

Y 1055710

浙江大学

硕士学位论文



论文题目：醇镁化合物的合成研究

作者姓名 戎欠欠

指导教师 李勇 副教授

俞迪虎 高工

学科(专业) 应用化学

所在学院 材料与化工学院

提交日期 2007年5月

摘要

金属醇盐化学的研究最早始于 100 多年前,目前随着其在无机合成、有机合成、定向催化聚合和制备功能材料等方面广泛应用,尤其是以醇盐化学为基础的醇盐溶胶—凝胶法制造非金属材料的广泛应用,醇盐化学得到了迅速发展。

醇镁化合物 $Mg(OR)_2$ ($R=$ 烷基)是对水敏感的醇盐,可以作为有机合成的选择性底物或者聚烯烃的催化剂,同时由于二价金属镁离子可以和羰基形成稳定的螯合物,醇镁化合物比如甲醇镁又可以作为选择性羰基凝聚剂。

通过查阅国内外文献和研究金属醇盐的合成方法,本文分别探讨了合成醇镁化合物三种方法。

一、直接合成法:本文将镁与无水甲醇直接反应制得甲醇镁;“更高级”的醇(比如 $C \geq 2$ 的醇)在无催化剂的条件下无法直接和镁进行反应,本文以 CCl_4 为催化剂将无水乙醇与镁直接反应制得乙醇镁,但是以原甲酸三乙酯为催化剂无水乙醇与镁无法反应;不论是以 CCl_4 为催化剂还是以原甲酸三乙酯为催化剂,丙醇均无法与镁直接反应。

二、烷基镁法:具有空间位阻效应的仲醇镁和叔醇镁可以直接用烷基镁 R_2Mg 和醇进行反应来制备,这条路线的主要缺点是烷基镁比较昂贵,为了解决这个问题,本文采用格式试剂来制备烷基镁,将制得的烷基镁与叔丁醇反应制得叔丁醇镁。

在制备烷基镁的过程中即使加入 1.5 摩尔当量的二甘醇二甲醚,烷基镁的收率只有 88%,这是今后要继续研究的重要方向。

三、醇解法/酯解法:醇解法主要过程是高级醇与低级醇镁的醇溶液反应精馏,醇镁中烷氧基被新的烷氧基取代,生成新的醇镁。该方法适用于较高沸点的伯醇的醇镁化合物,例如正丙醇镁、正丁醇镁、异丁醇镁等,但是用醇解法制备出的叔丁醇镁,其纯度只有 80%,这是由于叔丁醇具有较大的空间位阻效应,阻碍了醇交换的进一步进行,并且叔丁醇沸点与甲醇相差不大,使得甲醇难以快速蒸出,只能得到一种混合醇盐产物。将甲苯与叔丁醇的混合液与甲醇镁的甲醇溶液反应可以提高反应的转化率,得到叔丁醇镁的纯度为 88%,但是仍然无法得到高纯度的产品。为了解决这一问题,本文首次使用醋酸叔丁酯代替叔丁醇与

甲醇镁发生酯解反应,得到叔丁醇镁的纯度为 95.6%,完全达到了国外先进水平。

综上所述,几乎所有的醇镁化合物都可以通过这三种方法进行制备:甲醇镁通过直接合成法制备;伯醇镁通过醇解法制备;仲醇镁或叔醇镁通过酯交换或烷基镁法制备。

关键词:醇镁化合物 醇解 酯解 烷基镁

Abstract

The study of the chemistry of metal alkoxides, which began more than 100 years ago, is now experiencing a renaissance connected with the broad application of these compounds as molecular precursors in the synthesis of materials of modern technology based on simple and complex oxides. The solution of this problem is occupying a wide circle of inorganic chemists, technologists specializing in fine synthesis in nonaqueous media, and those working on the production of film and coatings. The application of metal alkoxides in the first step of sol-gel technology can benefit from this monograph covering the modern literature devoted to all the steps of this process.

Magnesium alcoholates $Mg(OR)_2$, $R=\text{alkyl}$, are solids sensitive to hydrolysis which can be used in organic synthesis as selective bases and as constituents of polymerising catalysts. Due to the ability of the bivalent magnesium cation to form stable chelate complexes with carbonyl compounds, magnesium methylete for example is used as a selective carbonyl condensing agent.

Three synthesis routes was proposed based on literatures and comprehensive comparison with other ways.

First, Magnesium methylete is prepared by reacting magnesium metal with dry methanol. The magnesium salts of "higher" primary alcohols, i.e. alcohols with ≥ 2 carbon atoms, do not react directly with pure alcohols under normal conditions. In fact catalysts are required to set the reaction in motion and the preparation is performed under pressure at the higher temperatures.

Second, the sterically demanding substituted magnesium alcoholates can be prepared from dialkylmagnesiums R_2Mg and alcohol. The main disadvantage of this synthesis route lies in the fact that relative expensive dialkyl magnesium compounds, such as Et_2Mg for example, have to be used as starting materials. For this problem, a convenient preparation route of pure dialkylmagnesium from a Grignard reagent. To the clear solution of the Grignard reagent, 1.5 mol equivalent of

$\text{Me}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OMe}$ as tetrahydrofuran solution was added dropwise at about $0-10^\circ\text{C}$ during 30 min., and the mixture was stirred for 3h. The solution was filtered with glass filter and the filtrate of dialkylmagnesium.

The key of this reaction is that the yield of dialkylmagnesium is only 88%, even 1.5mol equivalent of $\text{Me}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OMe}$ was added, and this is the important research aspect for the future.

Third, most magnesium alcoholates are prepared by alcoholysis. The process is based on the exchange of alkoxide groups of a metal alcoholate in the presence of an alcohol other than the alcohol corresponding to the original alkoxide, i.e. on the alcoholysis of a metal alkoxide with a different alcohol. Primary alcoholates can be prepared by this process, such as magnesium di-n-propanolate, magnesium di-n-butanolate, magnesium di-isobutanolate. But the purity and yield of magnesium di-tert-butanolate is only 80% by alcoholysis. In addition, adding toluene to tert-butanol can also increase the purity of production, and the purity of the product is 88%.

To settle this problem, we replaced tert-butanol by tert-butyl acetate, and got the magnesium di-tert-butanolate with the purity of 95.6%.

Mostly magnesium alcoholates can be prepared by those synthesis routes. Magnesium methylate can be prepared by reacting magnesium with dry methanol; Primary alcoholates can be prepared by alcoholysis; the sterically demanding substituted magnesium alcoholates can be prepared by ester exchange or from dialkylmagnesiums.

Keywords: magnesium alcoholate alcoholysis ester exchange dialkylmagnesium

第一章 绪论

1.1 课题研究的背景

纳米科技是20世纪80年代末、90年代初逐步发展起来的一门跨学科的新兴边缘科学,是当今公认的包括信息技术、生物工程在内的21世纪三大高新技术之一,它的发展将会对未来经济和社会的发展带来革命性的变化。人们已经发现纳米材料所具备的不同于常规材料的新特性,对传统工业和常规产品会产生重要的影响。日本、美国和西欧都相继把实验室的成果转化为规模生产,据不完全统计,国际上已有20多个纳米材料公司经营粉体生产线,其中陶瓷纳米粉体对常规陶瓷和高技术陶瓷的改性、纳米功能涂层的制备技术和涂层工艺、纳米添加功能油漆涂料的研究、纳米添加塑料改性以及纳米材料在环保、能源、医药等领域的应用、磨料、釉料以及纸张和纤维填料的纳米化研究也相继展开。纳米材料及其相关的产品从1994年开始已陆续进入市场,所创造的经济效益以20%速度增长。纳米材料不仅形成了年产值近百亿美元的市场,而且还对材料科学在物理、化学、电子、能源、医学及航天等备学科领域的发展起了很大的推动作用。目前用功能陶瓷材料制成的传感器和换能器已初步应用于家用电器,汽车工业,自动化工程,精密仪器加工,军用技术等各方面^[1]。

纳米材料的制备有多种方法,其中溶胶-凝胶(Sol-Gel)法^[2-6]、醇盐热解法、化学气相沉积(CVD)^[7]法等所使用的前驱体主要为金属醇盐,从而使金属醇盐的制备也越显重要。金属醇盐作为制备陶瓷材料的前体化合物具有很多优点,其中最突出的是它可以制备出高纯度,高均匀性,超细度的陶瓷材料,可以用作耐火材料,电材料,光学材料,铁电薄膜,光波导,光导纤维、催化剂载体,磷光体,推进剂添加物和吸附材料等。

金属醇盐可用一般式 $M(OR)_x$ 表示,它具有 $M^{\delta+}-O-C^{\delta-}$ 结构^[8]。由于氧原子的强电负性,使M-O键强烈地极化为 $M^{\delta+}-O^{\delta-}$,可看成是醇(ROH)的衍生物,亦可看成是金属氢氧化物 $[M(OH)_n]$ 的衍生物,它曾被人们誉为填补了有机化学和无机化学之间空白的广义金属有机化合物的一部分^[18]。

对金属醇盐化学的研究始于100多年前,到目前为止元素周期表中已经有三分之二的金属能制备成醇盐。近20年来,兴起了以醇盐化学为基础的醇盐溶胶-

凝胶法制造非金属材料^[2-4]，尤其是陶瓷和玻璃的热潮，这极大地促进了醇盐化学的迅速发展，适时开展醇盐合成的研究，对寻找新的合成方法和原料路线，开发醇盐的潜在应用价值都很有实际意义。

醇镁化合物是醇金属化合物的一种，它的分子结构为 $Mg(OR)_2$ ， $R=$ 烷基。它是一种对水敏感的固体，主要应用于有机合成的选择性底物，无水体系中的中和剂，制备高纯度氧化镁的原料^[8]，化学中间体和聚烯烃的催化剂载体。由于二价金属镁离子可以和羰基形成稳定的螯合物，所以醇镁化合物比如甲醇镁可以作为选择性羰基凝聚剂^[9]。近年来随着金属醇盐溶胶-凝胶法的迅速发展，醇镁化合物也得到了多方面的应用，其潜在的应用前景亦引人注目。

1.2 课题的研究内容

本课题的研究目的是寻找各种醇镁化合物的合成方法，针对甲醇镁、乙醇镁、丙醇镁、正丁醇镁、异丁醇镁、叔丁醇镁的合成进行了研究，它们的通式是 $Mg(OR)_2$ 。本课题应用直接合成法制备甲醇镁、乙醇镁；应用烷基镁法制备叔丁醇镁；应用醇解法制备正丙醇镁、正丁醇镁、异丁醇镁、叔丁醇镁；应用酯解法制备叔丁醇镁；通过查阅国内外相关文献资料，对原有的工艺路线综合研究比较，提出了改进的方法，同时也采用了一些新的合成方法，并综合考察了各种醇镁化合物所适宜的合成方法。

1.3 课题研究的意义

醇镁化合物可以作为有机合成的选择性底物、聚烯烃催化剂，并且适合制备多组分的复合氧化物材料，具有非常广泛的用途以及非常大的需求量。但是，目前国内生产所需要的醇镁主要依靠进口，除甲醇镁外尚无法生产高活性高纯度的醇镁化合物，阻碍了其相关工业的发展。

本论文所研究的直接合成、烷基镁与醇反应、醇解法/酯解法这三种方法几乎可以适用于所有醇镁化合物的合成。除甲醇镁、乙醇镁可以用直接合成法生产外，其他高沸点伯醇的醇镁可以用醇解法制备，而无法用醇解法制备带支链的仲醇叔醇的醇镁可以用酯解法或烷基镁法制备。本试验的研究内容，对将来醇镁化合物的工业化生产具有一定的指导意义。

第二章 金属醇盐概述

2.1 金属醇盐的物理化学性质^[10]

2.1.1 金属醇盐的物理性质

氧原子具有较强的电负性，使醇盐中M-O键强烈地极化为 $M^{\delta+}-O^{\delta-}$ ，因而金属醇盐常显示出一定的极性。极化程度和M(金属)的电负性有关^[11]，醇盐的性质也随着金属的不同电负性而变化。S、P、Si、Ge的电负性很大，它们的醇盐具有强烈的共价键性质，有很好的挥发性，几乎是以单分子状态存在，而碱土金属和碱金属的电正性很大，具有较强的离子性，一般为多聚体状态。在醇盐中，如果金属相同，烷氧基中烃基(R)的电子效应越大，M-O-R共价性越多。例如，C₄烷氧基中以叔丁基的醇盐共价性最大。大多数金属醇盐表现出一定挥发性和在一般有机溶剂中相当程度的溶解性，它们具有共价化合物的一些特性。

因此，金属醇盐的物理性质主要与下列因素有关：

- (1)由金属(M)和氧(O)电负性差引起的M-O键的离子键成份。
- (2)烷烃基或芳香基(R)对氧原子的电子效应，这将通过烃基对氧原子的电荷增减而影响M-O键的原有极性。
- (3)金属原子要求尽可能地扩大其自身的配位数，如图2.1所示。通过配位键而导致醇盐分子之间的齐聚或缔合。

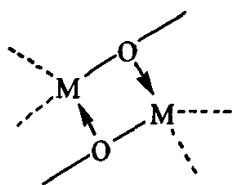


图2.1 金属醇盐分子之间齐聚示意图

这些因素导致金属醇盐在缔合度、配位数、立体化学、挥发性、粘度等方面都具有自身的特点和规律。

2.1.1.1 缔合度

金属醇盐分子间非常容易缔合，这是金属醇盐的一个很重要的特性。它不仅影响醇盐自身的物理化学性质(溶解性、挥发性、粘度、反应动力学等)，而且影响到溶胶-凝胶工艺过程和最终材料的均匀性。醇盐分子之间产生缔合的驱动力

是金属原子通过键合邻近的烷氧基团以力求使其自身的配位数达到最大的倾向性。空的金属轨道接受来自烷氧基配位体中氧原子的孤对电子而形成桥键(如图 2.2 1-3所示)^[11]。

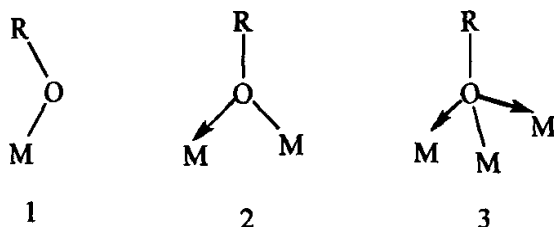


图 2.2 金属原子与氧原子形成桥键示意图

通常，缔合度随中心金属原子半径增大而增大。这是因为金属原子越大，它要求的配位数更大。对于一价、二价金属元素醇盐，缔合度会更大，因为每一个金属原子仅结合有一个或二个烷氧基团例如，叔丁醇锂是六聚物，叔丁醇钨是三聚物。由于位阻效应，随烷基碳长度和支链增加，缔合度降低。

2.1.1.2 挥发性

金属醇盐的挥发性取决于M-O-C键的极性、金属醇盐的齐聚度和分子间范德华力，这些因素取决于烷氧基的大小和形状、中心金属原子的电负性和原子半径。从分子间力观点出发对某元素系列单体醇盐，挥发性随着烷基链增长而降低，烷基支链数增多使挥发性增大的效应不很明显。对各聚合的醇盐，一般来说，缔合度越大，挥发性越低。因此，增大烷氧基的位阻效应，降低缔合度，醇盐挥发性就增加。

2.1.1.3 粘度

醇盐的粘度受其分子中烷基链长和支链及缔合度的影响。高缔合醇盐化合物的粘度要大于单体的或齐聚的醇盐。然而要计算出计算齐聚物醇盐粘度值的一般公式或找出其规律性的变化还很难。

2.1.2 金属醇盐的化学性质

金属醇盐具有很强的反应活性，能与众多试剂发生化学反应，尤其是含有羟基的试剂。其主要的反应类型如下所示：

2.1.2.1 醇盐分子间的缔合反应

Dislich和其后的Mukherjee认为多种醇盐分子间会发生缔合反应^[12]，这对于

合成分子级均匀的多组分材料具有重要的意义。Dishch报道了8组分玻璃陶瓷的合成,在溶解有多种醇盐的溶液中可能形成多核醇盐络合物^[13,14,15],它们是不稳定的中间体。现已发现,电负性不同的元素或电负性接近但能增加配位数的元素醇盐分子之间能发生缔合反应,这也是构成双金属醇盐化学的基础。在无水条件下,用电负性较大的元素的醇盐滴定电负性小的元素的醇盐,可生成双金属醇盐,反应方程式如下:



式 2.1 双金属醇盐的生成反应方程式

2.1.2.2 烷氧基的部分或全部取代

金属醇盐的取代反应为其应用于无机和金属有机合成(制备卤化物,氢化物,硫化物,碳氢化合物,烷基衍生物等一些同类型的化合物)奠定了基础。其中一种用途就是生成醇,如式 2.2 所示:



式 2.2 金属醇盐取代反应方程式

在这些反应中,最重要的反应就是与醇反应。在溶胶-凝胶法中,通常是将金属醇盐原料溶解在醇溶剂中,它会与醇发生作用而改变其原有的性质,它们与醇的作用有两种情况:

- (1) 醇盐溶解在其母醇中,例如乙醇锆溶解在乙醇中;
- (2) 醇盐溶解在与其自身有不同烷基的醇中,例如乙醇镁溶解在丁醇里。

在第一种情况,例如,醇锆溶解在其母醇中,由于锆原子有扩大其自身配位数的趋势,醇分子配位体取代了其原有配位体醇锆分子而导致醇锆缔合度的降低。

第二种情况发生的是醇解或醇交换反应,其反应机理为双分子取代反应($\text{S}_{\text{N}2}$),如图 2.3 所示:

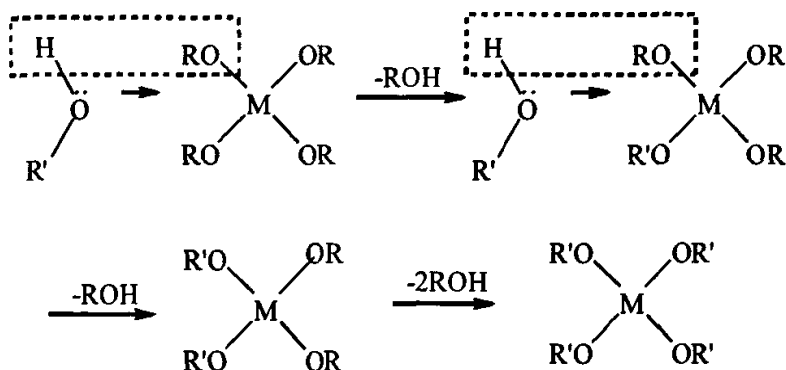


图2.3 醇盐与醇双分子取代反应示意图

显然这类反应受位阻因素的影响，反应速度依MeO>EtO>PrO>ButO顺序下降，而乙醇铝与叔丁醇反应时都只能形成部分取代产品如： $Al_2(OEt)(OEt)_5^{[11]}$ 。

2.1.2.3 降解反应

金属醇盐(包括单金属和多金属醇盐)都不稳定，在高温下易分解生成氧化物和烷烃。除铂(Pt)醇盐以外，金属醇盐极易水解，因此在醇盐的合成、保存和使用过程中需绝对避免潮湿气体。

水解反应是sol-gel法中的主要化学反应，其过程可表示为：



式2.3 醇盐水解反应方程式

氢氧化物一旦生成，缩聚反应就立即发生：



式2.4 氢氧化物水解反应方程式

以上三个反应几乎是同时进行，因此独立地描述水解和缩聚反应过程是不可能的。利用醇盐的这种水解和缩聚的反应特性，在一定程度上使用合适的化学计量配比内即可控制水解温度，从而产生一些氧化物醇盐 $[MO_x(OR)_{(Y-2x)}]_n$ 的聚合产物。此外，使用合适的工艺参数，控制醇盐水解、缩聚程度，可制得具有理想结构的材料。

2.2 金属醇盐的大致分类

金属醇盐可以根据其分子中所含不同金属原子的数目或不同有机基团来分

类。根据前者我们可以将金属醇盐分为单金属醇盐、双金属醇盐、三金属醇盐^[15]和四金属醇盐^[3]。根据烷氧基的酸度我们可以将醇盐衍生物分为以下几类:

