

烷 基 鋁 化 合 物

唐 士 培

1859 年, Hallwachs 在試驗室中製得了有機鋁化合物^[1], 一直到 1924 年 Grignard 才分離和鑑定出這些化合物^[2]. 後來 Grosse 等進行了一系列的有機鋁化合物的製備研究^[3], 至今仍是詳盡的文獻之一. 但總的看來, 在有機金屬化合物中, 有機鋁化合物過去是研究得很少的一個, 也沒有什麼應用.

近幾年來, 從事有機金屬化合物研究已卅餘年的德國化學家 K. Ziegler 及其共事者在有機鋁化合物方面進行了深刻的創造性的研究, 獲得極其輝煌的成就. 其中主要的一項成就是: 發現以有機鋁化合物為觸媒, 在常溫常壓下乙烯可以聚合為高分子量的聚乙烯, 而當時聚乙烯的唯一的工業生產方法是在高達 1200 壓力的條件下進行的. 聚乙烯是近年來發展極為迅速的一種塑料. 而且用這個新型聚合反應所得的聚乙烯和高壓法相比, 有着顯然不同的分子結構和物理機械性質. (支鏈少、結晶度高、融點高、熱穩定性高、比重大、機械强度高、質硬) 這一反應現已推廣及於 α -烯烴、乙烯衍生物和 2-甲基丁二烯的聚合, 獲得卓著成果. 反應的機理至今尚未徹底清楚. 因而有機鋁化合物從此在理論上和應用上引起世界各國化學家的莫大興趣和注意.

此外, Ziegler 還發現了有機鋁化合物的許多應用, 在後面還將提到. 可以不誇張地說, 這些學者在化學領域中辛勤地開拓了有機鋁化合物這一塊新園地, 並結出了豐碩的果實.

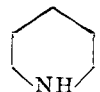
聚乙烯現在是生產規模以萬噸計的塑料, 用 Ziegler 法聚合所需有機鋁化合物的量大約為聚乙烯的 1/100, 因而有機鋁化合物成為第一個進行大規模生產的有機金屬化合物而提到日程上來了. 蘇聯 Ероров 最近著文^[4]稱: “低壓聚乙烯生產的發展中具有特殊意義的是, 如何獲得最有效的有機金屬觸媒及其適於大規模生產的合成方法”.

有機鋁化合物包括: 烷基鋁 (R_3Al)、烷基鹵化鋁 (R_2AlX , $RAI X_2$)、烷基氫化鋁 (R_2AlH , $RAIH_2$)、烷基烷氧基鋁 [R_2AlOR' , $RAI(OR')_2$], 以及相應的芳基鋁 [$(RC_6H_4)_3Al$] 等. 它們的性質大都相似. 其中應用最廣、最重要的是烷基鋁及其鹵化物. 諸如: 三乙基鋁 [$(C_2H_5)_3Al$]、三異丁基鋁 [$(CH_3-CH(CH_3)-CH_2)_3Al$]、二乙基一氯化鋁 [$(C_2H_5)_2AlCl$] 等, 都是乙烯和 α -烯烴等

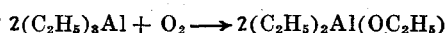
聚合的活性觸媒. 其作為觸媒的活性比較是目前化學家研究的一個對象, 迄今尚無成熟的研究成果發表.

一、性 質

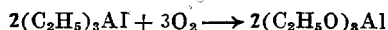
有機鋁化合物是活性極高的物質, 其性質一般地與有機鎂化合物相似, 但較之稍為和緩, 這是因為鋁位於周期表第三族後於鎂之故.

鋁原子外層具有三個價電子, 它們與三個烷基生成三個共價鍵, 很樂於接受另一對電子以滿足成為八隅體. 所以烷基鋁是強親電子劑, 對親質子劑 O_2 , OR_2 ,  等都具有強烈的親和力. 烷基鋁即使接觸微量氧也極易自動氧化而降低活性, 生成較不活潑的含氧烷基的化

合物。這是最近通過三乙基鋁與異雜氮莖 (isoquinoline) 絡合物的生成熱測定和光譜分析所發現和確證的事實^[5]。



當徹底氧化時則生成：



試驗證明上述反應是極易進行的，齊格勒甚至用空氣通入烷基鋁而得到了純氮^[6]。

烷基鋁與含活潑氫的化合物 H_2O , ROH 等猛烈反應而放出烷烴，以 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ 為例：



一般多利用此反應所放出的烷烴量來判斷烷基鋁的純度。

烷基鋁置空氣中因接觸氧和水分即強烈冒烟分解，大量放熱，低碳烷基鋁則終於着火自燃。其滴入水中或水濺入其中均將引起爆炸，有時也燃燒。因此將其傾倒，過濾等時，都必須在惰性氣體和極乾燥的條件下進行。在密封管中可以長期儲存。

烷基鋁與乙醚、胺等親質子劑生成穩定的絡合物。

烷基鋁在高溫則受熱分解，如： $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Al} \xrightleftharpoons{250^\circ} \text{Al} + 1.5\text{H}_2 + 3\text{C}_4\text{H}_8$

