解性质.

## 1 实验部分

### 1.1 MIA的合成

异丙醇铝按文献[2]合成. MIA的合成在带有蒸馏装置和搅拌的烧瓶中进行. 以DH-306的合成为例: 10.2g异丙醇铝溶于100ml二甲苯中, 加热至110℃后加入28.2g油酸, 保温反应4h, 减压蒸出溶剂, 产物重32.3g, 产率99.1%. 产物在空气中稳定. 为防止异丙醇铝水解, 物料称量在手套箱中进行, 二甲苯经钠回流脱水, 反应装置预先用氩气驱除水份. 除异辛基, 异辛基磷酸为工业级(纯度94.8%)外, 所有试剂均为C.P.或A.R.级.

### 1.2 MIA的表征和性质测定

所用仪器有PERKIN ELMER 204C元素分析仪, KNAUER蒸气压渗透压计(苯为

收稿日期: 1993-01-11

\* 中山大学自然科学基金资助项目

溶剂,联苯甲酰为标准物质), Nicolet 170SX FTIR 红外光谱仪, PERKIN ELMER TGS-2 热重分析仪(温速 5 C/min, 空气流速 50ml/min), 铝用 EDTA 络合滴定, 磷用磷钼钒酸盐比色法测定, 均相水解度按[3]方法测定, 水解条件: 1mmol MIA : 3mmol H<sub>2</sub>O, 5ml 四氢呋喃, 21 C; 用上分 1102 气相色谱仪测定水解产物异丙醇的含量(载气为 N<sub>2</sub>, FID 检测).

## 2 结果与讨论

### 2.1 化合物的组成与缔合度

合成产物的色态、元素分析和分子量测定结果列于表 1. 元素含量实测值与计算值相符. Mchrotra<sup>[1]</sup>用苯沸点上升法测得 Al(OP<sub>i</sub>)(O<sub>2</sub>C<sub>20</sub>H<sub>43</sub>)<sub>2</sub> 的缔合度为 2. 但表观分子量高达 1500 的化合物用沸点上升法的测定结果是欠准确的. 在浓度为 0.006~0.06mol·kg<sup>-1</sup> 的苯溶液中, 用蒸气压法测得 4 种 MIA 的缔合度为 1.6~1.8(实验数据经最小二乘法处理), 而不是整数 2. 表明 MIA 分子中的空间位阻较大, 它们除以双体存在外, 还有少量以单体形式存在. 在相应的单异丙基二核铝酸酯(MIAO)中, 空间位阻更大, 它们仅以单体存在<sup>[3]</sup>.

表 1 MIA 的色态、元素分析(%)和缔合度\*

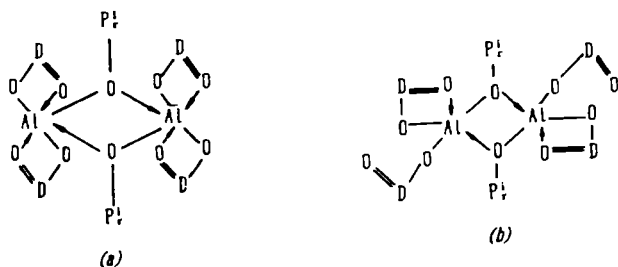
Tab. 1 Color states, elemental analysis and apparent molecular weights of the compounds

MIA	分子式	色态	Al	C	H	P	表观分子量	缔合度
DH-324	Al(OP <sub>i</sub> )[O <sub>2</sub> P(OR) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	浅黄 半固体	3.71 (3.70)	57.02 (57.67)	10.61 (10.37)	8.46 (8.50)	1291 (728.9)	1.77
DH-335	Al(OP <sub>i</sub> )[O <sub>2</sub> P(R)(OR)] <sub>2</sub>	浅黄 半固体	3.95 (3.87)	58.05 (60.32)	10.89 (10.85)	9.05 (8.89)	1072 (696.9)	1.54
DH-306	Al(OP <sub>i</sub> )(O <sub>2</sub> CR') <sub>2</sub>	红棕 固体	4.15 (4.16)	70.97 (72.18)	11.21 (11.34)		1161 (649.0)	1.79
DH-st	Al(OP <sub>i</sub> )(O <sub>2</sub> CR'') <sub>2</sub>	微黄 固体	4.16 (4.13)	70.48 (71.73)	11.81 (11.89)		1034 (653.0)	1.58