(1)碱金属、碱土金属和苯酚, 萘酚 ($\text{PK} \geq 10$) 形成的醇盐衍生物。这些化合物是具有微弱酸性的盐, 可以在水溶液中稳定存在, 它们仅溶解于极性溶剂, 容易和苯酚、水形成加合物, 具有较高的热力学稳定性, 不易挥发。

(2)金属和脂肪族醇形成的醇盐衍生物。它们的性质非常广泛, 但是都有易潮解的特性并且有一定的缔合度。

除金属醇盐以外, 还有一些非金属元素与较低酸度的醇 ($\text{PK} = 15-19$) 形成的醇盐衍生物。它们是无机酸的酯, 具有低熔点、低沸点、易潮解、易溶于酒精和非极性溶剂的特性, 它们通常是单节异性的或是低度聚合的。这一群体的代表是 $\text{B}(\text{OR})_3$, $\text{P}(\text{OR})_3$ 和 $\text{Se}(\text{OR})_4$ 。

2.3 金属醇盐的发展概况^[16,25]

自从1846年Ebelman等人^[11]合成了硅酸四异戊酯及硼酸三甲酯、硼酸三乙酯和硼酸三戊酯以来, 人们对元素周期表中几乎所有金属和准金属的醇盐开展了研究, 并合成了约70种元素的醇盐。醇盐化学在初期发展很缓慢, 据统计, 到1949年, 仅合成了Si、B、Al、TiP、As、Sb、碱金属等12种元素的醇盐^[19]。1880年Berthelot和DeForcrand研究了碱土金属和醇之间的反应, 获得了一定量的产物晶体, 1893年, Wislicenus和Kaufman, 将铝汞齐在过量醇中回流, 合成了铝的伯醇盐和仲醇盐, 开创了醇盐合成的一种新方法, 1897年, Hillyer以 SnCl_4 为催化剂, 将铝与醇反应, 也得到了铝醇盐^[25]。1899年V.E.Tishchenko在俄国发表了一篇关于铝醇盐的论文, 这对醇盐化学具有非常重大的影响, 它揭示了一系列合成金属醇盐的合成方法, 发现了同族金属元素和烷氧基的衍生物的变化对热力学性质影响的规律性, 并且还提出了乙醛的酯缩聚中利用 $\text{Al}(\text{OR})_3$ (Tishchenko反应)^[21]。接下来的几十年, 醇金属化学仍然还是仅仅引起有机化学家的注意, 应用于羰基化合物的还原反应、乙醛的歧化反应、缩聚反应和聚合反应。1938年, Adkins和Cox^[22]用铝汞齐与叔丁醇回流, 也制得了铝醇盐。本世纪20年代, 异丙醇铝作为著名的Meerwein-Verley-Ponendorf反应的催化剂后, 一定程度上促进了醇盐化学的发展。

进入40年代, 由于催化化学的发展, 醇盐作为催化剂或制备催化剂的原料, 得到了广泛应用。1948年, D.W.Young和H.B.Kellog用 AlCl_3 和乙氧基钛为催化

剂,研究了异丁烯的低温聚合反应,开拓了金属醇盐的应用新领域。50年代中期,在烯烃定向聚合中,广泛使用Ziegler-Natta催化剂,真正开始了醇盐化学的系统研究,醇盐化学得到迅速发展。其中对金属醇盐的合成与物理化学应用的发展起到巨大推动作用的是杰出的有机金属化学家H.Gilman^[20],他在曼哈顿项目中,研究并合成出了铀的醇盐衍生物。到了70年代,出现了以金属醇盐为前驱物的溶胶—凝胶(Sol-Gel)法在玻璃表面镀覆多组分氧化物薄膜制造全新的玻璃材料^[23]。醇盐Sol-Gel法给非金属材料的加工技术带来了全新的概念,在材料科学中掀起了Sol-Gel法热,此法是建立在醇盐化学的基础之上,它必然极大地推动醇盐合成化学的发展,醇盐品种不断增多,制法也有改进,出现了电化学法合成金属醇盐的专利^[15]。现代电子工业需要高纯度超细氧化物粉末和超导研究的异军突起,必将要求合成更多的金属醇盐。因此,金属醇盐有巨大的市场需求和潜在的应用前景,对其合成方法进行研究很有意义。

2.4 单金属醇盐的主要合成方法

单金属醇盐的合成是金属醇盐化学的基础,也是多金属醇盐合成的基础,单金属醇盐化学规律代表了醇盐化学的一般规律。周期表中某一元素相应醇盐的制备方法主要取决于元素的性质和醇的性质^[24]。其主要的合成方法主要有以下几种:

2.4.1 直接反应或催化下的直接反应

由于醇具有极其微弱的酸性,金属与醇直接作用生成醇盐的反应跟金属从酸中置换出氢的反应历程非常相似,如式 2.5 所示:



式 2.5 金属与醇直接反应方程式

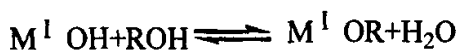
显然只有非常活泼的金属,即电正性非常强的金属才能用这种方式与醇反应。活泼金属 Li、Na、K、Ca、Sr、Ba 可直接与醇反应,而活泼性较差的金属 Be、Mg、Al、Y、镧系元素则需要有 I₂、HgCl₂ 等做催化剂才能与醇反应。尽管催化剂的作用目前机理尚不清楚,但普遍认为反应过程中形成了氯化物、碘化物或汞齐之类的中间体。此外,醇中烃基对反应亦有非常重要的影响,碱金属与伯醇、仲醇的反应非常剧烈,但是与叔醇的反应就困难些,比如钠与伯醇、仲醇反

应很剧烈，但是钠与叔醇必须要在钾的作用下才能反应。对于同一种金属原子，它与醇反应的活性依次是：伯醇>仲醇>叔醇。

值得注意的是，金属醇盐的溶解度对反应的影响要比金属电负性以及醇的活泼性的影响还要重要^[25]，比如，甲醇的活泼性比乙醇要好，但是不可溶于反应溶剂的 $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$ 制备反应要比 $\text{Ca}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 制备反应要慢的多(后者会在溶剂中以络合物形式存在)。铝可以在没有催化剂的作用下与异丙醇发生反应，生成高溶解度的异丙醇镁，而甲醇铝和乙醇铝却只能在温度为 140°C 的回流状态下，并且使用催化剂 HgCl_2 和 I_2 ，以二甲苯为溶剂下才会发生反应。

在使用直接合成法合成醇盐的过程中，有一个共同特点就是，反应速度随产物的不断增加而降低，这是由于醇的浓度变稀和酸性下降所致。

2.4.2 金属氧化物或氢氧化物与醇进行反应

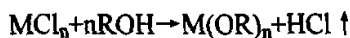


式 2.6 金属氧化物或氢氧化物与醇反应方程式

因为上述反应是可逆反应，且副产物水是使金属醇盐分解的敏感物质，为了获得高收率，就必须不断的将水从反应体系中移走。这可用向反应体系中添加有机溶剂(如苯、甲苯、二甲苯、环己烷)，使之与水形成恒沸物，在回流过程中将恒沸物分馏或用迪-克达克分水装置将其分离的办法来达到上述目的。用这种方法制备金属的乙氧基化合物优势明显，因为乙醇能和苯、水形成三元恒沸物，这将有助于水的分离，醇盐产率高，此法正是乙醇钠的工业生产方法。

这种方法可用于工业上从便宜的原料中制备碱金属和碱土金属醇盐。如果是醇的沸点高于 100°C 时应用此方法比较有利。当低沸点醇应用此方法时，反应时间会大大增加，水将会与苯形成共沸物得以除去，有时会加入亲水试剂(如 CaC_2)将水除去。

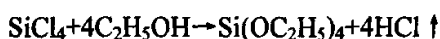
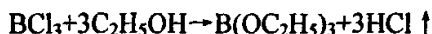
2.4.3 金属卤化物与醇和碱金属醇盐反应



式 2.7 金属卤化物与醇反应方程式

金属卤化物(主要是氯化物)已广泛地用作合成大多数醇盐的原料, 并已成功应用于众多高价元素醇盐的合成^[19,26]。

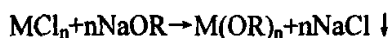
研究表明, 金属卤化物与醇的作用首先是进行溶剂化, 电负性较小的金属如镧系元素, 其与金属卤化物与醇的复合物已从其醇溶液中分离得到, 例如 $\text{LnCl}_3 \cdot 3\text{Pr}^i\text{OH}$ 。但是对于电负性较大的元素如 B 和 Si, 其氯化物的溶剂分解作用几乎可以进行完全, 卤素全部被烷氧基所取代:



式 2.8 金属卤化物与醇反应方程式

对这类反应的机理还没有进行系统的研究。Stdgwick 认为, 这类反应是通过醇对金属中心离子的配位作用引发, 接着发生氯化氢的消除反应, 因此如果向反应体系中添加碱性物质(如氨、碱金属醇盐等)来增加醇盐阴离子的浓度和中和副产物 HCl, 可以使醇盐阴离子可更好的与金属氯化物反应。所以 Si、Ti、Zr、Hf、Nb、Ge、Fe、V、Ce、U、Ta、Sb、Th 或 Pu 的氯化物与醇反应时则需要加 NH_3 来促进反应的进行。

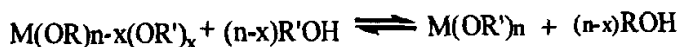
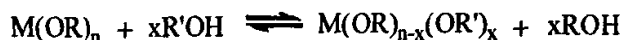
尽管对于以金属氯化物和伯醇或仲醇反应制备金属醇盐来说, 氨是较好的质子接受体, 但对于叔醇它是不成功的, 原因在于 HCl 与叔醇反应生成水的速度太快, 氨碱性太弱, 来不及将 HCl 中和卤代反应就发生。有文献报道用醇钠代替醇与金属氯化物反应, 可获得大多数的金属醇盐, 如式 2.9 所示:



式 2.9 醇钠与金属氯化物反应方程式

2.4.4 醇解法或酯解法制备金属醇盐

几乎所有金属元素的烷氧基衍生物都容易与含羟基的化合物发生反应, 使原来的烷氧基被新的烷氧基所取代。例如醇盐与另一种醇的反应, 通常称为醇解反应或醇交换反应, 该反应过程如下:



式 2.10 醇解反应方程式

如果上述反应生成醇的沸点较低,并能将其从体系中分馏出来的话,上述平衡就会向右移动。例如用甲醇盐或乙醇盐为原料,在惰性溶剂苯或甲苯中进行上述反应,由于苯或甲苯能与反应释放出来的醇形成恒沸物,使反应生成的醇更容易移出,反应能按所期望的化学计量关系完成,生成一种混合醇盐产物,若甲醇或乙醇移走完全,最终得到目的产物 $M(OR)_n$ 。

该反应的反应机理是双分子亲核取代反应,显然受烷基位阻因素的影响,其烷氧基被取代的容易程度是按伯、仲、叔的顺序依次递减的。

鉴于叔醇盐难于用醇交换法进行制备, Baker 首次提出了制备叔醇盐的一种新方法,就是用酯代替醇来进行烷氧基交换反应^[27]。后来 Mehrotra 发展了这种技术^[28],使之具有普遍应用性,成为醇盐合成的一种基本方法,其原理和条件与醇解反应类似。

2.4.5 烷基镁法制备含支链的醇镁化合物

烷基镁法就是用烷基镁和醇进行反应制备出醇镁化合物,它尤其适用于很难用其他方法进行合成的含支链的醇镁化合物,比如异丙醇、叔丁醇、2-乙基己醇、叔戊醇等仲醇、叔醇的醇镁化合物。

由于烷基镁与醇的反应非常简单并且收率很高,所以如何制备烷基镁是反应的关键。一种是用 MgH_2 与 $RCH_2=CH_2$ 进行反应得到 $(RCH_2CH_2)_2Mg$, ($R = H, Me, Et, Me(CH_2)_5$)^[29-37], 反应过程是将 MgH_2 和石蜡置于醚(液体硫醚, THF, 亚砷)中,然后通入(或加入) $RCH_2=CH_2$, 催化剂为金属卤化物(如 $ZrI_4, ZrCl_4$ 等),反应需要有一定的温度和压力(温度为 $0-200^\circ C$, 压力为 $1-300bar$)。

另外一种制备烷基镁的方法是通过格式试剂来制备,这种方法已经得到了广泛的研究^[38-42], 反应的关键是 $R_2Mg-MgX_2$ 的分离,通常的做法是将 MgX_2 做成沉淀的形式,以此将两者分离,一般都是用二氧杂环乙烷、嘧啶作为配位剂与 MgX_2 形成不溶物,进而使他们从格式试剂的醚溶剂中分离出来。但是这种方法也有很多缺点,比如很容易形成 $RMgX \cdot$ 二氧杂环乙烷(嘧啶)或 $R_2Mg-MgX_2 \cdot$ 二氧杂环乙烷(嘧啶)络合物混进沉淀中。为了解决这一难题,很多人曾尝试过特殊的反应或者是更加复杂的路线。但是另据一篇文献报道,脂肪族聚醚可以非常有效的将 MgX_2 从格式试剂的醚溶剂中分离出来^[43]。

2.4.6 金属醇盐电化学合成法

电化学法是以惰性元素电极-铂电极或石墨电极为阴极，以欲制备的金属醇盐的金属为阳极，在醇溶液中添加少量电解质载体，通电使阴极和阳极间发生电解反应以制备预定金属元素的醇盐，该方法是近几年兴起的制备金属醇盐的新方法。现在已经能用该方法生产 Ti、Zr 醇盐^[44]和实验室制备 Y、Sc、Ge、Ga、Nb、Ta 等元素醇盐^[45]，这一反应过程主要依赖于金属的性质，电负性高的金属反应起来比较容易，收率也比较高。

金属醇盐合成的其他方法一般都存在着产率偏低，后续分离提纯过程操作复杂等缺点，而电化学法具有产率高、纯度高，操作环境好、污染少的优点，但是其生产成本较高、能量消耗大。

2.5 金属醇盐应用进展

金属醇盐已被广泛应用于溶胶-凝胶法中作为前驱物以制备氧化物材料，其中包括：超细及纳米材料、陶瓷、金属氧化物薄膜等^[63, 64]。除此之外，金属醇盐也被广泛用于制备橡胶复合材料、催化剂等方面。

2.5.1 制备超细及纳米材料

罗亚民^[46]等人首先将无水醋酸铅 $[\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2]$ 和乙醇锆 $[\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$ 分别溶于溶剂中，然后滴入丁醇钛 $[(\text{OC}_4\text{H}_9)_4\text{Ti}]$ ，成为透明溶液，加入一定量的水或酸，让其发生水解-聚合反应，生成透明凝胶，干燥后即得粒径为20-100nm的白色锆钛酸铅粉（PZT）干凝胶粉末，结果表明，用金属醇化物方法制备的PZT微粉纯度高、活性大、均匀性好，尤其是合成温度比传统方法低300℃左右。

冯晓苗^[48]等人以 SbCl_3 为原料，经醇解反应生成金属醇盐，通过水解缩聚反应得到 Sb_2O_3 粒子，与其它文献报道的采用滴加沉淀剂的形式制备纳米 Sb_2O_3 相比^[49]，该法制备的纳米粒子平均粒径小、粒度分布均匀。

目前，利用金属醇盐溶胶-凝胶法制备的纳米材料有很多，据文献报道的有堇青石 $(\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{16})$ ^[54]、 ZnO ^[57]、纳米 TiO_2 ^[58]、纳米 PbTiO_3 ^[59]、芳香族氰酸盐/二氧化硅纳米粒子^[73]等。

2.5.2 橡胶复合材料

张明^[47]等人利用铝的醇盐与丁苯橡胶(PBR)季铵盐乳液反应,制成有机-无机杂化弹性体胶片,再与天然橡胶进行并用,制得PSBR复合硫化胶,结果表明这种复合硫化胶具有优良的力学性能和独特的抗震作用。

2.5.3 催化剂及引发剂

碱金属醇盐^[61]是很好的反应催化剂,被大量用于聚合、有机反应中。碱金属醇盐与聚合物有机溶液可形成超碱,实现金属取代和活化,再经过一系列的反应,可将金属取代的聚合物转化为活化衍生物。碱金属醇盐也是很好的抑制凝胶促进剂,可以抑制在聚合反应过程中凝胶的生成。碱金属醇盐又是一类重要的醇羰基化生成酯反应的催化剂,令弧文生^[50]等人研究了以甲醇钠为催化剂催化甲醇羰基化反应,353K下其反应速率常数是以甲酸钠为催化剂的7.6倍。

路易斯酸类金属醇盐^[64]可以作为 ϵ -己内酯开环聚合反应的引发剂,Christelle Miola-Delaite 等人研究了以铝、镓及稀土的金属醇盐引发 ϵ -己内酯开环聚合反应的动力学特征,结果表明:随着醇/金属醇盐用量比的增加,反应的活性下降;以镓的醇盐用为引发剂时反应的活性较铝作为引发剂时低;在开环聚合反应的过程中未发生酯交换反应;稀土(Y, Sm, Nd)的金属醇盐作为引发剂时反应具有较高的活性。

钪的醇盐^[67]可以催化环氧乙烷或 ϵ -己内酯的开环聚合反应,提高反应的活性。金属醇盐^[68]可以作为L-乳酸聚合反应的助催化剂,可以大大提高反应活性。在非极性溶剂中碱金属醇盐催化环氧丙烷阴离子聚合反应^[69],聚合反应速率得到明显提高,链转移速率降低,得到的聚合产物分子量增大。

2.5.4 陶瓷与金属氧化物薄膜

近几十年来,功能陶瓷广泛用在物理、化学、电子、能源、医学等学科领域^[1]。较传统制备方法,以金属醇盐作为前体化合物制备出的陶瓷材料具有很多优点,比如:纯度高,均匀性好,超细度等。用溶胶-凝胶法涂膜制备氧化物薄膜^[51]具有纯度高、均匀性好、处理温度低等优点,以不同金属醇盐前驱物制备的薄膜可应用于全反射膜、增透膜、平面波导膜、彩色涂层、发光涂层等。

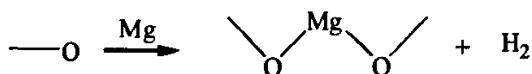
Nb_2O_5 薄膜^[51]具有较强的紫外吸收能力,可用作紫外敏感材料的保护膜,吴云等人以金属醇盐($\text{Nb}(\text{OEt})_5$)为前驱体,分别选用碱性和酸性催化剂,采用浸渍

一提拉法制备了 Nb_2O_5 薄膜, 并根据样品的反射透过情况推算了薄膜的厚度及折射率。苏春辉等人^[52]以 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ 和丙醇铝($\text{Al}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_3$)为原料, 由溶胶-凝胶法, 在远低于莫来石熔化温度的条件下, 制备了透明莫来石陶瓷薄膜。陈志雄等人以金属醇盐和无机盐为原料, 用溶胶-凝胶法合成了三元系固溶体钛酸镧($\text{Pb, La})\text{TiO}_3$ 材料^[56]。在金属表面加陶瓷薄膜可以提高金属的耐磨性和抗腐蚀性, Mark J. Filiaggi 等人^[62]通过金属醇盐 $[\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4]$ 水解法在 Ti-6Al-4V 合金表面上渡了一层 ZrO_2 薄膜, 结果表明这层薄膜的厚度为 100nm。将硅的醇盐进行溶胶-凝胶浸渍涂膜可以得到 SiO_2 薄膜^[63,66], 该方法烧结温度低, 得到的 SiO_2 薄膜纯度高。Keiichi Yoshida 等人通过此方法分别在银-钯-铜-金(Ag-Pd-Cu-Au)合金表面和钛铸件镀上了一层 SiO_2 薄膜, 结果表明: 渡膜后材料与水的接触角增大; 材料表面金属离子释放量降低; 材料的强度得到明显的提高。

