

# 单异丙氧基二核铝酸酯结构 和性质研究\*

郑臣谋 廖森\*\* 黄坤耀

廖凯荣

(化学系)

(高分子研究所)

**摘要** 通过元素分析和分子量测定,确证了合成的单异丙氧基三(二异辛基磷酸基)二核铝酸酯(I)、单异丙氧基三(单异辛基,异辛基磷酸基)二核铝酸酯(II)和单异丙氧基三油酸基二核铝酸酯(III)的化学组成。应用均相水解法测得它们的水解稳定性是 $I < II < III$ 。利用红外光谱法研究了这些化合物的分子结构,并解释其水解稳定性的原因。化合物I、II分别在216°C和195°C开始失重,III也有较好的热稳定性,但其热分解行为较为复杂,这与它的分子中含有不饱和结构有关。

**关键词** 单异丙氧基二核铝酸酯, 红外光谱, 水解稳定性, 热稳定性

烷氧基单核或多核铝酸酯作为偶联剂应用已有专利报道<sup>[1,2]</sup>。多核铝酸酯还是制备高性能氧化铝陶瓷纤维的母体原料<sup>[3]</sup>。这类物质在其它方面的研究中也常被应用<sup>[4]</sup>。虽然单核铝酸酯的组成和性质有较详细的研究<sup>[5~7]</sup>,但多核铝酸酯的组成、性质和结构的研究仍未见报道。目前它们主要有二种制备方法:一是应用酸或酯部分取代三烷氧基铝的烷氧基,接着再部分水解而制得;另一方法是先将三烷氧基铝部分水解-缩合得到多核烷氧基铝中间体,再以有机酸部分取代中间体的烷氧基来制备<sup>[8]</sup>。本文参考后一方法,先由异丙醇铝水解-缩合成二核异丙醇铝,再与磷(膦)酸二酯或油酸反应得到单异丙氧基三(二异辛基磷酸基)二核铝酸酯(I)、单异丙氧基三(单异辛基,异辛基磷酸基)二核铝酸酯(II)和单异丙氧基三油酸基二核铝酸酯(III)。通过元素分析和红外光谱法(IR)等研究了它们的化学组成和结构,讨论了它们的水解稳定性与结构的关系,并用热重(TG)和差热分析(DTA)探讨了它们的热分解行为。

## 1 实验部分

### 1.1 化合物的合成

二核异丙醇铝中间体通过控制三异丙醇铝部分水解-缩合得到。化合物I、II、III分别用相应的磷(膦)酸二酯和油酸与中间体反应而制得。

本文1990年11月2日收到,1991年7月10日补充修定

\* 中山大学自然科学基金资助项目

\*\* 现在广西南宁广西师范学院化学系工作

## 1.2 元素分析和分子量测定

碳、氢用 PERKIN ELMER 240C 元素分析仪测定, 铝和磷是先将试样溶于  $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$  后, 分别用 ARL3580 ICP 光谱仪和磷钒钼酸盐分光光度法<sup>[8]</sup> 测定。分子量用苯冰点下降法测定<sup>[9]</sup>。

## 1.3 水解度测定

用 2 ml 四氢呋喃溶解  $10^{-3}$  mol 试样后, 加入  $2 \times 10^{-3}$  mol 水混匀, 密封后于室温 ( $27^\circ\text{C}$ ) 放置 2 h。加水稀至 10.00 ml, 摇匀, 离心分离后取清液进行气相色谱 (FID 检测) 测定异丙醇含量, 然后计算每分钟摩尔百分水解度。

## 1.4 IR 和 TG、DTA

试样与 KBr 混匀后压片, 用 NICOLET 170SX 或 5DX FT-IR 光谱仪测定 IR 光谱。TG 分析用 PERKIN-ELMER TGS-2 热重分析仪 (配有 ZST-1 热分析微机数据站) 测定。DTA 用 PERKIN-ELMER DTA-1700 差热仪测定。升温速度  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , 空气流速  $40\text{ml}/\text{min}$ 。

# 2 结果与讨论

## 2.1 化合物的组成和水解稳定性

3 个化合物的元素分析和分子量及水解度测定结果列于表 1。这些化合物对空气中的水汽相当稳定, 长时间放置未出现水解作用。在水-四氢呋喃溶液中, 其水解稳定性是  $\text{I} < \text{II} < \text{III}$ 。这些结果说明分子结构的差异对化合物的水解稳定性有重大的影响。

表 1 化合物的元素分析、分子量及水解度数据\*

Tab. 1 Data of elemental analysis, molecular weights and rates of hydrolysis of the compounds