\* 括号内的数字为计算值: R=C<sub>1</sub>H<sub>5</sub>CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)CH<sub>2</sub>-; R'=C<sub>6</sub>H<sub>17</sub>CH=CHC<sub>6</sub>H<sub>11</sub>-; R''=C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>-

### 2.2 化合物的 IR

据铝的配位数可为 5 和 6, MIA 双体配位部分可有如下 2 种结构:



由于所研究问题仅需考虑分子中这局部对称性, 故上式中的碳、磷原子统一用 D 表示. (a) 和 (b) 均属于 C<sub>2h</sub> 对称; (a) 具有共边的两个八面体构型, (b) 两个酸基螯环取垂直于纸

面位置. 因此, (a), (b) 均具有相同的 IR 选律. 以 Al-O, D=0, D=0 $\rightarrow$  和 D-0 振动为基, 它们包含 Ag+Bg+Au+Bu 或 Ag+Bu 表示, 其中 U 表示具有红外活性. 由于这些键振动具有多重的 Au 和 Bu, 使得那些振动频率相近的单键振子产生强烈的偶合作用, 因而不能简单将 IR 谱归属为某一单键的振动吸收. 但振动频率差别较大的 D=0 和 D=0 $\rightarrow$  允许分别指定. 表 2 归属了 4 种 MIA 及相应酸的 IR, 其中骨架振动是 P-O, C-O, C-P 和 C-C 振动耦合的结果, 但为了讨论方便, 特别指定了  $\nu_{P-O}$  和  $\nu_{C-O}$ .

表 2 有关化合物的 IR 和归属

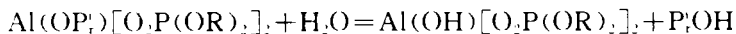
Tab. 2 Infrared absorptions of some compounds  $/\text{cm}^{-1}$ 

DH-324	HO <sub>2</sub> P(OR) <sub>2</sub>	DH-335	HO <sub>2</sub> P(R)(OR)
1281 m $\nu_{P-O}$	2360 w $\nu_{OH}$	1210 m $\nu_{P-O}$	2360 w $\nu_{OH}$
1216 s $\nu_{P-O}$	1700 m $\delta_{OH}$	1174 s $\nu_{P-O}$	1670 m $\delta_{OH}$
1064 s $\nu_{P-O}$	1230 s $\nu_{P-O}$	1097 s $\nu_{P-O}$	1190 s $\nu_{P-O}$
1123 s	1040 s $\nu_{P-O}$	1045 s	1010 s $\nu_{P-O}$
1033 s } 骨架	890 m } 骨架	980 m } 骨架	880 m } 骨架
888 m } 骨架	880 w } 骨架	872 w } 骨架	781 w } 骨架
627 m } $\nu_{Al-O}$		594 m } $\nu_{Al-O}$	
576 m } $\nu_{Al-O}$		579 m } $\nu_{Al-O}$	
DH-306	油酸	DH-st	硬脂酸
1738 m $\nu_{C=O}$	2677 w $\nu_{OH}$	1738 m $\nu_{C=O}$	2675 w $\nu_{OH}$
1588 s $\nu_{C-O}$	1710 s $\nu_{C-O}$	1590 s $\nu_{C-O}$	1705 s $\nu_{C-O}$
1468 s $\nu_{C-O}$	1413 s $\delta_{OH}$	1470 s $\nu_{C-O}$	1413 m $\delta_{OH}$
1182 w	1285 m } $\nu_{C-O}$	1180 w	1296 s $\nu_{C-O}$
1112 m } 骨架	1215 m } $\nu_{C-O}$	1113 m } 骨架	937 m $\delta_{OH}$
993 m } 骨架	969 m } $\delta_{OH}$	989 s } 骨架	
674 m } $\nu_{Al-O}$	935 m } $\delta_{OH}$	680 m } $\nu_{Al-O}$	
643 m } $\nu_{Al-O}$		668 m } $\nu_{Al-O}$	