第三章 直接合成法制备醇镁化合物

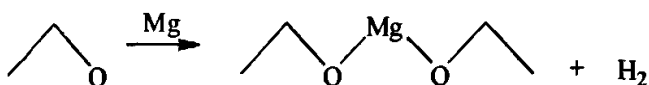
3.1 反应方程式

甲醇镁的制备方程式:



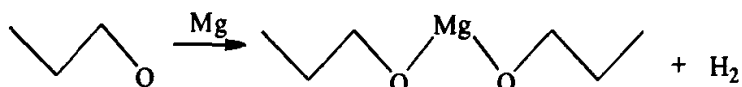
式3.1 甲醇与镁反应方程式

乙醇镁的制备方程式:



式3.2 乙醇与镁反应方程式

丙醇镁的制备方程式:



式3.3 丙醇与镁反应方程式

3.2 实验部分

3.2.1 实验目的

本实验以镁条为原料直接和甲醇、乙醇、丙醇进行反应,相应制得甲醇镁、乙醇镁、丙醇镁,分别探讨甲醇,乙醇,丙醇与镁直接进行反应的活性及可行性。

3.2.2 原料、试剂及催化剂

反应原料及试剂如表3.1所示:

表3.1 反应原料及试剂

名称	化学式	熔点, 沸点/°C	外观	产地来源	含量
镁带	Mg	MP 648.9	银白色固体	国药集团化学试剂有限公司	≥ 99.0%

甲醇	CH ₄ O	BP 64.5	无色液体	衢州巨化试剂有限公司	≥ 99.5%
乙醇	C ₂ H ₆ O	BP 78	无色液体	杭州长征化学试剂厂	≥ 99.7%
丙醇	C ₃ H ₈ O	BP 97	无色液体	上海化学试剂有限公司	≥ 99.7%
四氯化碳	CCl ₄	BP 76	无色液体	上海嘉辰化工有限公司	≥ 99.5%

3.2.3 反应仪器和设备

反应设备：JB90-D 强力电动搅拌，W201B 数显恒温油浴锅，循环水式多用真空泵 SHB-III

反应仪器：500ml 三口瓶，球形冷凝管，温度计等

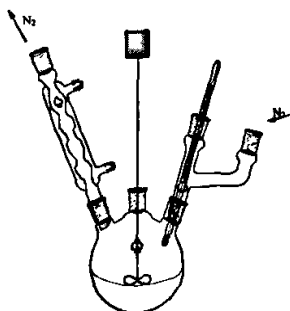


图3.1 反应装置图

3.2.4 实验步骤

3.2.4.1 甲醇镁的制备

(1)取50g镁带，剪成长0.5cm的镁条，用1%的稀盐酸溶液洗净表面氧化物，再用甲醇洗涤三至四次，后用乙醚洗涤三至四次，用真空将乙醚拉干后用氮气放空得洁净的镁条48.9g。

(2)取甲醇1500ml，置于2000ml三口瓶中。

(3)向三口瓶中加入处理好的镁条8.9g，加热回流。温度78℃时，反应剧烈进行，有大量气泡放出，镁条渐渐溶解。

(4)待镁条完全溶解后，再回流30min后蒸馏，得到1023g无水甲醇。

(5)将制得的1023g无水甲醇置于2000ml三口瓶中，加热回流。分8批加入40g已处理好的镁条，首先加入5g镁条，待完全反应后再加入5g，如此类推。

(6)开始时溶液为澄清，随着反应进行，甲醇镁越来越多出现白色沉淀，溶液为白色。待所有镁条完全反应后，将甲醇蒸出，最后再用真空将甲醇拉干。得白色固体，称重142g，收率99.1%

3.2.4.2 乙醇镁的制备

(1)按照3.2.4.1步骤(1)处理5g镁条。

(2)取乙醇10ml，1g镁条，数滴 CCl_4 置于500ml三口瓶中。加热回流，反应缓慢进行，搅拌5h后，镁条完全溶解，再加入90ml乙醇，回流1h后蒸馏，得无水乙醇。

(3)方案一：取200g无水乙醇和40g原甲酸三乙酯置于500ml三口瓶中，静置20h。加入2g镁条，加热搅拌回流5h，无明显反应。

方案二：取处理好的镁条2g在真空下 80°C 干燥30min，然后加入45ml无水乙醇和数滴 CCl_4 ，加热回流24h得白色固体，称重6.5g，收率为68%。

3.2.4.3 丙醇镁的制备

(1)如上所示处理5g镁条。

(2)取丙醇100ml，加入15g生石灰，加热回流5h后蒸馏。蒸馏后再加入10g碳酸钾脱除微量水分。

(3)方案一：取处理好的镁条1g在真空下 80°C 干燥30min，然后加入50ml无水丙醇和数滴 CCl_4 ，加热回流24h，不发生反应。

方案二：取50ml无水丙醇与12.6g原甲酸三甲酯置于100ml三口瓶中，搅拌20h。然后加入1g镁条，加热搅拌回流5h，不发生反应。

3.2.4.4 叔丁醇镁的制备

(1)如上所示处理5g镁条。

(2)取叔丁醇100ml，加入15g生石灰，加热回流5h后蒸馏。蒸馏后再加入10g碳酸钾脱除微量水分。

(3)方案一：将处理好的镁条1g在真空下 80°C 干燥30min，然后加入50ml无水叔丁醇和数滴 CCl_4 ，加热回流24h，不发生反应。

方案二：将50ml无水叔丁醇与15g原甲酸三甲酯置于100ml三口瓶中，搅拌20h。然后加入1g镁条，加热搅拌回流5h不发生反应。

3.3 实验结果与讨论

3.3.1 检测结果

3.3.1.1 红外测试结果

甲醇镁经 IR 检测, 结构正确。IR 谱图见附录 I : 2925.53, 2859.53, 2802.04(s, C-H str); 1086.68 (vs,C-O strr)(s, Mg-O); 535.54(vs,C-O strr)(s, Mg-O)。

乙醇镁经 IR 检测, 结构正确。IR 谱图见附录 II : 2928.38(C-H); 1091.99(VS C-O); 550-450(S Mg-O)。

3.3.1.2 TGA 测试结果

甲醇镁经 TGA (美国 Perkin-Elmer 公司热重分析仪, 升温速率: 20°C/min) 检测如图 3.2 所示, 甲醇镁从 50°C 开始分解, 到 700°C 分解完毕, 剩余 49.6%。

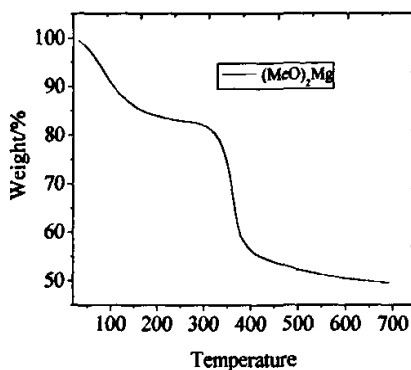


图 3.2 甲醇镁 TGA 图

3.3.2 不同类型醇与镁反应的反应活性规律

由以上3个实验可以非常明确的知道随着醇分子链的增长, 醇与镁直接反应的难度加大。甲醇极易与镁发生反应, 且非常剧烈; 但是乙醇镁的制备有一定的困难, 需要加催化剂并且反应时间较长需要24h, 收率也比甲醇镁低; 丙醇在常压下无法和镁直接反应, 需要在10atm, 130°C下反应几个小时^[72,73]; 比丙醇碳链更长的醇镁无法用直接合成法制备。

上述现象的主要原因为:

一、水、甲醇、乙醇、丙醇、叔丁醇的 pK_a 值分别为15.7、15.5、15.9、17、19.2^[71], 随着碳链的增长酸性减弱。不同类型的醇酸性大小次序为: 叔醇<仲醇<

伯醇。甲醇的酸性较强，乙醇的 pK_a 值与水接近，丙醇、叔丁醇酸性更弱，所以随碳链增长，它们越来越难以与镁直接反应。

二、金属醇盐的溶解度对反应的影响要比金属电负性以及醇的活泼性的影响还要重要，金属醇盐在溶剂中的溶解度越高反应越容易进行(具体说明见2.4.1)。甲醇镁在甲醇中的溶解度比较好，最大可以形成10%的溶液，所以甲醇镁的制备非常容易。但是乙醇、丙醇、叔丁醇在相应的醇里是以沉淀形式存在的，溶解度非常小，故而无法进行反应。

不同类型的醇与同一金属反应的速率为：伯醇>仲醇>叔醇。带支链的醇与镁直接反应几乎是不可能的，在很多文献中也证明了镁金属不能直接和带支链的醇进行反应(比如异丙醇，叔丁醇，异辛醇等)，这一点在本章的实验中也得到了证明。

3.3.3 不同催化剂对制备乙醇镁的影响

在醇与金属镁直接反应时，需要加入催化剂，促使反应的引发。催化剂主要分为以下三类：

(1)卤代烷或碘。

(2)金属汞或氯化汞。

(3)相应的醇所对应的原甲酸酯。原甲酸酯在醇体系中经过一段时间的回流和其中微量水发生反应，生成甲酸酯，进一步除去醇中的水分，促进反应进一步进行。

经实验证明，US3657361^[8]所使用的原甲酸三甲酯或三乙酯作为催化剂制备乙醇镁并不是十分可行的。在使用碘或四氯化碳作为催化剂时，Mg与四氯化碳或碘生成中间产物氯化物或碘化物然后再与醇反应，借此来引发反应，在一定程度上可以促进反应的进行。汞和碘对环境的危害性很大，并且容易残存于产品中不易除去，影响产品的质量。四氯化碳不仅可以起到催化的作用，并且易除去，因此，使用四氯化碳作为催化剂比较好。

3.4 本章小结

甲醇镁可以通过镁和干燥的甲醇直接进行反应制备。更高级的醇的醇镁($C \geq 2$ 的醇镁)，在一般条件下不能直接和醇反应进行合成，通常是要加入一定的催化

剂来加速反应。

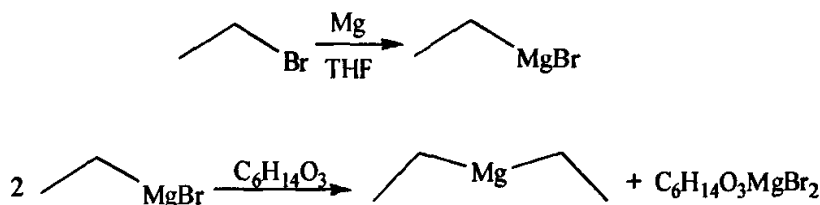
主要原因是：(1)甲醇、乙醇、丙醇、叔丁醇的酸性依次减弱，丙醇，叔丁醇的活泼性不够，无法和镁进行反应；(2)甲醇镁在甲醇中溶解度非常好，反应生成的甲醇镁随即溶解到甲醇中，促进反应的进一步进行。乙醇镁，丙醇镁，叔丁醇镁在相应的醇中溶解度非常小，故无法进行反应。

另外一个加速反应的方法就是尽可能的使反应在较高温度和压力的条件下进行，例如乙醇镁和丙醇镁的制备就是在 10atm，130℃下反应几个小时^[47]。在很多文献和本实验中证明镁金属不能直接和带支链的醇进行反应^[48](比如异丙醇，叔丁醇，异辛醇等)。加入催化剂不仅使成本增高并且容易形成不易除去的杂质，并且容易造成环境污染和操作困难；而高温高压又增加了设备的成本，因而用直接合成法合成除甲醇镁外的醇镁化合物对于工业化生产是有一定局限性的。

第四章 烷基镁法制备醇镁化合物

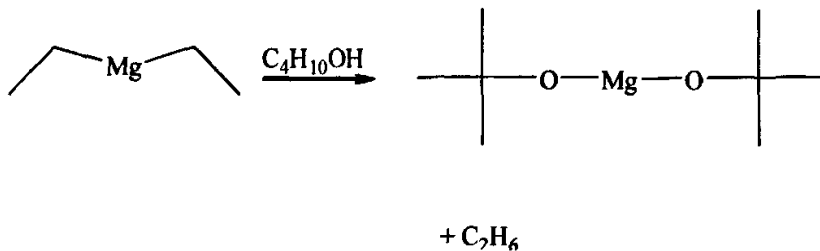
4.1 反应方程

烷基镁的制备:



式 4.1 乙基镁制备反应方程式

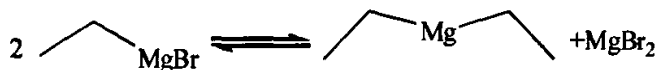
叔丁醇镁的制备:



式 4.2 乙基镁与叔丁醇反应方程式

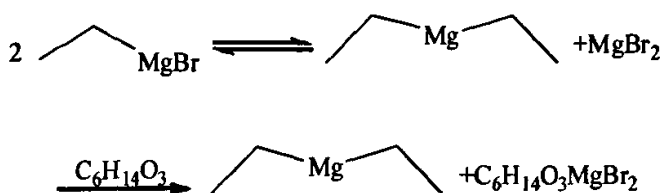
4.2 反应机理

格式试剂在四氢呋喃溶液中存在着下面的平衡:



式 4.3 格式试剂在四氢呋喃中平衡反应方程式

格式试剂实际上是卤化烷基镁与二烷基镁和卤化镁的平衡混合物,除此之外溶液中还存在卤化烷基镁的缔合物 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr})_n$,由于卤化烷基镁的浓度大于二烷基镁,所以通常都把这种混合物简写为 RMgX 。加入二甘醇二甲醚后,不仅破坏了卤化烷基镁的缔合,而且使上述平衡向右移动生成二乙基镁,如式 4.4 所示:



式 4.4 卤化烷基镁与二甘醇二甲醚反应方程式

4.3 实验部分

4.3.1 实验目的

本方法首先制备格式试剂，再用格式试剂制备烷基镁，然后将烷基镁与醇反应制备成醇镁。此法适宜于制备带支链醇的醇镁化合物。

4.3.2 原料、试剂及催化剂

表 4.1 反应原料及试剂

名称	化学式	熔点, 沸点/°C	外观	产地来源	含量
镁带	Mg	MP 648.9	银白色固体	国药集团化学试剂有限公司	≥ 99.0%
四氢呋喃	C ₄ H ₁₀ O	BP 64.5	无色液体	衢州巨化试剂有限公司	≥ 99.5%
溴乙烷	C ₂ H ₅ Br	BP 38.4	无色液体	国药集团化学试剂有限公司	≥ 98.0%
二甘醇二甲醚	C ₆ H ₁₄ O ₃	BP 159.8	无色液体	上海三爱思试剂有限公司	≥ 95.0%
叔丁醇	C ₄ H ₁₀ O	BP 82.5	无色液体	国药集团化学试剂有限公司	≥ 99.7%
4A分子筛	—	—	球状颗粒	上海化学试剂站分装厂	—

4.3.3 反应仪器和设备

反应设备：JB90-D 强力电动搅拌，W201B 数显恒温油浴锅，DLSB-3010 低温冷却液循环泵，循环水式多用真空泵 SHB-III。

反应仪器：加料漏斗，冷凝管，三口瓶，温度计等

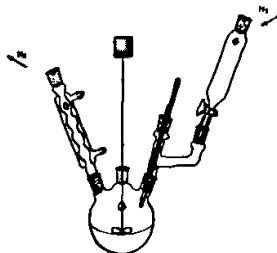


图 4.1 反应装置示意图

4.3.4 实验步骤

4.3.4.1 烷基镁的制备^[43]

(1)向 500ml 三口瓶中加入 386.7g 四氢呋喃，13.1g 钠，0.4g 二苯甲酮，通 N_2 加热搅拌回流，待溶液呈现蓝色时，将溶液蒸出，得到 342.8g 无水四氢呋喃，加入少量 4A 分子筛防止水分进入。

(2)向 500ml 三口瓶中加入 382.1g 二甘醇二甲醚、11.9g 钠、0.4g 二苯甲酮，通 N_2 加热搅拌回流，待溶液呈现蓝色时，将溶液蒸出，得到 299.9g 无水二甘醇二甲醚，加入少量 4A 分子筛防止水分进入。

(3)将处理好的镁片 6g 置于三口瓶中，加入 55.6g 无水四氢呋喃，加热回流。在平衡加料管中加入 29.9g 溴乙烷和 75g 无水四氢呋喃，混合均匀。反应开始后，慢慢加入 1-溴乙烷四氢呋喃溶液，保持反应物正常地沸腾与回流，直到镁条反应完全完全。

(4)将格氏试剂冷却，置于冰机中。用平衡加料管在 30min 内加入 19.6g 二甘醇二甲醚，温度为 0-10℃，搅拌 3h，然后通 N_2 用玻璃滤管过滤，即得到纯净的二乙基镁的四氢呋喃溶液。

4.3.4.2 叔丁醇镁的制备

按照 4.3.4.1 方法制备出二乙基镁的四氢呋喃溶液，再向里面滴加 10g 叔丁醇，滴加完毕后搅拌 2h，在 120℃ 下用真空把溶剂抽干，得白色固体 20.3g。

4.4 实验结果与讨论

4.4.1 检测结果

4.4.1.1 红外检测结果

叔丁醇镁经 IR 检测，结构正确。IR 谱图见附录Ⅲ：2927.49, 2811.75(s,C-H str); 1610.71, 1424.95(m,C-H def); 1082.91(vs,C-O str); 537.96 (s, Mg-O)。

4.4.1.2 TGA 检测结果

叔丁醇镁的 TGA 图如 5.1 所示。由图可知烷基镁法制备出的叔丁醇镁从 20℃ 开始分解，至 600℃ 分解完毕，剩余 39.2%。

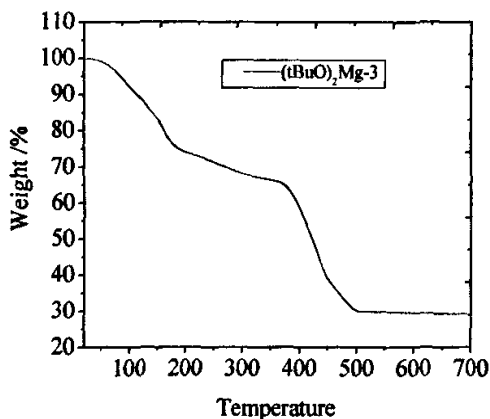


图 4.2 叔丁醇镁 TGA 图

4.4.2 烷基镁的制备

(1)对溶剂的要求。反应中所用的溶剂必须无水，反应所需要的四氢呋喃和二甘醇二甲醚必须先加入 4A 分子筛除水后，再以二苯甲酮为指示剂用钠除水，蒸得的溶剂再加入分子筛防止水分进入。对于叔丁醇和溴乙烷要经过碳酸钾干燥后取上层清液蒸馏除去水分。

(2)空气湿度对反应的影响。在实验操作整个过程中，对空气湿度的要求非常严格，最好在相对湿度 $\leq 20\%$ 下进行反应，因为无论是格式试剂还是烷基镁都极易吸水生成氢氧化镁，过滤的时候，氢氧化镁易阻塞漏斗，影响后续反应的进行。

(3)制备好的格式试剂置于冰机中，冷却后溶液变成白色凝胶状液体。加入二甘醇二甲醚后，溶液变成灰黑色，不再是凝胶状。继续滴加二甘醇二甲醚至 1 摩尔当量时，有灰白色沉淀生成。将悬浊液过滤后，取滤液继续置于冰机中，搅拌，半小时后继续有沉淀生成，再搅拌 2h，通 N_2 过滤即得到乙基镁的四氢呋喃溶液。

(4)过滤得到的不易吸湿性的沉淀不会对水、丙酮、醇和其他亲电子试剂敏感(而滤液却极易与它们发生反应),据此可以推测,沉淀中不含有 R_2Mg , 组成为 $MgBr_2 \cdot Me(OCH_2CH_2)_2OMe$, 滤液中的组成必定就是 $(Et)_2Mg$ 。