化合物	分子式	元素含量 (%)				分子量	水解度 (%)
		Al	C	H	P		
I	$\begin{array}{c} \text{Pri} \\ \diagup \\ \text{Al-O-Al} \\ \diagdown \\ (\text{R}'\text{O})_2\text{P-O} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O-P}(\text{OR}')_2 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	5.07 (4.94)	57.06 (56.03)	10.10 (10.05)	8.80 (8.50)	1122 (1093)	0.294
II	$\begin{array}{c} \text{Pri} \\ \diagup \\ \text{Al-O-Al} \\ \diagdown \\ (\text{R}'\text{O})(\text{R}')\text{P-O} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O-P}(\text{R}')(\text{OR}') \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	5.20 (5.16)	58.16 (58.50)	10.97 (10.51)	9.04 (8.89)	1057 (1045)	0.147
III	$\begin{array}{c} \text{Pri} \\ \diagup \\ \text{Al-O-Al} \\ \diagdown \\ (\text{R}''\text{CO}_2) \end{array} \text{O}_2\text{CR}''$	5.56 (5.54)	68.99 (70.32)	10.23 (10.98)	/	/	/

\* 括号内的数据为理论值;  $\text{Pri} = (\text{CH}_3)_2\text{HCO}-$ ;  $\text{R}' = \text{C}_4\text{H}_9\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2-$ ;  
 $\text{R}'' = \text{C}_8\text{H}_{17}\text{CH}=\text{CHC}_7\text{H}_{14}$

根据分子量的测定结果, 3个化合物在苯中均呈单体状态, 与单异丙氧基单核铝酸酯形成双体状态<sup>[7,10]</sup>不同, 也与乙基乙醇二铝(EtAlOEt)<sub>2</sub>O呈双体状态<sup>[11]</sup>不同。这显然是由于这类二核化合物分子内空间位阻效应较大所致。一方面, 异丙氧基比乙氧基具有大的位阻作用; 另一方面,  $\text{>Al-O-Al<}$  中的 Al-O 键较短, 造成 Al 原子上基团间的位阻作用也较大。两种因素共同作用的结果, 使得它们分子中的异丙氧基的氧原子不能以桥基形式配位到另一分子的 Al 原子上, 因而化合物只呈单体状态。

## 2.2 化合物的IR光谱与结构

表2列出了异丙醇铝、化合物 I、II、III 及相应酸的重要 IR 谱带。根据文[12],

表2 有关化合物的红外光谱波数( $\text{cm}^{-1}$ )和归属\*  
Tab. 2 Infrared frequencies of some compounds ( $\text{cm}^{-1}$ )

异丙醇铝			I			HO <sub>2</sub> P(OR') <sub>2</sub>		
吸收峰	强度	振动类型	吸收峰	强度	振动类型	吸收峰	强度	振动类型
2960	s	$\nu_a, \text{CH}_3$	2968	s	$\nu_a, \text{CH}_3$	1230	s	$\nu_{\text{P-O}}$
1381	s	$\delta_s, \text{CH}_3$	2935	s	$\nu_a, \text{CH}_2$	1040	s	$\nu_{\text{P-O-C}}$
1206	s	-OPri 骨架振动	1218	s	$\nu_{\text{P-O} \rightarrow \text{Al}}$			
1137	s		1062	s	$\nu_{\text{P-O-C}}$			
1037	s		C-O-Al 中 $\nu_{\text{C-O}}$	881	w	$\nu_a, \text{Al-O-Al}$		
950	s	$\overset{\text{C}}{\text{Al-O} \rightarrow \text{Al}}$ 中 $\nu_{\text{C-O}}$	543	m	$\nu_{\text{Al-O}}$			
850	m	-OPri 骨架振动						
687	s	$\nu_{\text{Al-O}}$ 和 $\nu_{\text{Al} \leftarrow \text{O}}$						
612	s							
550	m							