所有酸的  $\nu_{OH}$  和  $\delta_{OH}$  在 MIA 中均消失. 酸的  $\nu_{D-O}$  在 MIA 中 ( $\nu_{D-O}$ ) 红移,  $\nu_{D-O}$  紫移. 这是配位螯合的结果. 红移和紫移的幅度与相应的 MIAO 基本一致<sup>[1]</sup>. MIA 中各出现一新的中强偏弱的游离  $\nu_{D-O}$ , 它是 (b) 螯环被破坏的证据. 但  $\nu_{D-O}$  的吸收强度远较  $\nu_{D-O}$  弱, 可推定双体中存在 6 配位的 (a) 结构. 螯环被破坏显然是在成环部位的异丙基和长碳链基位阻大引起的. 在 MIAO 分子中, 铝的配位数分别为 4 和 5. 螯合部位位阻较小, 未观察到  $\nu_{D-O}$ . 螯环因位阻作用被破坏的现象也说明为什么 MIA 在苯中存在少量单体. 每种 MIA 都有 2 个中等强度的  $\nu_{Al-O}$ , 均落在异丙醇铝的  $\nu_{Al-O}$  范围 (539~699 $\text{cm}^{-1}$ ). 高波数的一个被指定为酸基上的 Al-O 吸收峰, 低波数的另一个则指定为醇氧基上的 Al-O 吸收峰.

### 2.3 MIA 的热稳定性

4 种 MIA 的 TG-DTG 曲线示于图 1, 结果列于表 3. DH-324 在 174 $^{\circ}\text{C}$  完成热水解反应:



低于 72 C 时反应十分缓慢, 111 C 速度最大, 177 C 骨架开始分解. 这种热解方式跟短链的单异丙基铝酸酯相同<sup>[5]</sup>, 但热水解和骨架热解稳定性高得多. DH-335, DH-306 和 DH-st 观察不到独立的热水解峰, 它与骨架热解峰重叠. 尽管 4 种 MIA 热解历程不同, 但可以第一热解峰温衡量其热稳定性, 顺序为 DH-324 (242 C) < DH-335 (245 C) < DH-306 (284 C) < DH-st (289 C). 若以 I', II' 和 III' 分别表示对应的 MIAO, 其顺序为 I' (282 C) > II' (269 C) > III' (257 C), 即两类化合物的热稳定性顺序完全相反. 这与它们组成结构不同有关, 也可能与热解历程不同有关.

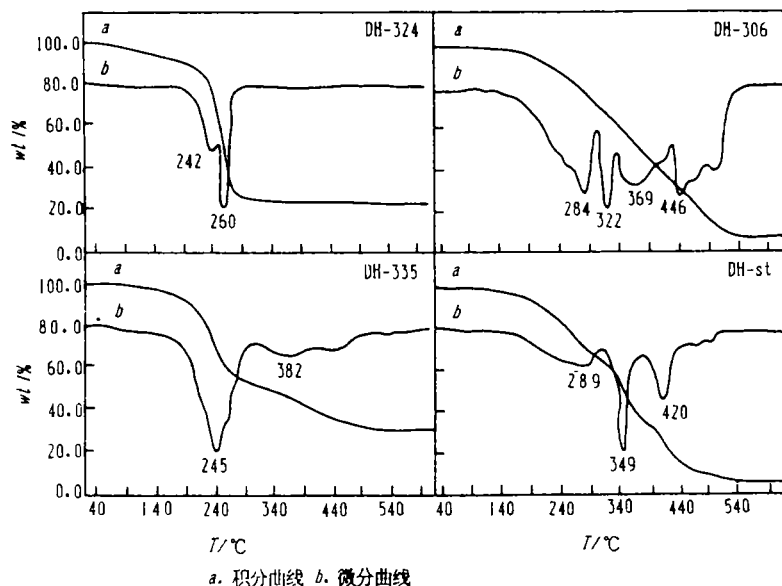


图1 4种MIA的TG-DTG曲线

Fig. 1 TG traces for DH-324, DH-335, DH-306 and DH-st

表3 4种MIA的热分解结果

Tab. 3 Thermal decomposition processes of DH-324, DH-335, DH-306 and DH-st

化合物	温区 / C	中间物 <sup>a)</sup>	W / % <sup>b)</sup>	温区 / C	中间物	W / %	温区 / C	产物	W / %
DH-324	30-174	Al(OH)B <sub>2</sub>	94.22 (94.23)	177-253	Al <sub>2</sub> O(P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> B <sub>2</sub>	59.59 (59.73)	253-300	Al <sub>2</sub> O(P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	26.47 (26.47)
DH-335	30-391	Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> B' <sub>2</sub>	43.88 (43.93)	391-487	Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> B'	33.31 (35.81)	487-800	Al <sub>2</sub> O(P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	31.15 (27.68)
DH-306	30-305	Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> B'' <sub>2</sub>	71.02 (71.06)	305-427	Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> B'' <sub>1</sub>	35.76 (35.95)	427-684	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.30 (7.86)
DH-st	30-319	Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> B'' <sub>2</sub>	67.12 (64.05)	319-393	Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> B'' <sub>1</sub>	35.85 (35.93)	393-608	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.35 (7.81)

a) B = (OR)<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>, B' = R(OR)PO<sub>2</sub>, B'' = R'(CO)<sub>2</sub>, B''' = R''(CO)<sub>2</sub>; b) 括号内数字为计算值