4.4.3 二甘醇二甲醚加入量对反应的影响

在相同的实验条件下,只改变二甘醇二甲醚的用量进行对比实验,考察二甘醇二甲醚的用量对反应的影响。二甘醇二甲醚的用量分别选取 9.3g、19.6、28.6、37.2g,当二甘醇二甲醚的加入量为 9.3g 时,无沉淀生成,加入量为 19.6g、28.6g、37.2g 时,滤渣 $MgBr_2 \cdot Me(OCH_2CH_2)_2OMe$ 的量分别为 31.2g、35.1g、35.4g。二甘醇二甲醚加入量对乙基镁收率的影响由图 4.3 所示:

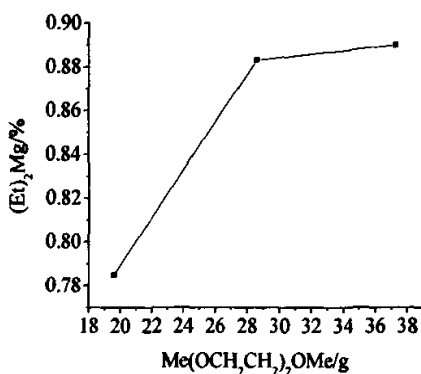


图 4.3 二甘醇二甲醚加入量对乙基镁收率的影响

因为该反应是可逆反应,适当提高二甘醇二甲醚的量可以是反应物浓度增加,而使反应平衡向右移动。但是过多的二甘醇二甲醚带到后一步的反应中,会导致后处理麻烦,并且造成溶剂浪费,因此 28.6g(1.5 摩尔当量)的二甘醇二甲醚量可以认为是一个比较好的反应剂量。

4.5 本章小结

用烷基镁来制备醇镁是目前用于制备含支链醇的醇镁化合物的主要方法。该方法的最大不足之处在于使用昂贵的烷基镁作为起始原料,为了解决这一问题,本文选用格式试剂制备烷基镁,再将烷基镁与叔丁醇反应,制备出叔丁醇镁。具体的操作是:向制备好的澄清的格式试剂中加入 1.5 摩尔当量的 $Me(OCH_2CH_2)_2OMe$, 在 $0-10^{\circ}C$ 下搅拌 3h, 在惰性气体中过滤,然后再用四氢呋喃洗涤,得

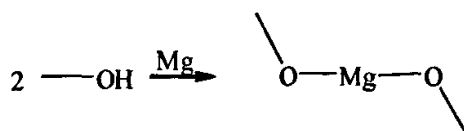
到乙基镁的四氢呋喃溶液，然后再向溶液中滴加等摩尔量的叔丁醇即可制备出叔丁醇镁。

实验的关键地方在于加入二甘醇二甲醚形成配合物的过程，其中二甘醇二甲醚的加入量越多，得到的烷基镁的收率越高。当加入 1.5 摩尔当量 $\text{Me}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OMe}$ ，所得到烷基镁的收率只有 88%，也就是说仍然有 12% 的格式试剂存在于溶液中，残留的格式试剂与后来加入的叔丁醇进行反应生成杂质，影响了产品的质量。在今后的工作中需要继续探讨烷基镁制备的方法，选择更加合适的配位剂，调节配位剂的用量。

第五章 醇解法/酯解法制备醇镁化合物

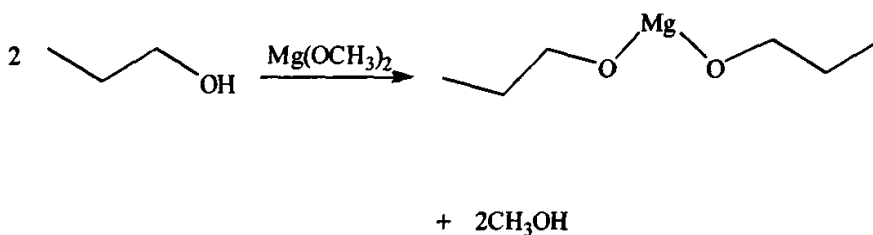
5.1 反应方程式

甲醇和镁反应生成甲醇镁：



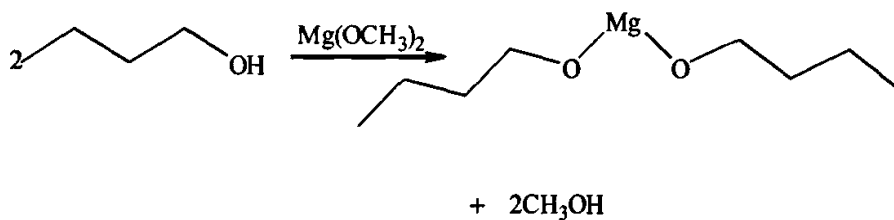
式5.1 甲醇与镁反应方程式

甲醇镁的甲醇溶液和正丙醇反应精馏生成正丙醇镁：



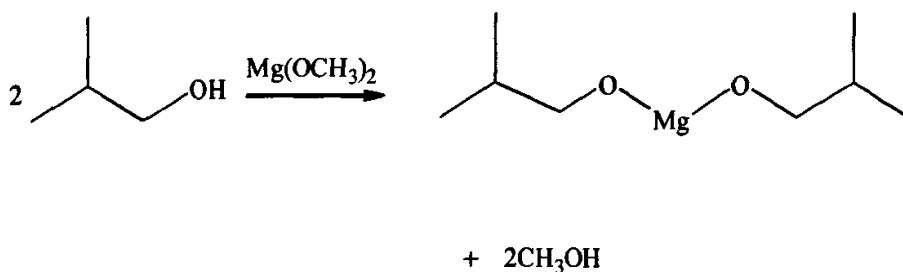
式5.2 甲醇镁与正丙醇反应方程式

甲醇镁的甲醇溶液和正丁醇反应精馏生成正丁醇镁：



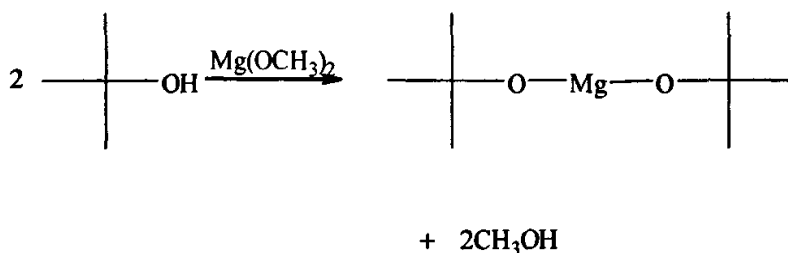
式5.3 甲醇镁与正丁醇反应方程式

甲醇镁的甲醇溶液和异丁醇反应精馏生成异丁醇镁：



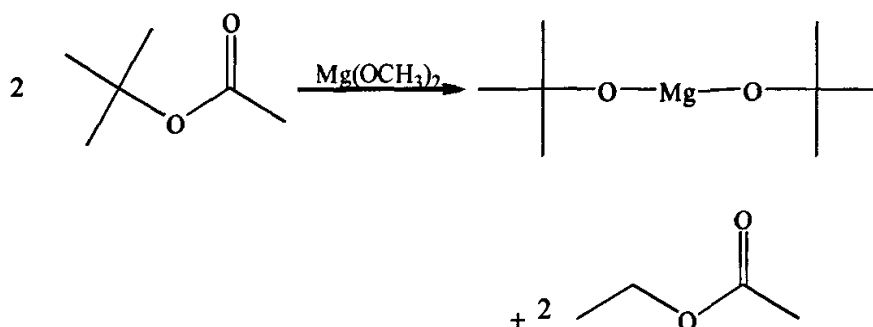
式5.4 甲醇镁与异丁醇反应方程式

甲醇镁的甲醇溶液和叔丁醇反应精馏生成叔丁醇镁：



式5.5 甲醇镁与叔丁醇反应方程式

甲醇镁的甲醇溶液和醋酸叔丁酯反应精馏生成叔丁醇镁：



式5.6 甲醇镁与醋酸叔丁酯反应方程式

5.2 反应机理

在醇解法制备醇镁化合物的过程中，溶液中的甲醇通过精馏柱蒸出去；同时，甲醇镁和更高级的醇发生醇交换反应，将甲醇置换出来并通过精馏柱蒸馏出去，直至所有甲醇全部被蒸馏出去，得到高级醇盐。醇解反应是一个双分子亲核取代过程，如图 5.1 所示：

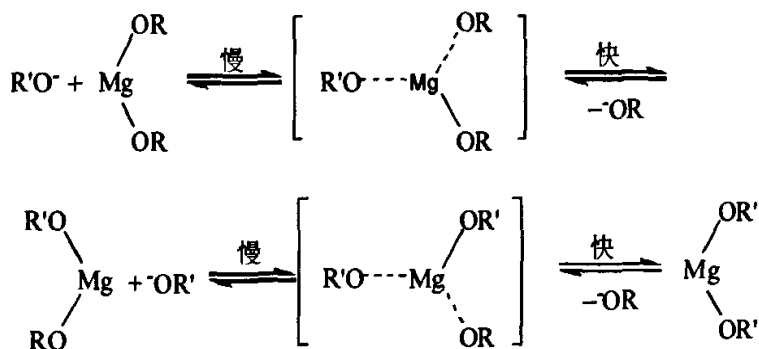


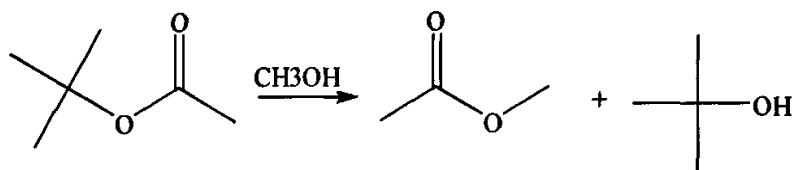
图 5.1 醇解反应示意图

在醇镁在按 S_N2 机理进行醇解反应时, 亲核试剂对中心镁原子的攻击是在 $Mg-O$ 键的氧原子离去的反方向进行的, 只有这样, 进入的 $-OR'$ 和离去的 $-OR$ 才相距最远, 在达到过渡状态时, 各个原子和基团之间的排斥作用才能最低, 使过渡状态相对较为稳定而有利于反应的完成。影响双分子亲核取代反应的因素主要有烷基的位阻效应、试剂的亲核性和离去基团的离去倾向。

在醇解反应中, 影响反应速率以及最后收率的主要因素是烷基的位阻效应。

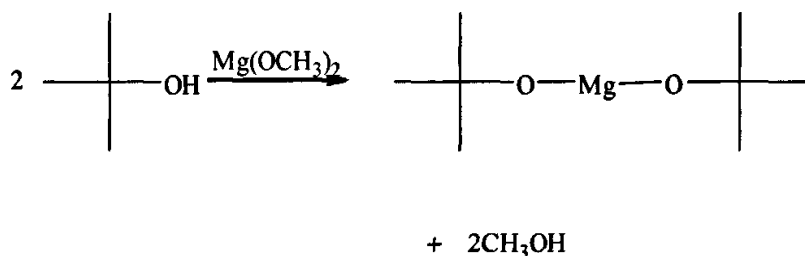
在酯解法制备叔丁醇镁的实验中, 共有三个反应进行。

醋酸叔丁酯与甲醇发生酯解反应:



式 5.7 醋酸叔丁酯与甲醇反应方程式

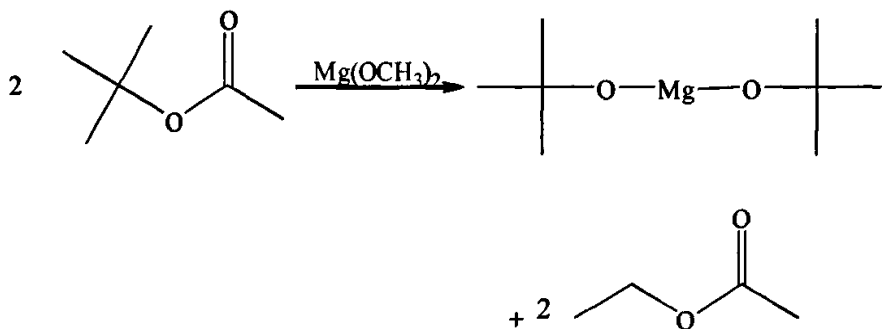
生成的叔丁醇与甲醇镁反应:



式 5.8 叔丁醇与甲醇镁反应方程式

生成的甲醇又会继续和醋酸叔丁酯发生反应。

醋酸叔丁酯与甲醇镁反应:



式 5.9 醋酸叔丁酯与甲醇镁反应方程式

这三个反应同时进行, 将甲醇置换出去, 可以得到转化率比较高的叔丁醇镁。

5.3 实验部分

5.3.1 实验目的

本实验以甲醇镁的甲醇溶液与正丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇、醋酸叔丁酯进行反应精馏，合成制得相应的正丙醇镁、正丁醇镁、异丁醇镁和叔丁醇镁，揭示了醇解法制备不同醇镁的规律以及空间位阻效应对醇解反应的影响，并通过考察醇解法制备叔丁醇镁时利用甲苯共沸和加料比对实验的影响，寻找最佳工艺条件。

鉴于醇解法在制备叔丁醇时的局限性，本章创造性地应用醋酸叔丁酯与甲醇镁甲醇溶液进行反应，合成高纯度的叔丁醇镁。

5.3.2 原料及试剂

反应原料及试剂如表 5.1 所示：

表 5.1 反应原料及试剂

名称	化学式	熔点, 沸点/℃	外观	产地来源	含量
镁带	Mg	MP 648.9	银白色固体	国药集团化学试剂有限公司	≥ 99.0%
甲醇	CH ₄ O	BP 64.5	无色液体	衢州巨化试剂有限公司	≥ 99.5%
正丙醇	C ₃ H ₈ O	BP 97.2	无色液体	浙江双林化工试剂厂	≥ 99.7%
正丁醇	C ₄ H ₁₀ O	BP 117.7	无色液体	浙江双林化工试剂厂	≥ 99.0%
异丁醇	C ₄ H ₁₀ O	BP 107.9	无色液体	上海五联化工厂	≥ 99.9%
叔丁醇	C ₄ H ₁₀ O	BP 82.5	无色液体	国药集团化学试剂有限公司	≥ 99.7%
醋酸叔丁酯	C ₆ H ₁₂ O ₂	BP 98	无色液体	常州夏青化工有限公司	≥ 99.5%

甲苯	C_7H_8	BP 110.6	无色液体	杭州化学试剂有限公司	$\geq 99.5\%$
----	----------	----------	------	------------	---------------

5.3.3 反应仪器和设备

反应设备：JB90-D 强力电动搅拌，
W201B 数显恒温油浴锅，
循环水式多用真空泵 SHB-III

反应仪器：直径 10cm、高 80cm 填料塔
精馏柱，5221 式分馏头
加料漏斗，三口瓶等

5.3.4 实验步骤

5.3.4.1 甲醇镁甲醇溶液的制备

将经镁片处理过的 736.5g 无水甲醇置于 2000ml 三口瓶中，加热回流。为防止剧烈反应，分 3 批加入 18g 已处理好的镁条，首先加入 6g 镁条，待完全反应后再加入 5g，如此类推。待所有镁片溶解后，得到澄清的甲醇镁的甲醇溶液，称重 742.5g，浓度为 8.7%。

改变甲醇和镁的投料比，可得到不同浓度的甲醇镁甲醇溶液。经实验证明所能制得的澄清的甲醇镁甲醇溶液最大浓度为 10%。

5.3.4.2 醇解法制备正丙醇镁

(1)取 729g 无水正丙醇置于 2000ml 四口瓶中， N_2 保护下加热至沸腾，全回流半小时，使精馏塔得到充分润湿。

(2)以 15ml/min 的滴加速率加入 133g8.7%的甲醇镁甲醇溶液。一开始加入甲醇镁甲醇溶液时，立即出现白色沉淀，滴加完毕后釜温为 $82^{\circ}C$ ，塔顶馏出温度为 $65^{\circ}C$ ，此时设回流比为 1。

(3)随着甲醇的逐渐蒸出和釜温的逐渐升高，塔顶馏出温度逐渐升高，从 $65^{\circ}C$ 慢慢升至 $97^{\circ}C$ ，此时塔顶馏出液不含有甲醇，全部为丙醇。同时随着塔顶温度的

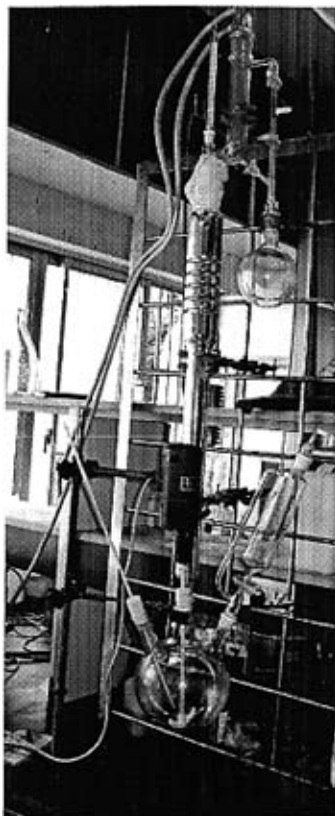


图 5.2 实验装置图

逐渐升高将回流比调为 5，最后调为 20。当塔顶温度稳定在 97℃1h 以上后，停止蒸馏，反应时间大约需要 10h。

(4)将蒸馏后的悬浊液置于旋转蒸发器中用真空减压抽干溶剂，温度为 120℃，时间需要 3h，得到 18.6g 白色粉末状固体。

5.3.4.3 醇解法制备正丁醇镁

(1)取 978g 无水正丁醇置于 2000ml 四口瓶中，N₂ 保护下加热至 95℃，以 15ml/min 的滴加速率加入 271g8.7%的甲醇镁甲醇溶液。一开始加入甲醇镁甲醇溶液时，立即出现白色沉淀。滴加完毕后釜温为 95℃，塔顶馏出温度为 65℃，此时设回流比为 1。

(2)随着甲醇的逐渐蒸出和釜温的逐渐升高，塔顶馏出温度逐渐升高，逐渐从 65℃慢慢升至 117℃，此时塔顶馏出液不含有甲醇，全部为正丁醇。同时随着塔顶温度的逐渐升高将回流比调为 5，最后调为 20。当塔顶温度稳定在 117℃较长一段时间后(约 1h)，停止蒸馏，反应时间大约需要 10h。

(3)将蒸馏后的悬浊液置于旋转蒸发器中用真空减压抽干溶剂，温度为 120℃，时间需要 3h，得到 43.5g 白色粉末状固体。

5.3.4.4 醇解法制备异丁醇镁

(1)取 688g 无水异丁醇置于 2000ml 四口瓶中，N₂ 保护下加热至 95℃，以 15ml/min 的滴加速率加入 116g8.7%的甲醇镁甲醇溶液。一开始加入甲醇镁甲醇溶液时，立即出现白色沉淀。滴加完毕后釜温为 95℃，塔顶馏出温度为 65℃，此时设回流比为 1。

(2)随着甲醇的逐渐蒸出和釜温的逐渐升高，塔顶馏出温度逐渐升高，逐渐从 65℃慢慢升至 108℃，此时塔顶馏出液不含有甲醇，全部为正丁醇。同时随着塔顶温度的逐渐升高将回流比调为 5，最后调为 20。当塔顶温度稳定在 108℃较长一段时间后(约 1h)，停止蒸馏，反应时间大约需要 14h。

(3)将蒸馏后的悬浊液置于旋转蒸发器中用真空减压抽干溶剂，温度为 120℃，时间需要 3h，得到 17.6g 白色粉末状固体。

5.3.4.5 醇解法制备叔丁醇镁

(1)取 1400g 无水叔丁醇置于 2000ml 四口瓶中，N₂ 保护下加热至沸腾，全回流半小时，使精馏塔得到充分润湿。

(2)以 15ml/min 的滴加速率加入 160g5.75%的甲醇镁甲醇溶液。一开始加入甲醇镁甲醇溶液时,立即出现白色沉淀。滴加完毕后釜温为 79℃,塔顶馏出温度为 71℃,设回流比为 20。