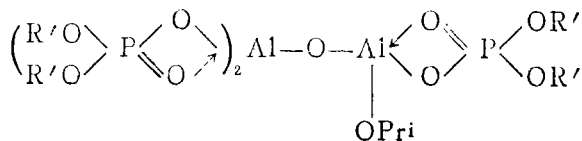
I			HO <sub>2</sub> P(R')(OR')			II			油酸		
吸收峰	强度	振动类型	吸收峰	强度	振动类型	吸收峰	强度	振动类型	吸收峰	强度	振动类型
2932	s	$\nu_a, \text{CH}_2$	1190	s	$\nu_{\text{P-O}}$	2921	s	$\nu_a, \text{CH}_2$	1709	s	$\nu_{\text{C=O}}$
1456	w	$\delta_{\text{CH}_3}$	1040	s	$\nu_{\text{P-O-C}}$	2855	m	$\nu_s, \text{CH}_3$	1630	w	$\nu_{\text{C=C}}$
1175	m	$\nu_{\text{P-O} \rightarrow \text{Al}}$				1588	s	$\nu_{\text{C-O} \rightarrow \text{Al}}$	1461	s	$\nu_{\text{C-O}}$
1081	s	$\nu_{\text{P-O-C}}$				1460	s	$\nu_{\text{C-O-Al}}$	1413	s	$\delta_{\text{OH}}$
862	m	$\nu_a, \text{Al-O-Al}$				862	w	$\nu_a, \text{Al-O-Al}$	935	m	$\delta_{\text{OH}}$
552	m	$\nu_{\text{Al-O}}$				665	m	$\nu_{\text{Al-O}}$			

\*  $\nu$ —伸缩振动,  $\delta$ —弯曲振动, a—反对称振动, s—对称振动, s, m, w—分别表示强、中、弱

13], 异丙醇铝的 IR 光谱中, 539~699 $\text{cm}^{-1}$  范围内的吸收为 Al-O 和 Al←O 伸缩振动, 1206 $\text{cm}^{-1}$ 、1137 $\text{cm}^{-1}$  和 850 $\text{cm}^{-1}$  为异丙氧基骨架振动, 1037 $\text{cm}^{-1}$  为 C-O-Al 结

构中的  $\nu_{\text{C-O}}$ , 950 $\text{cm}^{-1}$  为 Al— $\overset{\text{C}}{\text{O}}\rightarrow$ Al 结构中的  $\nu_{\text{C-C}}$ . 由表 2 可见, 950 $\text{cm}^{-1}$  振动吸收在 I、II 和 III 中消失, 这是这 3 个化合物呈单体状态的 IR 光谱证据之一. 二核铝酸酯中还应存在 Al-O-Al 键振动峰. 在  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2+}$  离子中, Cr-O-Cr 的  $\nu_s$  和  $\nu_{as}$  吸收分别为 560 $\text{cm}^{-1}$  和 770 $\text{cm}^{-1}$ , 而在六甲基二硅氧烷中, Si-O-Si 的  $\nu_s$  和  $\nu_{as}$  吸收分别为 522 $\text{cm}^{-1}$  和 1055 $\text{cm}^{-1}$ . 对  $(\text{EtAlOEt})_2\text{O}$ , Al-O-Al 的  $\nu_{as}$  吸收为 820 $\text{cm}^{-1}$  [11]. 对于二核铝酸酯, 其  $\nu_{as}$  吸收应较 820 $\text{cm}^{-1}$  高些, 这从六甲基二硅氧烷的  $\nu_{as}$ , si-o-si 为 1055 $\text{cm}^{-1}$  及  $(\text{EtAlOEt})_2\text{O}$  中 Et 基的推电子作用中可以预计到. 因此, 3 种化合物 Al-O-Al 的  $\nu_{as}$  吸收可指定为 881 $\text{cm}^{-1}$  (I), 862 $\text{cm}^{-1}$  (II、III). 这 3 种化合物可能的分子点群为  $C_1$  或  $C_s$ , 因此还应有 Al-O-Al 的  $\nu_s$  吸收. 由于 Si-O-Si 的  $\nu_s$  为 522 $\text{cm}^{-1}$ , 再参照 Cr-O-Cr 的频率, 可以推测  $\nu_{s, \text{Al-O-Al}}$  约在 550~650 $\text{cm}^{-1}$  之间, 这刚好与  $\nu_{\text{Al-O}}$  相近, 结果使得  $\nu_{\text{Al-O}}$  峰变宽. 二核铝酸酯中 Al-O-Pri 结构的  $\nu_{\text{Al-O}}$  自然落在异丙醇铝的  $\nu_{\text{Al-O}}$  范围内, 因此它们易于指定为 I: 543 $\text{cm}^{-1}$ , 宽; II: 552 $\text{cm}^{-1}$ , 宽; III: 665 $\text{cm}^{-1}$ , 宽. 这一结果正好解释了这 3 种化合物水解稳定性的次序为 I < II < III, 因为 Al-O 键振动波数依次增大, 键强度依次增强. 同时, 二核铝酸酯没有象异丙醇铝那样出现多个  $\nu_{\text{Al-O}}$ , 说明它们只存在端基醇氧而不存在桥基醇氧, 这是它们以单体形式存在的另一 IR 光谱证据.