## 2.4 MIA 的水解稳定性

表4列出MIA及MIAO室温下均相水解度和174℃时的热水解度,同时列出醇氧基上的 $\nu_{\text{Al-O}}$ ,两种条件下水解稳定性的次序均为 $\text{DH-324} < \text{DH-335} < \text{DH-306} < \text{DH-st}$ ,  $\text{I}' < \text{II}' < \text{III}'$ .这表明具有较大空间位阻的P-R结构或长碳链起到阻止异丙氧基被水攻击的作用,这种作用结构上反映为 $\nu_{\text{Al-O}}$ 的大小, $\nu_{\text{Al-O}}$ 增大,键强度增强,水解稳定性增加.MIAO的热水解稳定性比对应的MIA大,因为后者的双体随着温度升高,分子间缔合被破坏,单体分子数增多引起热水解度增大,而前者在合成时已经部分水解缩合,分子中的Al-O-Al键较短,铝原子上的长链烃基对异丙氧基起着更有效的保护作用.

表4 MIA和MIAO的水解性能

Tab. 4 Rates of hydrolysis of compounds of MIA and MIAO %

	MIA				MIAO <sup>1)</sup>		
	DH-324	DH-335	DH-306	DH-st	I'	II'	III'
均相水解度	10.5	2.5	2.1	1.9	35.3	17.6	9.8
热水解度	100	54.0	36.0	32.2	84.2	50.0	/
$\nu_{\text{Al-O}}/\text{cm}^{-1}$	576	579	643	668	543	552	665

1)均相水解条件见[3]

## 参 考 文 献

- 1 Saraswati R, Kapoor P N. Synthesis and Some Properties of Furylacrylates of Aluminium(III) and Titanium(IV). *Transition Met Chem*, 1984, (9):35
- 2 李述文,范如霖编译.实用有机化学手册.上海:上海科学技术出版社,1981.539
- 3 郑臣谋,廖凯荣,廖森等.单异丙氧基二核铝酸酯结构和性质研究,中山大学学报(自然科学版),1992,31(1):67
- 4 Mehrotra R C, Pai A K. Studies in Heavy Metal Soaps - I. Molecularar Weights of Aluminium Soaps. *J Inorg Nucl Chem*, 1962, (21):961
- 5 Bradley D C, Mehrotra R C, Gaur D P. *Metal Alkorides*. London:Academic Press, 1978. 197

## Synthesis, Characterization and Properties of Aluminium Isopropoxide Dibisalkylphosphates and Diacylates

Zheng Chenmou<sup>\*</sup> Ou Yongqian Luo Yuji Liao Kairong

**Abstract** Compounds of  $\text{Al}(\text{OPi})[\text{O}_2\text{P}(\text{OR})_2]_2$ ,  $\text{Al}(\text{OPi})[\text{O}_2\text{P}(\text{R})(\text{OR})]_2$  and  $\text{Al}(\text{OPi})(\text{O}_2\text{CR}')_2$  (where  $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2$ ,  $\text{R}' = \text{C}_8\text{H}_{17}\text{CH}=\text{CHC}_7\text{H}_{14}$  or  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}$ ) were synthesized by reactions of aluminium isopropoxide with relevant acids. Apparent molecular weights obtained by vapor pressure studies showed that degrees of polymerization of the compounds in benzene were between 1.6 and 1.8. Their IR spectra indicated that they existed in two forms of dimers. Their hydrolysis rates were measured by means of homogeneous phase hydrolysis. Thermal stability in air obtained by TGA showed that the compounds were quite stable.

**Keywords** aluminium isopropoxide dibisalkylphosphate, acylates, infrared spectra, hydrolysis stability, thermal stability

---

Chemistry Department, Zhongshan University, Guangzhou 510275