(3)随着甲醇的逐渐蒸出和釜温的逐渐升高,塔顶馏出温度逐渐升高,逐渐从 71℃慢慢升至 82℃,此时塔顶馏出液不含有甲醇,全部为叔丁醇。回流比一直为 20。当塔顶温度稳定在 82℃较长一段时间后(约 1h),停止蒸馏,反应时间大约需要 24h。

(4)将蒸馏后的悬浊液置于旋转蒸发器中用真空减压抽干溶剂,温度为 120℃,时间需要 3h,得到 12.3g 白色粉末状固体。

5.3.4.6 酯解法制备叔丁醇镁

(1)取 535g 无水醋酸叔丁酯置于 1000ml 四口瓶中, N₂ 气保护下加热至 90℃。

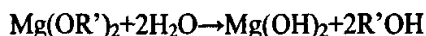
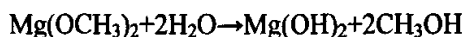
(2)以 15ml/min 的滴加速率加入 83g11.4%的甲醇镁甲醇溶液。一开始加入甲醇镁甲醇溶液时,立即出现白色沉淀。滴加完毕后釜温为 71℃,塔顶馏出温度为 54℃,设回流比为 1。

(3)开始时塔顶馏出液成分为醋酸甲酯,塔顶温度在 4h 内一直维持在 54-58℃。随着醋酸甲酯的逐渐蒸出和釜温的逐渐升高,塔顶馏出温度逐渐升高,逐渐从 54℃慢慢升至 82℃,此时塔顶馏出液不含有醋酸甲酯,为叔丁醇和醋酸叔丁酯的混合物。同时随着塔顶温度的逐渐升高将回流比调为 5,最后调为 20。当塔顶温度稳定在 82℃较长一段时间后(约 1h),停止蒸馏,反应时间大约需要 8h。

(4)将蒸馏后的悬浊液置于旋转蒸发器中用真空减压抽干溶剂,温度为 120℃,时间需要 3h,得到 19g 白色粉末状固体。

5.3.5 气相检测方法

因为通过醇解法或酯解法制备得到的醇镁的杂质主要是甲醇镁和残存高级醇或酯,取少量得到的固体溶于水中,将发生下列反应:



式 5.10 醇镁水解反应方程式

所以将所得溶液过滤后即得到叔丁醇,甲醇的水溶液,再通过气相检测水溶液中叔丁醇和甲醇的比例即可得到叔丁醇镁和甲醇镁的比例,进而可以得到所制

备醇镁的转化率。

检测中仪器条件如下所示：

仪器类型：气相色谱 仪器型号：上海天美 GC7890 II

柱类型：SE-54 柱规格：15×0.25×0.33

载气类型：N₂ 柱温：恒温 80℃

检测器：FID，温度：220℃ 进样器：不分流，温度 200℃

积分方法：面积归一法

5.4 实验结果与讨论

5.4.1 检测结果

5.4.1.1 气相检测结果

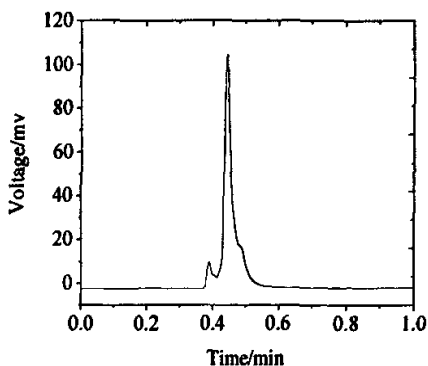


图 5.3 正丙醇镁气相谱图

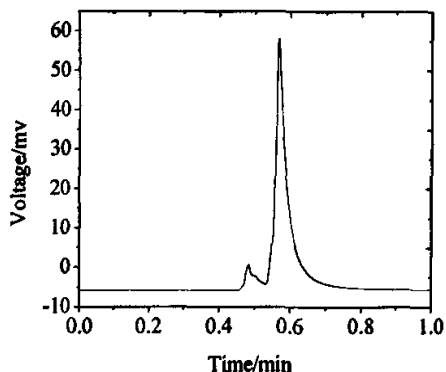


图 5.4 正丁醇镁气相谱图

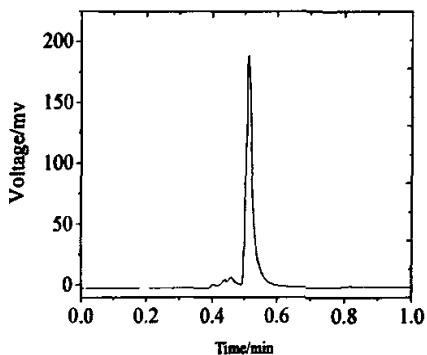


图 5.5 异丁醇镁气相谱图

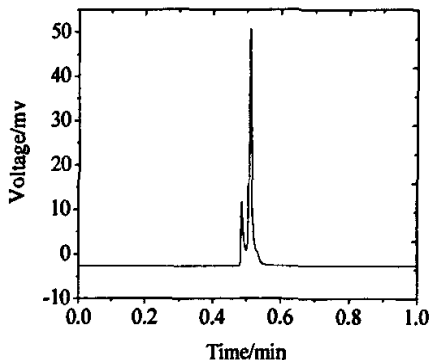


图 5.6 醇解法制备叔丁醇镁气相谱图

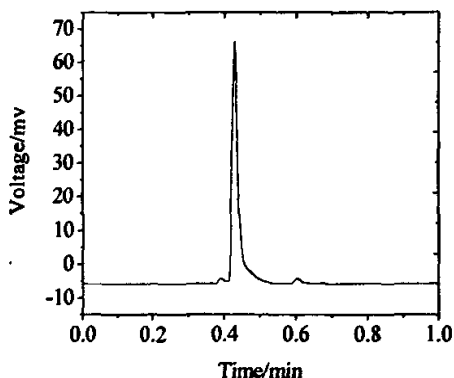


图 5.7 酯解法制备叔丁醇镁气相色谱图

- (1) 正丙醇镁的气相色谱图如图 5.3 所示, 由图可知, 制备出正丙醇镁的纯度为 92.8 %。
- (2) 正丁醇镁的气相色谱图如图 5.4 所示, 由图可知, 制备出正丁醇镁的纯度为 93 %。
- (3) 异丁醇镁的气相色谱图如图 5.5 所示, 由图可知, 制备出异丁醇镁的纯度为 92.2 %。
- (4) 醇解法制备的叔丁醇镁气相色谱图如图 5.6 所示, 由图可知, 制备出叔丁醇镁的纯度为 80%。
- (5) 酯解法制备的叔丁醇镁气相色谱图如图 5.7 所示, 由图可知, 制备出叔丁醇镁的纯度为 95.6%。

5.4.1.2 红外检测结果

具体检测方法见 3.3.5.1

- (1) 正丙醇镁的红外谱图见附录 IV : 2932.58, 2871.26(s, C-H str); 1622.48, 1426.36(m, C-H def); 1089.14(vs, C-O str); 585-450 (s, Mg-O)。
- (2) 正丁醇镁的红外谱图见附录 V : 2961.55, 2873.41, 2794.39(s, C-H str); 1633.43, 1422.18, 1311.16(m, C-H def); 1090.51(vs, C-O str); 558-450 (s, Mg-O)。
- (3) 异丁醇镁的红外谱图见附录 VI : 2960.63(s, C-H str); 1633.13, 1426.65 (m, C-H def); 1091.75(vs, C-O str); 582-450 (s, Mg-O)。
- (4) 醇解法制备叔丁醇镁红外谱图见附录 VII : 2924.22 (s, C-H str); 1570.33, 1429.50(m, C-H def); 1087.81(vs, C-O str); 540-445 (s, Mg-O)。
- (5) 酯解法制备叔丁醇镁红外谱图见附录 VIII : 2923.60, 2854.18, 2800.18 (s, C-H

str); 1630.95, 1449.80(m,C-H def); 1089.11(vs,C-O str); 534.57 (s, Mg-O)。

5.4.1.3 TGA 检测结果

具体检测方法见 3.3.5.2

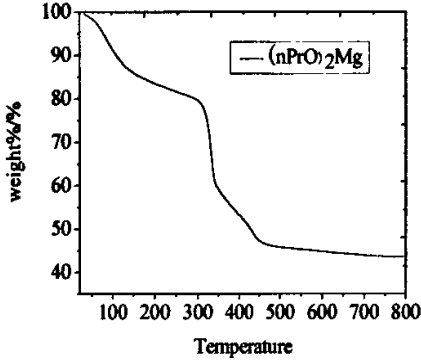


图 5.8 正丙醇镁 TGA 谱图

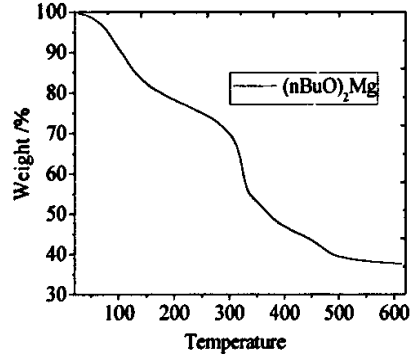


图 5.9 正丁醇镁 TGA 谱图

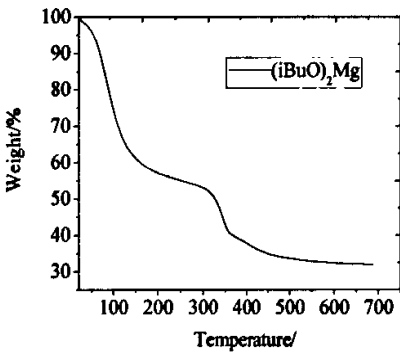


图 5.10 异丁醇镁 TGA 谱图

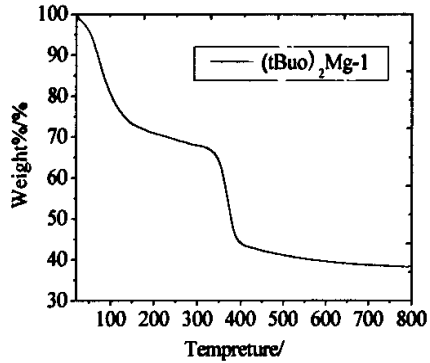


图 5.11 醇解法制备叔丁醇镁 TGA 谱图

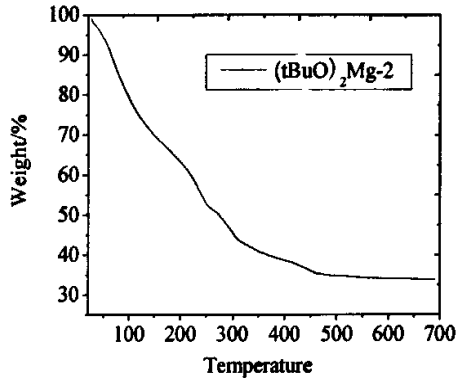


图 5.12 酯解法制备叔丁醇镁 TGA 谱图

- (1)正丙醇镁的 TGA 谱图如图 5.8 所示。由图可知，正丙醇镁从 50℃开始分解，到 795℃分解完毕，剩余 43.5%。
- (2)正丁醇镁的 TGA 谱图如图 5.9 所示。由图可知，正丁醇镁从 50℃开始分解，到 615℃分解完毕，剩余 37.7%。
- (3)异丁醇镁的 TGA 谱图如图 5.10 所示。由图可知，异丁醇镁从 50℃开始分解，到 650℃分解完毕，剩余 31.9%。
- (4)醇解法制备叔丁醇镁的 TGA 谱图如图 5.11 所示。由图可知，叔丁醇镁从 50℃开始分解，到 760℃分解完毕，剩余 38.2%。
- (5)酯解法制备叔丁醇镁的 TGA 谱图如图 5.12 所示。由图可知，叔丁醇镁从 50℃开始分解，到 700℃分解完毕，剩余 33.7%。

5.4.2 对回流比的调节

回流比对精馏操作的影响非常重要，所以在反应过程中要十分注意对回流比的调节。

一般制备正丙醇镁、正丁醇镁、异丁醇镁时，因为它们的沸点比较高，与甲醇比较容易分离，所以在精馏开始塔顶温度为 65℃时，回流比可调为 1，这样可以将甲醇快速蒸馏出来，缩短反应时间，提高反应转化率。待塔顶温度升为 70℃后，将回流比调为 5，平衡一段时间后，塔顶温度又降为 65℃；随着反应的进行，塔顶温度继续升高，待升至 75℃后，将回流比调为 20，直至塔顶温度升至高级醇的沸点，反应结束。

在用醇解法制备叔丁醇镁时，因为叔丁醇与甲醇的沸点相差不大，在精馏开始时塔顶温度即为 71℃，所以回流比调为 20，以便将叔丁醇与甲醇分离开来。

在用酯解法制备叔丁醇镁时，醋酸叔丁酯与甲醇反应生成醋酸甲酯。在精馏开始时塔顶温度为 57℃，将回流比调为 1，目的还是将醋酸甲酯快速蒸馏出来，缩短反应时间。待塔顶温度升至 65℃时，将回流比调为 5；随着反应进行，塔顶温度继续升高，待升至 75℃后将回流比调为 20 至反应结束。

5.4.3 烷基对醇解法制备醇镁化合物的影响

按照上面所述实验方法，不同醇与甲醇镁甲醇溶液制得相应的醇镁化合物的纯度如表 5.2 所示：

表 5.2 醇解法制备各种醇镁化合物的转化率

制备的相应醇镁化合物	甲醇镁甲醇溶液的浓度	甲醇镁甲醇溶液的质量/g	相应醇的量/g	相应醇镁的量/g	相应醇镁的纯度(GC)	反应时间/h
正丙醇镁	8.7%	133	729	18.6	92.8%	10
正丁醇镁	8.7%	271	978	43.5	93%	10
异丁醇镁	8.7%	116	688	17.6	92.2%	14
叔丁醇镁	5.75%	160	1400	12.3	80%	24

由上图可知：正丙醇镁、正丁醇镁和异丁醇镁用醇解法来制备时，所使用的甲醇镁甲醇溶液的浓度最高，高级醇的量相应比较小，所得醇镁的纯度也比较高，都在 90% 以上；而叔丁醇镁用醇解法来制备时，高级醇与甲醇镁甲醇溶液之间的投料比最大，而所得醇镁的纯度比较低，仅为 80%。究其主要原因有三：

一：在醇交换法制备醇镁化合物的过程中，任何所制备醇镁的碱性都比甲醇镁强，只要有任何一点甲醇存在，制备出来的醇镁会与甲醇反应生成甲醇镁，所以在反应过程中要通过精馏的方法将甲醇精馏出去，促进反应向右进行。叔丁醇的沸点与其他醇相比较低，在反应精馏的过程中，它加热至沸腾才能将加入的甲醇蒸馏出去，同时叔丁醇与甲醇共沸被一同蒸走，所以在精馏过程中，其他高沸点醇在应用此方法时，在精馏开始时塔顶温度都是 65℃，全部都是甲醇；而在制备叔丁醇镁时，精馏开始时塔顶温度即为 71℃，馏出液为叔丁醇与甲醇的混合液。为使精馏有比较好的效果，只能增大回流比，这样就增加了反应时间，使甲醇不能较快的蒸馏出去，因而反应转化率比较低。

二：如前面反应机理中所说，醇解法制备醇镁化合物是一个双分子亲核取代反应，在这个反应中烷基的位阻效应对反应速率的影响是十分重要的，以叔丁醇镁的制备为例说明这个问题：

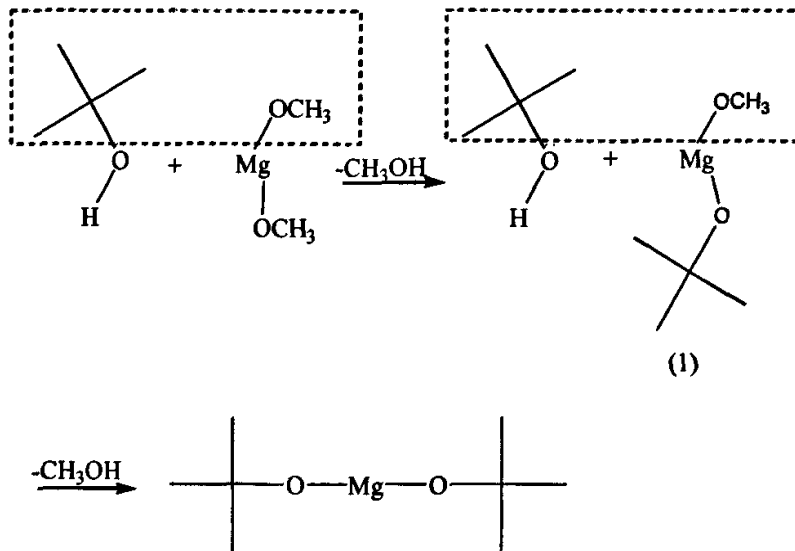


图 5.13 双分子亲核取代反应示意图

由上图可知，物质(1)要进一步醇解才能得到纯净的叔丁醇镁，而它带有一个非常大的叔丁基，当叔丁醇向其进攻时，必然遇到非常大的阻碍作用，防止混合醇盐进一步醇解。

三：据相关文献表明^[25]，类似于物质(1)这样的混合醇盐具有非常好的稳定性，非常难以进一步醇解，所以无论任何醇镁通过醇交换的方法来制备都不能得到百分之百纯净的醇镁化合物。

5.4.4 使用甲苯共沸对精馏以及反应的影响

在醇解法制备醇盐时，反应在惰性溶剂苯中进行，由于苯能与反应释放出来的甲醇形成恒沸物，甲醇可以在较低的温度下蒸馏出去，促使反应向右移动，转化率得到提高。因此在反应精馏法制备醇镁化合物时，将相应的醇与甲苯混合后再滴加甲醇镁的甲醇溶液，可提高醇解反应的转化率。以叔丁醇为例通过加入甲苯以提高转化率的实验结果如表 5.3 所示：

表 5.3 甲苯加入量对产品纯度的影响

叔丁醇与甲 苯的摩尔比	叔丁醇的量 /g	甲苯的量/g	甲醇镁甲醇 溶液浓度	甲醇镁甲醇 溶液的量/g	叔丁醇镁纯 度(GC)
5: 1	1480	370	6%	260	80.5%
4: 1	1425	446	6%	262	81.2%

3: 1	1350	551	6%	263	87%
2: 1	1185	743	6%	260	88%

加入甲苯不仅可以提高叔丁醇镁的纯度，而且可以有效降低叔丁醇的用量，减小叔丁醇与甲醇镁甲醇溶液之间的投料比，仍以叔丁醇镁为例，实验结果如表 5.4 所示：

表 5.4 加入甲苯共沸对投料比的影响

叔丁醇的 量/g	甲苯的量/g	甲醇镁甲醇溶 液的浓度	甲醇镁甲醇溶 液的质量/g	叔丁醇镁 纯度(GC)	叔丁醇镁质量 /g
1185	743	6%	260	88%	20.6
1180	744	6%	312	86.4%	27.6
1182	750	6%	426	78%	30.8
1180	748	6%	530	74%	39.6
1400	0	5.75%	160	80%	12.3

由表 5.4 可知，若想得到纯度为 80% 的叔丁醇镁，需要 1400g 叔丁醇，叔丁醇与甲醇镁甲醇溶液的投料比非常大，并且产量只有 12.3g；而加入甲苯之后，得到 30.8g 纯度为 78% 的叔丁醇镁仅需要 1182g 叔丁醇和 750g 甲苯。

尽管加入甲苯可以提高叔丁醇镁的纯度和产量，但是通过醇交换法制备出的叔丁醇镁纯度还是不高，并且溶剂消耗量很大。

5.4.5 甲醇镁甲醇溶液浓度与投料比对醇解法制备叔丁醇镁的影响

将 655g 叔丁醇与 20g 甲醇镁粉末进行反应精馏，热搅拌 4h 后，塔顶温度一直为 82℃，无反应发生，说明甲醇镁的聚集状态对反应具有非常重要的影响。使用甲醇镁粉末时，由于甲醇镁分子间互相缔合，颗粒比较大，在叔丁醇中无法进行烷氧基的交换反应。