磷酸二异辛酯的  $\nu_{\text{P=O}}$  为 1230 $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{P-O-C}}$  为 1040 $\text{cm}^{-1}$ . 据表 2, 在 I 中, 这两个吸收分别红移至 1218 $\text{cm}^{-1}$  和紫移至 1062 $\text{cm}^{-1}$ . 显然,  $\nu_{\text{P=O}}$  的红移是由于磷氧配位到铝上而成双齿螯合物的结果, 因为配位削弱了 P=O 键而导致波数减少. 同时, 为满足铝的配位数, 形成下面螯合结构是合理的:



至于  $\nu_{\text{P-O-C}}$  的紫移, 则是由于磷氧原子的配位增大了磷原子的形式正电荷, 导致 P-O-C 键增强而引起的. II 同样形成双齿螯合物.  $\nu_{\text{P=O}}$  从 1190 $\text{cm}^{-1}$  红移至 1175 $\text{cm}^{-1}$ , 移动略大于 I 的是由于磷氧比磷氧的形式负电荷大, 氧配位能力较强之故. 而  $\nu_{\text{P-O-C}}$  从 1040 $\text{cm}^{-1}$  紫移至 1081 $\text{cm}^{-1}$ , 移动大于 I 的是由于磷原子上形式正电荷增加较大之故. III 也形成双齿结构. 油酸羰基的  $\nu_{\text{C=O}}$  为 1709 $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-O}}$  为 1461 $\text{cm}^{-1}$ , 与铝形成螯环后出现羧酸配合物典型的双齿螯合双峰 1588 $\text{cm}^{-1}$  和 1469 $\text{cm}^{-1}$  [4]. 同时, 油酸在 1413 $\text{cm}^{-1}$  和 935 $\text{cm}^{-1}$  的羟基变形振动吸收在 III 中消失, 也证实羧基与铝螯合.

### 2.3 二核铝酸酯的热稳定性和热分解性质

化合物 I、II、III 的 TG/DTG 曲线和 DTA 曲线分别示于图 1 和图 2. 由图 1 可

以看到，I 和 II 分别在 210℃ 和 195℃ 才开始失重，表明它们均有较高的热稳定性<sup>[14]</sup>。II 在 57~140℃ 区间有一小的失重峰，可能是试样含有残余溶剂所致，但其大量失重温度也始于 210℃ 左右。与 I 和 II 的 TG/DTG 曲线比较，II 的热失重行为要复杂得多。这可能与其分子中含有不饱和结构的油酸基有关。在热、氧作用下，油酸基的 C=C 双键容易发生氧化、交联和裂解反应，从而使它的热失重行为变得复杂。