因为醇解法制备醇镁化合物的反应是一个可逆反应，醇的大量过量可以促进反应平衡向右移动，最终得到纯度比较高的醇镁化合物。以叔丁醇镁的制备为例研究不同投料比对反应的影响如表 5.5 所示：

表 5.5 不同投料比对反应的影响

叔丁醇的量/g	甲醇镁甲醇溶液	甲醇镁甲醇溶液	叔丁醇镁质量/g	叔丁醇镁纯度
	浓度	的量/g		
1435	6%	561	37.6	38%
1324	5.8%	304	25.8	56.6%
1488	6%	262	19.2	69%
1376	6%	186	13.3	76%
1400	5.75%	160	12.3	80%

由表 5.5 可看出, 甲醇镁甲醇溶液浓度轻微变化对叔丁醇镁纯度的影响不大, 它仅影响产品的量, 可以使加入的甲醇镁甲醇溶液的量减少的同时使产量不减少太多或者稍微提高产量。而叔丁醇与甲醇镁甲醇溶液之间的投料比对得到的叔丁醇镁纯度的影响非常大。叔丁醇加入量越多, 甲醇镁甲醇溶液加入量越少, 得到的叔丁醇镁的纯度越高; 反言之, 叔丁醇加入量越少, 甲醇镁甲醇溶液加入量越多, 得到的叔丁醇镁的纯度越低, 这与叔丁醇和反应中所需蒸馏出去的甲醇之间的比例有关。叔丁醇与反应中所需蒸馏出去的甲醇之间质量比对叔丁醇镁纯度的影响如图 5.14 所示:

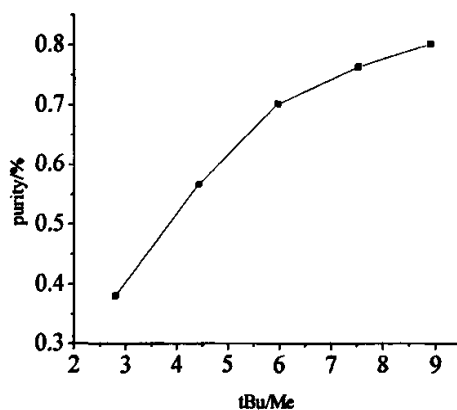


图 5.14 叔丁醇与反应蒸馏出甲醇质量比对叔丁醇镁纯度的影响

5.4.6 酯解法制备叔丁醇镁

由上面的分析可以发现, 用醇交换法制备叔丁醇镁存在很多弊端, 首先是得到的叔丁醇镁的纯度不够高, 然后是制备过程中需要很多溶剂而产量却很低, 生产的成本非常高。根据 R.H.Baker 应用醋酸叔丁酯与异丙醇铝制备叔丁醇铝^[27]

以及 R.C.Mehrotra 应用醋酸酯制备钛醇盐和锆醇盐^[28]方法, 应用醋酸叔丁酯与甲醇镁以及甲醇镁的甲醇溶液制备叔丁醇镁, 此方法取得了非常明显效果, 制备出的叔丁醇镁纯度高达 95.6%, 纯度完全达到国外先进水平。

5.4.6.1 甲醇镁甲醇溶液浓度以及投料比对反应以及产品纯度的影响

表 5.6 甲醇镁甲醇溶液浓度与投料比对反应的影响

醋酸叔丁酯的量 /g	甲醇镁甲醇溶液 浓度	甲醇镁甲醇溶液 的量/g	叔丁醇镁的量/g	叔丁醇镁纯度
535	10%	83	19	95%
1448	14.1%	409	100.7	94.5%
1466	16.5%	295	83.7	95.6%
1368	18.9%	300	97.6	91.3%

甲醇镁在甲醇中最大的浓度为 10%, 因而上述加入的甲醇镁的甲醇溶液都是悬浊液。由表 5.6 可以看出, 只要醋酸叔丁酯与反应中需要置换出来的甲醇之间的摩尔比大于一, 得到的叔丁醇镁的纯度都是比较好的。而甲醇镁甲醇溶液的浓度不能过大, 在 17% 以下为宜。

5.4.6.2 甲醇镁粉末与醋酸叔丁酯反应

将 278g 醋酸叔丁酯与 21.5g 甲醇镁粉末进行反应精馏, 得到 26.7g 叔丁醇镁, 气相测得纯度为 65%。将制备出的甲醇镁粉末通过球磨机磨至纳米级后 40g 与 1743g 醋酸叔丁酯进行反应精馏, 得到 42.3g 含量为 52% 的叔丁醇镁。

由此可以看出, 醋酸叔丁酯与甲醇镁粉末之间是可以发生反应的, 但是反应活性没有与甲醇镁甲醇溶液好。在通过球磨机磨至纳米级后, 可能由于在磨制过程中甲醇镁发生了分解, 生成氧化镁或氢氧化镁, 或者是改变了颗粒的堆积状态, 甲醇镁的反应活性降低了, 得到的叔丁醇镁质量非常差。

5.4.6.3 醋酸叔丁酯与叔丁醇的混合液制备叔丁醇镁

在应用醋酸叔丁酯制备叔丁醇镁的过程中, 醋酸叔丁酯与甲醇发生反应生成醋酸甲酯和叔丁醇, 造成了溶剂的浪费, 为了降低成本将醋酸叔丁酯和叔丁醇的混合液与甲醇镁的甲醇溶液进行反应, 所得结果如表 5.7 所示:

表 5.7 醋酸叔丁酯与叔丁醇的混合液与甲醇镁的甲醇溶液反应结果

醋酸叔丁酯 的量/g	叔丁醇的量 /g	甲醇镁甲醇 溶液的浓度	甲醇镁甲醇 溶液的量/g	叔丁醇镁的 量/g	叔丁醇镁的 纯度
826.1	861.5	14.6%	453	116.1	90.6%
1109	703	23.8%	468	186.2	88.9%

由表 5.7 可知，醋酸叔丁酯与叔丁醇的混合液与甲醇镁甲醇溶液进行反应，因为加大了甲醇镁甲醇溶液的浓度和质量，所得叔丁醇镁的纯度略有降低，应用此方法的产量却较单纯用叔丁醇要高的多，成本降低了很多。但是为了得到高纯度的叔丁醇镁，可以将得到的产品再与醋酸叔丁酯进行回流，使剩余的甲醇镁继续反应，提高叔丁醇镁的纯度，所得结果如表 5.8 所示：

表 5.8 醋酸叔丁酯与叔丁醇镁回流反应结果

醋酸叔丁酯的量 /g	回流前叔丁醇镁 纯度(GC)	回流前叔丁醇镁 的量/g	回流后叔丁醇镁 纯度	回流后叔丁醇镁 的量/g
1157	90.6%	116.1	92.6%	118.4
1512	88.9%	186.2	91.7%	192.5

由表 5.8 可知，经过醋酸叔丁酯回流后，叔丁醇镁的纯度得到了提高，而回流后的醋酸叔丁酯又可重复利用，因而节省了很多溶剂。

5.5 本章小结

本章主要内容是应用醇镁化合物中烷氧基被新的烷氧基取代，生成新的醇镁，此方法适用于由低级醇镁制备高级醇镁，反应过程比较简单，并且不引入任何杂质，因此具有非常广泛的用途。

醇镁化合物烷氧基交换的反应机理是一个双分子亲核取代反应，它受烷基位阻效应的影响，因此正丙醇、正丁醇、异丁醇等伯醇用该方法制备收率比较高，其转化率分别为 92.8%、93%、92.2%，而叔丁醇用此方法来制备只能得到一种甲醇和叔丁醇的混合醇盐，转化率最大只有 80%。

影响醇镁化合物烷氧基交换反应转化率的另外一个因素是高级醇沸点的高低。正丙醇、正丁醇、异丁醇等伯醇沸点都比较高，在精馏过程中，非常容易就

可以与甲醇分离开来，回流比可以调的比较小，甲醇可以快速蒸馏出来，反应的转化率比较高，反应时间比较短。而叔丁醇与甲醇的沸点相差不大，并且二者可以共沸，所以在精馏过程中回流比较大，甲醇分离速度比较慢，反应的转化率比较低，反应时间比较长。

在醇解法制备叔丁醇镁的过程中，叔丁醇与加入的甲醇镁甲醇溶液的比例对反应具有非常重要的影响。实验证明，叔丁醇与加入的甲醇镁甲醇溶液的比例越大，反应转化率越高，得到的叔丁醇镁的纯度越高，但是反应需要的溶剂越多，叔丁醇镁的产量越低。

为了使甲醇可以快速分离出来，加入甲苯使之与甲醇共沸，促进甲醇蒸馏出来，从而使反应平衡向右移动，提高反应的转化率。实验证明叔丁醇与甲苯摩尔比为 2: 1 时所得到的叔丁醇镁的纯度最高，为 88%。

醇解法无论怎样改进都是无法得到高纯度高质量的叔丁醇镁，为此本文首次采用醋酸叔丁酯代替叔丁醇进行烷氧基交换反应。

醋酸叔丁酯与甲醇镁粉末反应，转化率为 70%，而将甲醇镁经球磨机磨至纳米级后再与醋酸叔丁酯反应，转化率只有 55%。这可能是因为在磨制过程中甲醇镁发生了分解，生成氧化镁或氢氧化镁，或者是改变了颗粒的堆积状态，甲醇镁的反应活性降低，得到的叔丁醇镁质量非常差。

将醋酸叔丁酯与甲醇镁甲醇溶液反应，得到叔丁醇镁纯度最高为 95.6%，完全达到国外先进水平。这是因为醋酸叔丁酯不仅与甲醇镁进行烷氧基交换反应，还与甲醇发生酯交换反应生成低沸点的醋酸甲酯和叔丁醇，而生成的叔丁醇与甲醇又可发生烷氧基交换反应，这三个反应同时发生，大大提高了反应的转化率和产品的纯度，并且生产能力也得到了大大的提高。

因为醋酸叔丁酯与甲醇镁甲醇溶液反应过程中，醋酸叔丁酯与甲醇反应消耗掉很多，为了节省溶剂，用醋酸叔丁酯和叔丁醇的混合液与甲醇镁甲醇溶液进行反应，也取得了不错的效果。若所得产品纯度不够高，则可将其再与醋酸叔丁酯进行回流，这样可以继续进行烷氧基交换反应，产品纯度得到进一步提高。

结论与创新点

结论

本文通过直接合成法、烷基镁法、醇解法/酯解法综合研究了各种醇镁化合物的基本合成方法,这几种方法与其他方法相比,具有原料简单易得、反应条件温和、工艺路线收率稳定、成本低的优点。本文研究了反应过程中的关键因素,并对各步反应条件进行了研究,确定了较优的工艺合成路线和反应设备,为工业化生产提供了重要的基础数据,具体总结如下:

一、直接合成方法

醇具有微弱的酸性,可以和一些活泼金属直接反应生成醇盐。在本实验中,甲醇与镁的反应非常容易,但反应过于激烈,镁片要分批加入;而乙醇与镁的反应即使加入催化剂也很难进行反应,并且得到的产品纯度不是很高;至于丙醇,加入催化剂在常压无法与镁反应,其主要原因是乙醇镁和丙醇镁在相应的醇中溶解度非常小,并且乙醇和丙醇的酸性也比甲醇小。

所以直接合成法仅适用于甲醇镁的制备,至于乙醇镁、丙醇镁只有在高温高压有催化剂的条件下才能通过直接反应合成出来。

二、烷基镁法

用烷基镁法制备醇镁化合物是目前制备含有支链醇的醇镁化合物的主要方法,主要是应用高反应活性的烷基镁与醇反应生成醇镁化合物。通常烷基镁的售价较高,本文以格式试剂与二甘醇二甲醚发生络合反应制备烷基镁,降低了制备成本。

将格式试剂制备成烷基镁是本实验的关键部分,配位剂的选择和用量是十分重要的,本文中加入 1.5mol 当量的二甘醇二甲醚,得到乙基镁的收率为 88%。

烷基镁法适用于含支链的仲醇、叔醇镁的制备,其操作比直接合成法步骤繁琐,并且对水分要求非常苛刻。

三、醇解法/酯解法

几乎所有的醇盐都可以进行烷氧基交换反应,本实验采用醇交换反应由低级醇盐制备高级醇盐,主要方法是将高级醇与甲醇镁甲醇溶液进行反应精馏,分离出甲醇,得到高级醇镁。用此方法可以制备出纯度比较好的正丙醇镁、正丁醇镁、

异丁醇镁，而叔丁醇镁的纯度仅为 80%，其主要原因是叔丁醇的空间位阻效应过大，使得烷氧基的取代反应无法进行完全，只能得到甲醇镁叔丁醇镁的混合醇盐。

向醇解法制备叔丁醇镁的反应体系中加入甲苯可以使其与甲醇形成共沸物，使甲醇快速分离出来，促进反应平衡向右移动，提高反应转化率，但是此方法的作用有限，得到叔丁醇镁的纯度为 88%，仍然无法从根本上提高产品的纯度和产量。

由于醇解法无法制备出高纯度的含有支链醇的醇镁化合物，本文采用醋酸叔丁酯代替叔丁醇进行酯交换反应，取得了良好的效果，得到叔丁醇镁的纯度达到 95.6%，产品纯度达到国外先进水平。为了节省成本，通过改变投料比和使用醋酸叔丁酯与叔丁醇混合液参加反应，此方案也取得了一定的效果。

综合利用这三个方法，基本可以制备所有的醇镁化合物。甲醇镁可以用直接合成法制备；长链的伯醇镁可以采用醇交换法制备；仲醇镁或叔醇镁可以采用酯交换或者烷基镁法制备。

创新点

用醇解法制备仲醇或叔醇镁化合物无法得到高纯度的醇镁，如制备叔丁醇镁时，无论是改变投料比还是加入甲苯共沸促进反应向右进行，只能得到甲醇镁叔丁醇镁的混合醇盐。本文采用醋酸叔丁酯与甲醇镁甲醇溶液反应精馏制备叔丁醇镁，并通过增大甲醇镁甲醇溶液的浓度、采用醋酸叔丁酯与叔丁醇混合液以节省成本，合成出的叔丁醇镁纯度高达 95.6%，产品纯度达到国外先进水平。

参考文献

- [1] 阎圣刚,周科衍.金属醇盐在制备陶瓷材料中的应用进展.稀有金属.[J].1994,4:301-304
- [2] 杨南如,余桂郁.溶胶-凝胶法简介(第一讲, 溶胶-凝胶法的基本原理与过程).[J].硅酸盐通报.1992,2:58-63
- [3] 罗伍文.溶胶凝胶法简介(第二讲, 用于溶胶-凝胶法的主要原料-金属醇盐).[J].硅酸盐通报.1993,2:17-23
- [4] 余桂郁,杨南如,溶胶-凝胶法简介(第三讲、溶胶-凝胶法工艺过程).[J].硅酸盐通报.1993,6:60-66
- [5] 周幸福,韩爱杰,褚道葆,顾家山. “阳极溶解法”制备金属醇盐及其影响因素.[J].安徽师范大学学报(自然科学版).2001,3:228-230
- [6] 杨剑.纳米材料综述.[J].材料导报.1997,11(2):6-9
- [7] 田明原,施尔畏,郭景坤,等.纳米陶瓷与纳米陶瓷粉末.[J].无机材料学报.1998,13(2):129-137
- [8] Arnold Lenz, Stammheim, Otto Bleh, Bergheim, Erich Termin. Preparation of magnesium alcoholates.[P].US 3657361, 1972
- [9] Wietelmann et al. Method of preparation magnesium alcoholates.[P].US 6544446, 2003
- [10] 董占能,赵兵,郭玉忠.金属醇盐的物化特性.[J].昆明理工大学学报.2000,25(2):58-61,67
- [11] Bradley, D.C. Mehrotra, R.C, Wardlaur. Metal alkoxides.[M].Academic Press, London, 1978
- [12] S.P. Mukherjee. Sol-gel processes in glass science and technology.[J].Journal of Non-Crystalline Solids. 1980, 42(1-3):477-488
- [13] H. Dishlich, P. Hinz, Paul. History and principles of the sol-gel process, and some new multicomponent oxide coatings.[J].Journal of Non-Crystalline Solids. 1982, 48(1):11-16

- [14]D.C.Bradley.Metal Alkoxides and Diakylamindes,in:Advances in inorganic chemistry and radio chemistry.[M].Vol.15.Academic Press,New York,1972
- [15]T.G.Tripp. Electrolytic manufacture of alkoxides.[P].US 3730857,1973
- [16]董占能,赵兵,郭玉忠.金属醇盐的合成.[J].云南化工.1997,3:45-49
- [17]E. Weissmann,H.Alsdorf,Kuhr,H.Grutzmacher.Curare alkaloids LVI.Synthesis of the racemic and optically active forms of 16 α -strychindole; chemical derivation of the absolute configuration of strychnine.[J].Helvetica Chimica Acta.1963, 46:1212-1231
- [18]J.H.Harwood. Organometallic alkoxides and aryl oxides.[J].Chemical and Process Engineering Incorporating Atomic World.1967,48(6):100-102
- [19] Mehrotra R C. Synthesis and Reaction of Metal Alkoxides.[J].Journal of Non-Crystalline Solids.1988.100(1-3):1-15
- [20]R.G.Jones,G.Karmas,G.A.Martin,Jr.H.Gilman. Organic Compounds of Uranium. II. Uranium(IV) Amides, Alkoxides and Mercaptides.[J]. Journal of the American Chemical Society. 1956,78(17):4285-4286
- [21]Tishchenko V.E., Wetschiaslaw E., Gabounia A.,Kisseleff, M. G., Pushin, N. N.,Marazoueff.N. Action of amalgamated aluminium on alcohols. Aluminium alkyloxides.[J].Zhurnal Russkago Fiziko-Khimicheskago Obshchestva(J. Russ. Phys.-Chem. Soc.).1899, 31:694-770.
- [22] Homer Adkins, Fred W. Cox. Relative Oxidation-Reduction Reactivities of Ketones and Aldehydes and Applications in Synthesis.[J].Journal of the American Chemical Society.1938.60:1151-1159
- [23]Dislich Helmut.Hinz Paul.and Kaufmann Reinhard. Preparation of transparent, vitreous, crystalline inorganic multiple component materials, especially in thin layers, at temperatures far below their melting points.[P].US 3759683,1973
- [24]董占能,赵兵,郭玉忠.金属醇盐合成.[J].云南化工.1997,3:45-49
- [25]Nataliya Ya.turova,Evgenia P.Turevskaya,Vadim G.Kessler,Maria I.Yanovskaya.The Chemistry of Metal Alkoxides.[M].Kluwer Academic Publishers,New York,2002
- [26]潘东辉.傅光辉.杜家峰.金属醇盐的合成及应用.[J].化学通报.1959,11:13-18
- [27]R.H.Baker.The Reaction of Esters with Aluminum Isopropoxide.[J].Journal of the

- American Chemical Society.1938,11(60):2673-2675
- [28]R.C.Mehrotra.The Reaction of the Alkoxides of Titanium,Zirconium and Hafnium with Esters. Journal of the American Chemical Society.[J].1954,4(76):2266-2267
- [29]Podall,E.Harold.Alkyl magnesium compounds.[P].US 2985692, 1961
- [30]Blitzer,M.Sidney,Pearson,H.Tillmon.Alkylmagnesium compounds.[P]:US 29596-25,1960
- [31]B.Bogdanovic,M.P.Schwickardi,Sikorsky.Dialkylmagnesium compounds from magnesium, hydrogen, and 1-alkenes.[J].Angewandte Chemie.1982,94(3):206-207
- [32]Boqdanovic, Borislav. Diorganomagnesium compounds.[P].US 4329301,1982
- [33]Wang Ping,Zhang Haifeng,Ding Bingzhe,Hu Zhuangqi.Direct hydrogenation of Mg in reaction ball milling.[J].Jinshu Xuebao.2000,36(10):1118-1120.
- [34]Knott,Wilfried,Klein,Klaus Dieter.New syntheses with magnesium hydride.Part 1.Hydromagnesiation of α -olefins to magnesium-dialkyls.[J].Chemical Sciences.1993, 48(7):914-918
- [35]K.D.Klein,W.Knott,G.Koerner.Preparation of dialkylmagnesiums from magnesium hydride and olefins.[P].US 5221499,1993
- [36]J.H.Zhang,C.C.K.Keh.Product subclass 2: magnesium hydride.[J].Science of Synthesis.2004,7:513-516
- [37]M.Matsuura,H.Sudoh,T.Ohnuma.Synthesis of MgH_2 and Mg_2NiH_4 by ball milling under the hydrogen gas and their hydrogen absorption characteristics. [J].Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials. 2004, 20:343-348
- [38]W.H.Glaze,C.M.Selman.The Preparation and Properties of Organomagnesium Compounds in Benzene Solvent.[J].Journal of Organometallic Chemistry.1966,5:477-480
- [39]E.Weiss. The crystal structure of diethylmagnesium.[J].Journal of Organometallic Chemistry.1965,4(2):101-108
- [40]J.F.Pelletier,A.Mortreux,X.Olonde,K.Bujadoux.Synthesis of new dialkylmagnesium compounds by living transfer ethylene oligo-and polymerization with lanthanocene catalyst.[J].Angewandte Chemie.1996,35(16):1854-1856

- [41] F. Ramirez, J. F. Marecek. Preparative Chemistry of Organic Magnesium Oxyanion Complexes; 5. Aroxide Complexes. [J]. Synthesis. 1979, 1: 71-74
- [42] J. Calabrese, M. A. Cushing, S. D. Ittel. Sterically hindered magnesium aryloxides. [J]. Inorganic Chemistry. 1988, 27(5): 867-870.
- [43] Y. Saheki, K. Sasada, N. Satoh, N. Kawaichi, K. Negoro. A Convenient preparation of pure Dialkylmagnesium from a Grignard Reagent. [J]. Chemistry Letters 1987, 12: 1199-2300
- [44] R. C. Mehrotra. Chemistry of alkoxide precursors. [J]. Journal of Non-Crystalline Solids. 1990, 121: 1-6
- [45] V. A. Shreider, E. P. Turevskaya, N. I. Kozlova, N. Ya. Turova. Direct electrochemical synthesis of metal alkoxides. [J]. Inorganica Chimica Acta. 1981, 53: 73-76
- [46] 罗亚民, 周歧发, 周黎明. 金属醇盐水解法制备超细铅钛酸铅微粉的研究. [J]. 西安工业学院学报. 1993, 13: 114-120
- [47] 张明, 严长浩, 李幼荣等. 含铝 PSBR 复合橡胶的制备及其力学性能. [J]. 高分子材料科学与工程. 2001, 17: 116-120
- [48] 冯晓苗, 朱广军. 金属醇盐水解和均匀沉淀耦合法制备 Sb_2O_3 纳米粒子. [J]. 化学世界. 2005, 3: 140-143
- [49] 段学臣, 张多默, 赵天从. 超细锑白的研究. [J]. 中国矿冶学院学报. 1990, 21: 485-491
- [50] 令弧文生, 刘振宇, 钟炳, 李永旺. 碱金属醇盐甲醇羰基化催化剂活性研究. [J]. 燃料化学学报. 2000, 28: 233-237
- [51] 吴云, 胡丽丽, 姜中宏. Nb_2O_5 薄膜的溶胶-凝胶法制备. [J]. 硅酸盐学报. 1997, 25: 269-273
- [52] 苏春辉, 端木床铎, 王艳, 隋智通. 金属醇盐水解法制备莫来石透明陶瓷薄膜的研究. [J]. 化学物理学报. 1997, 10: 73-77
- [53] 刑光建, 姚望, 陈光华, 李瀛, 阎红. 表面活性剂控制金属醇盐水解制备纳米 TiO_2 粉体. [J]. 北京工业大学学报. 2004, 30: 354-358
- [54] 陈运法, 谢裕生, 商玉明. 金属醇盐法制备堇青石($Mg_2Al_4Si_5O_{16}$)粉末. [J]. 硅酸盐通报. 1998, 2: 26-33
- [55] 王世敏, 赵建洪, 熊新明, 邝安祥. 用金属醇盐制备 KTN 溶胶凝胶的工艺研究. [J].

湖北大学学报.1995,17:248-252

[56]陈志雄,刘梅冬,周方桥,黄满珍. (Pb, La)TiO₃ 材料合成的溶胶-凝胶方法.[J].
硅酸盐学报.1991,19:274-279

[57]石刚,牟季美,蔡维理,张立德. 纳米 ZnO 颗粒在阳极 Al₂O₃ 模板中的强光致发光研究.[J].化学物理学报.2001,14:95-99

[58]胡永茂,项金钟,李茂琼,方静华,张学清,吴兴惠. 纳米 TiO₂ 的制备与表征.[J].中国陶瓷.2002,38:19-21

[59]朱传高,朱其永,陈永红,褚道葆. 金属醇盐配合物与纳米钛酸铅的制备.[J].火工品.2005,1:35-38

[60]陕绍云,贾庆明,王亚明. 溶胶-凝胶法制备负载型纳米催化剂.[J].化工时刊.2003.17:21-23

[61]叶明,王玉荣,顾明初. 碱金属醇盐和碱金属酚盐的合成及其在橡胶中的应用.[J].合成橡胶工业.2002.25:182-185

[62]Mark J. Filiaggi, Robert M. Pilliar, Raisa Yakubovich, and Galina Shapiro. Evaluating Sol-Gel Ceramic Thin Films for Metal Implant Applications.I. Processing and Structure of Zirconia Films on Ti-6Al-4V.[J].Journal of Biomedical Materials Research (Applied Biomaterials).1996.33:225 -238

[63]Keiichi Yoshida, Mika Tanagawa, Kohji Kamada, Ruriko Hatada, Koumei Baba, Takeshi Inoi, Mitsuru Atsuta. Silica coatings formed on noble dental casting alloy by the sol-gel dipping process.[J].John Wiley & Sons.1999,7:221-227

[64]Christelle Miola-Delaite, Thierry Hamaide, Roger Spitz. Anionic coordinated polymerization of ε-caprolactone with aluminium, zirconium and some rare earths alkoxides as initiators in the presence of alcohols.[J].Macromolecular chemistry and physics.1999, 200: 1771-1778

[65]Erwan Colomb, Christian Novat, Thierry Hamaide. Heterogeneous catalytic ring opening polymerization of 2,2-dimethyltrimethylene carbonate with metal alkoxides as initiators in protic conditions.[J].Macromolecular chemistry and physics.1999,200: 2525-2532

[66]K.Yoshida, K.Kamada, K.Sato, R.Hatada, K.Baba, M.Atsuta. Thin Sol-Gel-Derived Silica Coatings on Dental Pure.[J].Titanium Casting. John Wiley & Sons.1999,7:778-

784

[67]E.Martin,P.H.Dubois,R.Jerome.Preparation of Supported Yttrium Alkoxides as Catalysts for the Polymerization of Lactones and Oxirane.[J].Journal of Polymer Science: Part A:Polymer Chemistry.2003,41:569 - 578

[68]S.Moon,Y.Kimura.Melt polycondensation of L-lactic acid to poly(L-lactic acid)with Sn(II) catalysts combined with various metal alkoxides.[J].Polymer International.2003,52:299-303

[69]S.Carlotti,C.Billouard,E.Gautriaud,P.Desbois,A.Ddffieux.Activation Mechanisms of Trialkylaluminum in Alkali Metal Alkoxides or Tetraalkylammonium Salts/Propylene Oxide Controlled Anionic Polymerization.[J].Macromolecular symposia.2005,226:61-68

[70]Ronghsien Lin,Chihwei Lin,Ancheng Lee,Yihung Chen,Fushan Yen.Highly Crosslinked Nanocomposites of Aromatic Dicyanates/SiO₂ via the Sol-Gel Method.[J].Journal of Applied Polymer.2007,103:1356-1366

[71]胡宏纹.有机化学.高等教育出版社.

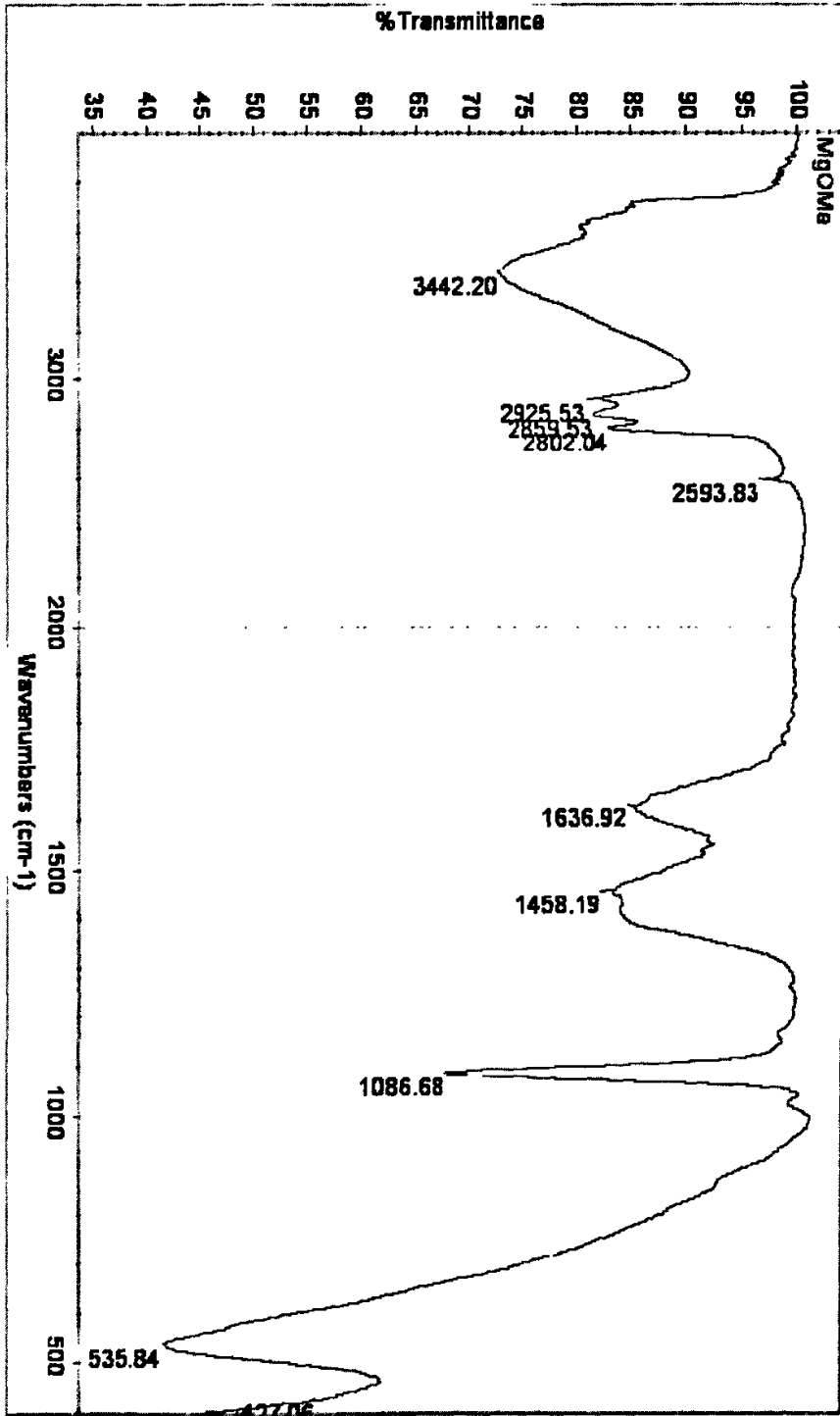
[72]H.Feichtinger,H.Noeske,H.W.Birmkraut.Aluminum and magnesium alkoxide.[P]DE 2261386,1974

[73]H.Thoms, M.Epple,H.Viebrock,A.Reller.Magnesium alcoholates as precursors for magnesia.[J].Journal of Materials Chemistry.1995,5(4):589-594

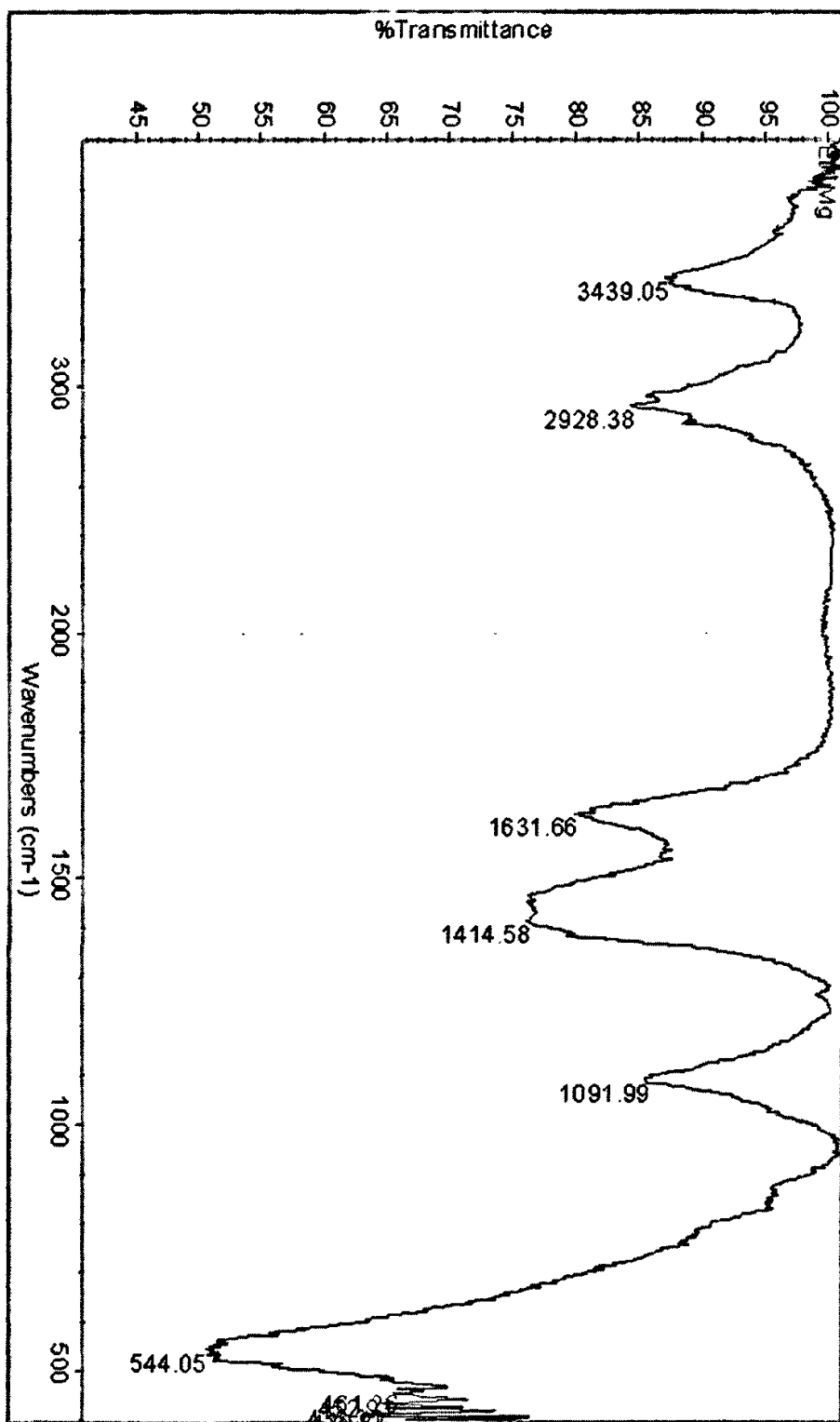
附录

- 附录 I 甲醇镁的 IR 谱图
- 附录 II 乙醇镁的 IR 谱图
- 附录 III 烷基镁法制备叔丁醇镁红外谱图
- 附录 IV 正丙醇镁的 IR 谱图
- 附录 V 正丁醇镁的 IR 谱图
- 附录 VI 异丁醇镁的 IR 谱图
- 附录 VII 醇解法制备叔丁醇镁的 IR 谱图
- 附录 VIII 酯解法制备叔丁醇镁的 IR 谱图