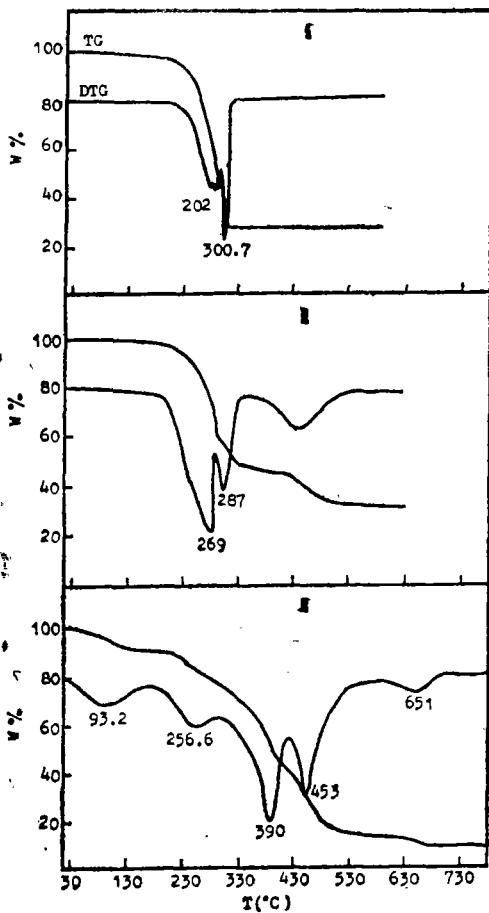


图 1 二核铝酸酯的 TG/DTG 曲线  
Fig. 1 TG/DTG traces for the monoisopropoxyaloxanes

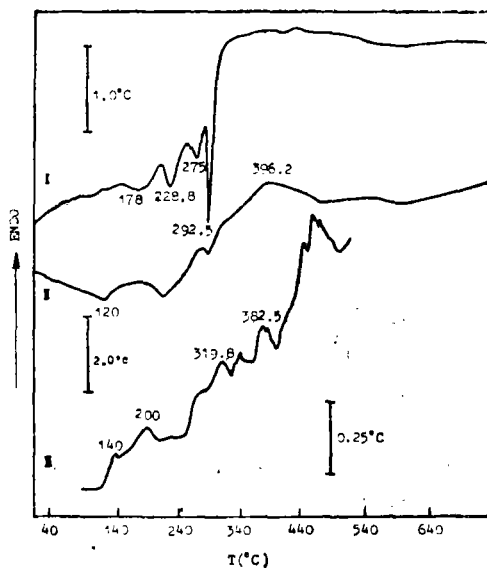


图 2 二核铝酸酯差热曲线  
Fig. 2 DTA traces for the monoisopropoxyaloxanes

根据化合物 I、II 在各自有关温区的失重百分率，推测了它们的热分解过程中产生的中间产物，见表 3。据表 3，它们的失重反应可表示为：

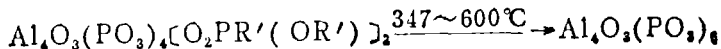
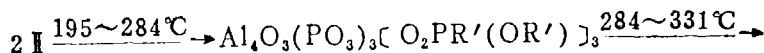
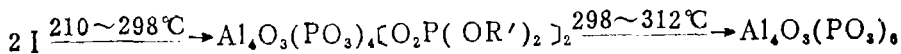


表3 化合物 I、II 的热分解结果  
Tab. 3 Thermal decomposition processes of I and II

化合物	失重温区 (°C)	可能的中间物	W%*		反应级数	活化能 kJ/mol
			理论	实测		
I	210~298	$Al_4O_3(PO_3)_4[O_2P(OR')_2]_2$	51.0	51.6	1.0	154
	298~312	$Al_4O_3(PO_3)_6$	28.8	28.3	0.69**	361**
II	195~284	$Al_4O_3(PO_3)_3[O_2PR'(OR')]_3$	62.6	62.6	0.64	117
	284~331	$Al_4O_3(PO_3)_4[O_2PR'(OR')]_2$	51.8	53.6	0.46	220
	347~600	$Al_4O_3(PO_3)_6$	30.1	32.0***	1.9	195

\*  $w\% = (w_{\text{中间物}} / w_{\text{二核铝酸酯}}) \times 100$

\*\* 为 Achar-Sharp 模型结果, 其余动力学参数为 Coats-Redfern 模型处理的结果

\*\*\* 分解过程析碳使结果偏高

### 参 考 文 献

- 1 U. S. P. 3, 905, 936
- 2 E. P. 0198374
- 3 Kimura Y *et al.* Makromol Chem, Rapid Commun, 1985, 6, 247
- 4 Kimura Y *et al.* Macromolecules, 1987, 20, 2329
- 5 Mehrotra R C *et al.* J Inorg Nucl Chem, 1956, 2, 60
- 6 Pande K C *et al.* idib, 1957, 4, 128
- 7 Mehrotra R C *et al.* idib, 1962, 24, 961
- 8 威廉斯 W J. 阴离子测定手册. 北京: 冶金工业出版社, 1987, 598
- 9 北京大学化学系. 物理化学实验. 北京: 北京大学出版社, 1981, 35
- 10 Bradley D C *et al.* Metal Alkoxides. London: Academic Press, 1978, 78
- 11 Storr A *et al.* J Amer Chem Soc, 1968, 90, 3173
- 12 Barroclough C G *et al.* J Chem Soc, 1961, 2601
- 13 Wilhoit R C *et al.* J Inorg Nucl Chem, 1962, 24, 851
- 14 Bradley D C *et al.* Metal Alkoxides. London: Academic Press, 1978, 197

## Studies on the Structures and Properties of Some Monoisopropoxyaloxanes

Zheng Chenmou\* Liao Sen Huang Kunyao Liao Kairong

**Abstract** Monoisopropoxytri(diisooctylphosphato)aloxane (I), monoisopropoxytri(isooctyl,phosphonato)aloxane (II) and monoisopropoxytrioleatoaloxane (III) were synthesized by hydrolyzing-condensation reaction of aluminium isopropoxide and exchange reaction with relevant acids. Determination of their molecular weights showed that I, II and III were all monomers in benzene. The rates of hydrolysis of the compounds were measured using a homogeneous phase hydrolysis method and the order of the stability to water of these compounds was  $I < II < III$ . Their molecular structures were studied by infrared spectroscopy and the hydrolysis properties of the compounds were interpreted according to the IR results. Compounds I and II did not lose weight until 210°C and 195°C respectively. III was also good in thermal stability, but it behaved a more complicated thermal decomposition.

**Keywords** Monoisopropoxyaloxane, infrared spectra, hydrolysis stability, thermal stability

\* Department of Chemistry