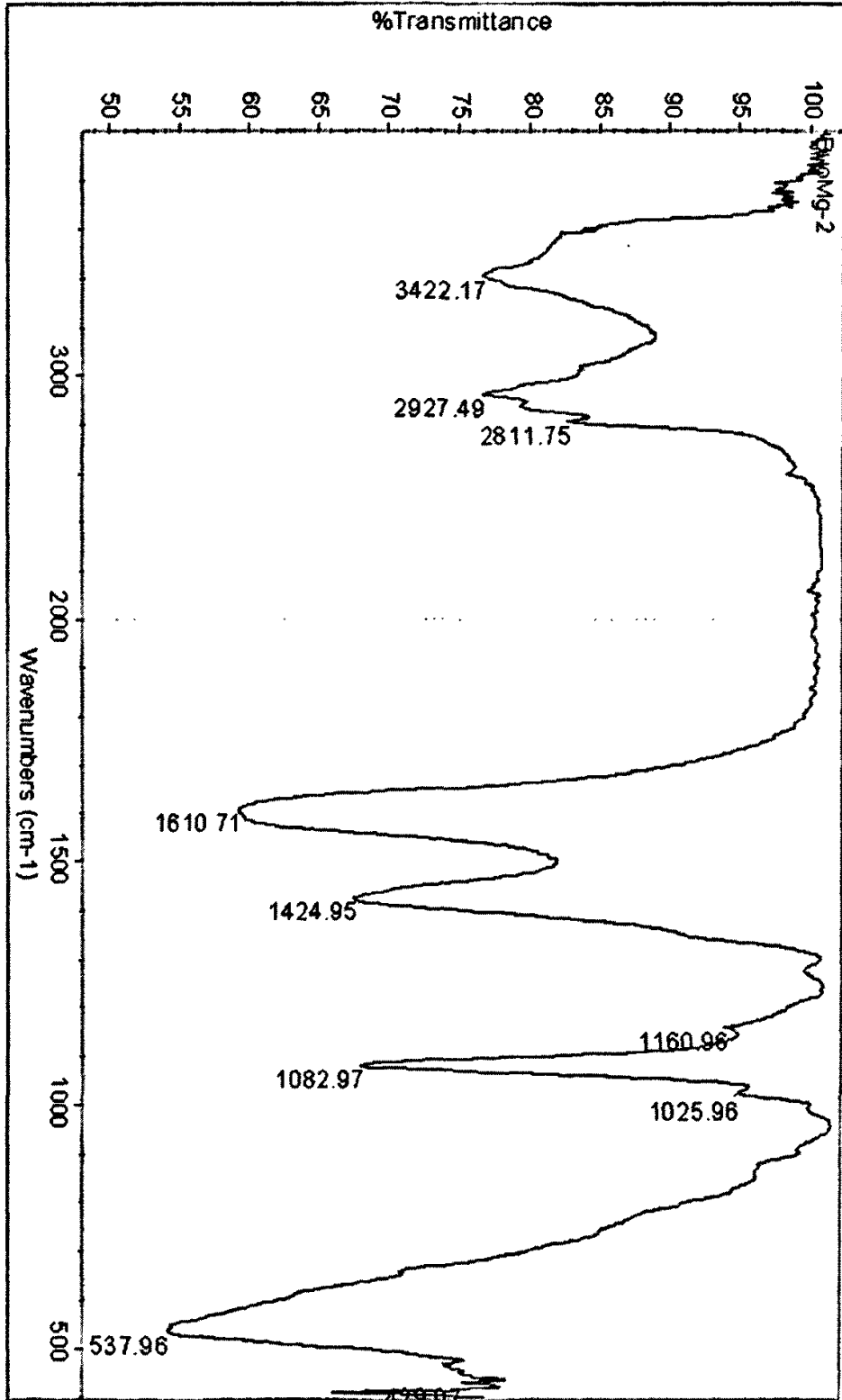
附录 I 甲醇镁的 IR 谱图



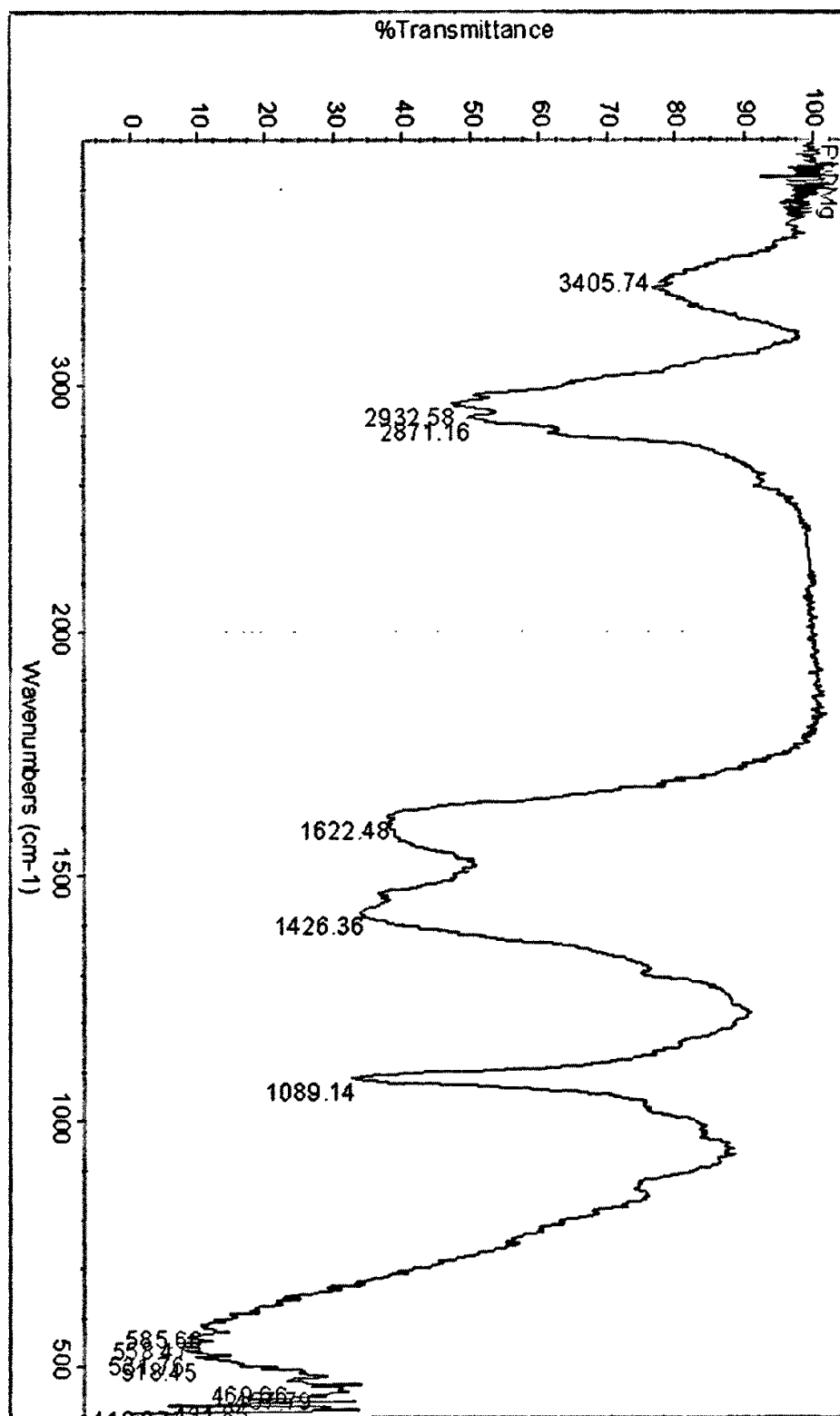
附录 II 乙醇镁的 IR 谱图



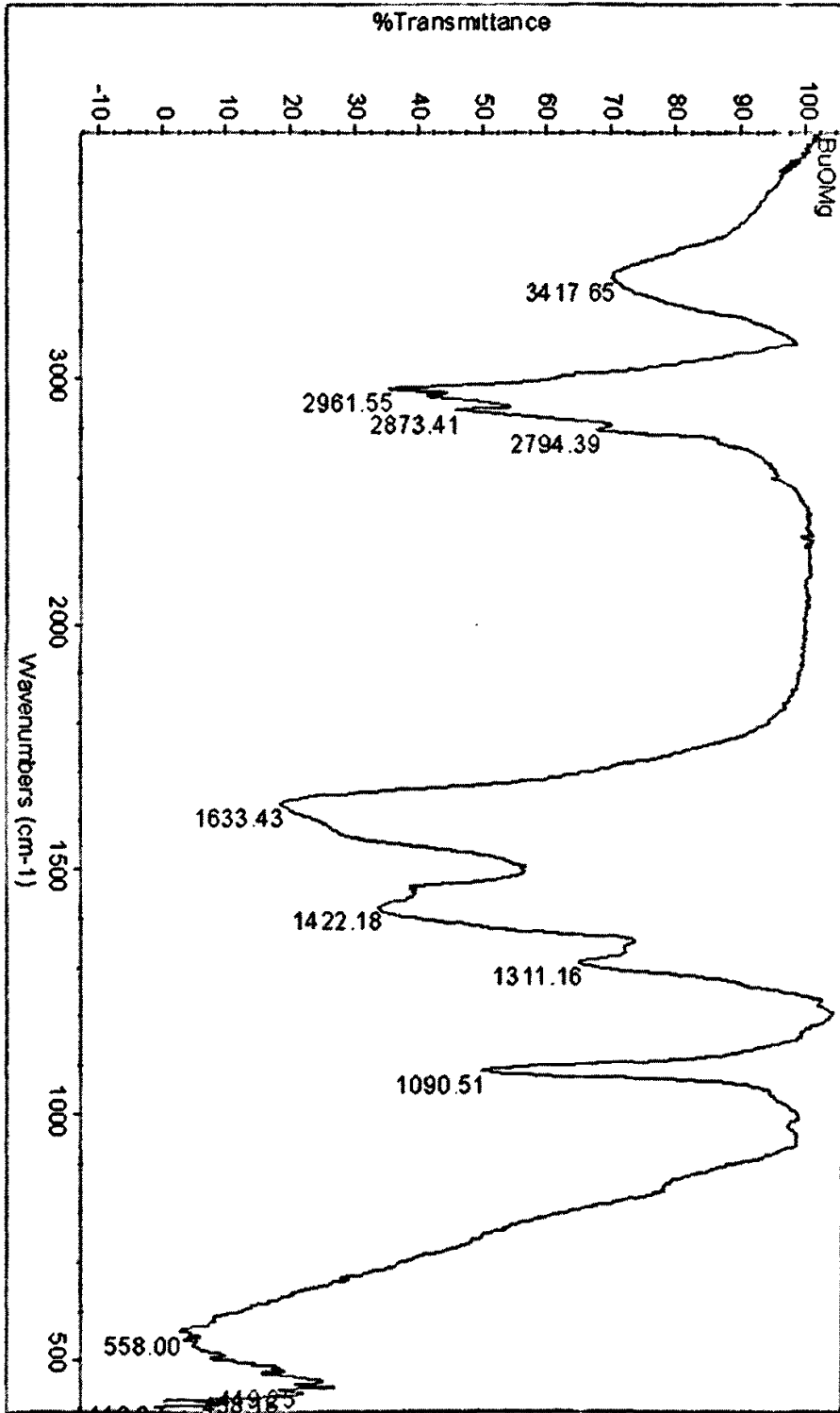
附录III 烷基镁法制备叔丁醇镁的 IR 谱图



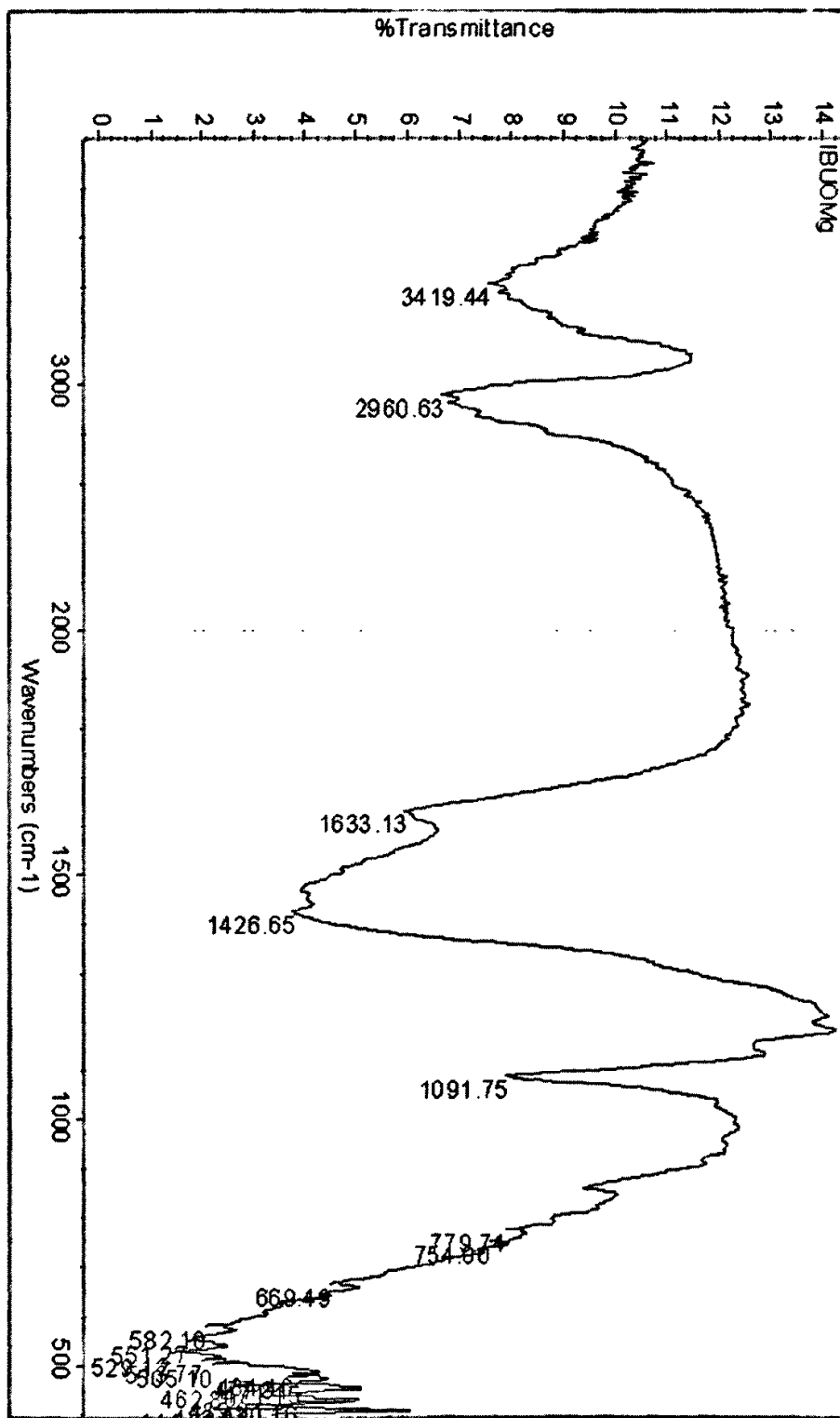
附录IV 正丙醇镁的 IR 谱图



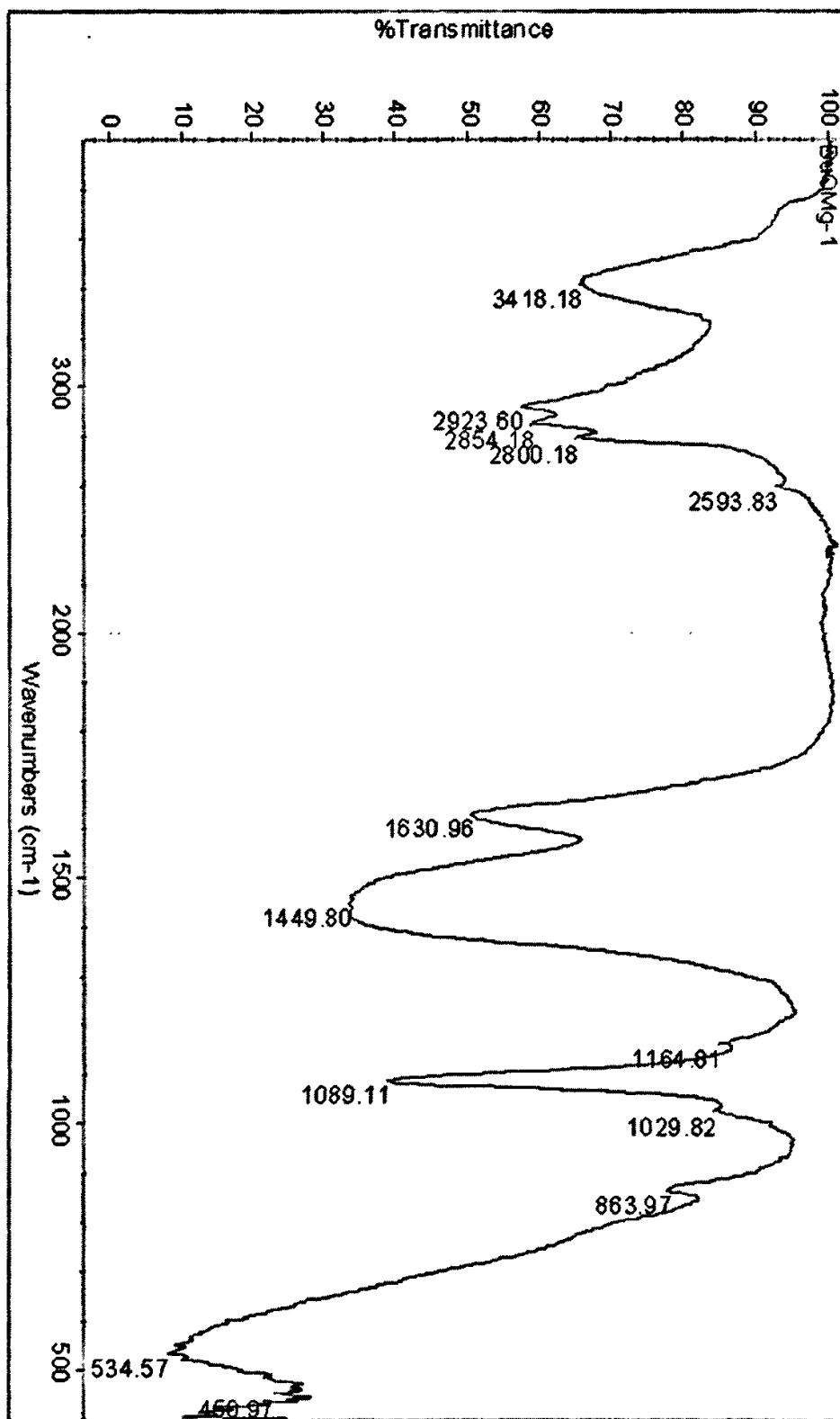
附录V 正丁醇镁的 IR 谱图



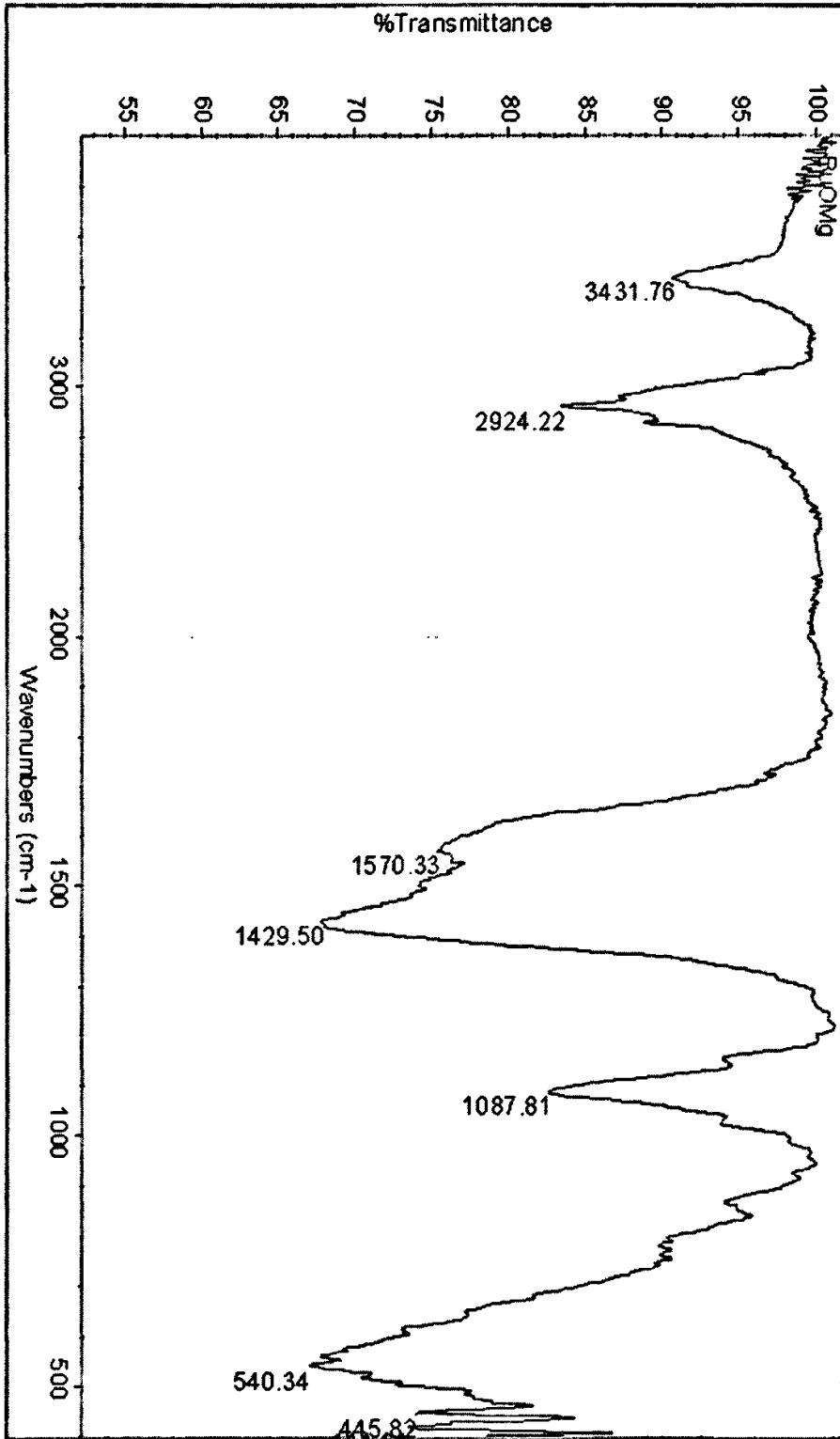
附录VI 异丁醇镁的 IR 谱图



附录VII 醇解法制备叔丁醇镁的 IR 谱图



附录Ⅷ 酯解法制备叔丁醇镁的 IR 谱图



致谢

在完成论文之际，我要向我的指导老师俞迪虎老师和李勇老师表示由衷的感谢，在两年的硕士研究生学习期间，俞老师和李老师给了我巨大的帮助。两位老师渊博的知识、清晰的思路、严谨的治学态度、勤勉的工作作风和平易近人的人品给我留下了深刻的印象，使我受益匪浅。他们对我的教诲、关怀和帮助将使我终生难忘！

本论文能够顺利完成，还得到了实验室其它同事和同学的无私帮助，俞群力、曾鸳、黄明辉、俞忠良、王权、方青龙、陈换新、陈菊士等给了我理论与实践上的指导。

同级的臧茹、王周芳、霍甲等也都给了我实验上的帮助，对此，一并表示由衷的感谢！。

戎欠欠

2007年5月