烷基鋁對鐵、碳素鋼等一般金屬材料沒有什麼腐蝕性。

有機鋁化合物的物理常數文獻上不全，今收集其主要者列表如下：

有 機 鋁 化 合 物	沸 點	融 點	比 重	折 光 率	外 觀
$\text{Al}(\text{CH}_3)_3$	125.3°	15°	0.752 ₄ ²⁰	1.432 _D ¹²	無色液體
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	{ 194° 128—130° (50 毫米)	-52.5°	0.837 ₄ ²⁰ (?)	1.480 _D ⁷	無色液體
$\text{Al}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_3$	—	-107°	0.823 ₄ ²⁰	—	無色液體
$\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	—	230°	—	—	無色固體
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)$	108—109° (10 毫米)	2.5—4.5°	—	—	無色液體
$(\text{CH}_3)_2\text{AlCl}$	83—84° (200 毫米)	—	—	—	無色液體
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$	{ 125—126° (50 毫米) 90—95° (12 毫米)	—	—	—	無色液體
$\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$	114.5—115.5° (50 毫米)	32°	—	—	無色結晶
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlH}$	249—250°	—	0.808 ₄ ²⁰	1.473 _D ²⁰	無色液體
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	216—218°	—	0.820 ₄ ^{17.4}	1.437 _D ^{17.4}	無色液體
$\text{Al}(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_3$	86° (10 毫米)	4.3°	0.7859 ₂₀ ²⁰	—	—
$\text{Al}(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$	152° (10 毫米)	-39.5°	0.9088 ₂₀ ²⁰	—	—

二、製 備

由上述性質可以想見，有機鋁化合物的製備涉及到一系列的問題，首先是在反應系統和過濾、蒸餾等操作方面如何完全隔絕微量的氧和水分。氮的除氧的一般常用方法是可用的，但

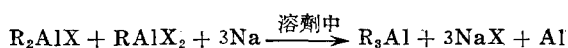
除氧都不够完全。一個比較好的辦法是將氮通過 170°C 的載於硅藻土上的還原銅，效果極佳，可使氮純化至含氧少於 $4 \times 10^{-5}\%$ 。而且可以返復使用，其制備也簡便。在實驗室是合用的。水分可經硅膠、 P_2O_5 等除去之；其實有機鋁化合物本身就是非常良好的除去氣體中微量氧和水分的試劑。如果製備系統中不能完全隔絕氧和水分，往往只能得到一部分氧化和部分分解了的產物，而顯示不出欲得產物的真面目。

在試驗室中製備烷基鋁，由於其遇水爆炸燃燒，為安全起見，冷凝器中的冷却介質最好使用有機溶劑（如二甲苯），反應器的冷却宜用冷風。

在工業上生產自然特殊問題更多。例如過濾，三異丁基鋁即將與濾布猛烈反應，因而需用多孔不銹鋼或陶瓷濾器^[7]。少量三異丁基鋁的破壞和清洗可用異丙醇和二丁基醚的混合物。烷基鋁觸及到皮膚是極痛的，要起泡，也很不易痊癒。

烷基鋁（包括其鹵化物）的製備主要有下列幾種方法。

第一法 由鹵烷出發



這是目前比較成熟並開始走向工業化生產的方法，故擬加以比較詳細地介紹。

烷基鋁的製備中，金屬鋁的狀態是一個十分重要的環節；其化學組成並不重要而重要的是鋁表面是否新鮮活潑。因為鋁的表面極易生成一層氧化鋁薄膜，雖一般稱其厚度僅為 2×10^{-5} 厘米，却嚴重阻礙反應的順利進行。所以研究者都十分重視所用金屬鋁的製取過程，或在 N_2 下鉋製，或鉋製後經化學方法清洗處理。一般都使用盡可能新鮮製得的鋁屑或鋁粉。

所用鹵烷如是液態，可成滴加入鋁屑中；如是氣態則一般多在壓力下進行。由氯乙烷出發來製備三乙基鋁最初多在高壓釜中將氯乙烷冷凍成液體來進行^[3]，也有研究者^[8,9]採用維持微弱正壓而將氯乙烷以氣態通入，這樣反應易控制，操作也較簡便，適宜於工業化條件。Ziegler^[10]用 N_2 在反應系統上造成微弱正壓， Br_2 為觸媒，巧妙地使鋁和少量溴乙烷（因其活性較氯乙烷為高）先行將反應起動起來，生成乙基倍半溴化鋁 $(C_2H_5)_2AlBr + C_2H_5AlBr_2$ ，然後在 100—120° 將氯乙烷以氣態通入，反應便平穩地進行下去。可以隨時中止。如能遵守他在文章中所談到的應注意之點，這個試驗室方法是可以順利地重複的，只是反應不容易像他所說的那樣立即起動，而是需要一段時間。這很可能是由於所用金屬鋁的活性有差別所致。他也在專利中提出類似的工業生產過程^[11]。

這一反應根據文獻毫無例外地都需要觸媒。所用觸媒不外乎： I_2 、 Br_2 、 $AlCl_3$ 、 C_2H_5I 和各種烷基倍半鹵化鋁，包括反應前產物在內。觸媒的作用機理，據筆者所知，文獻上未見有敘述。鹵素觸媒的作用很可能是在於活化鋁的表面，穿透氧化鋁防護層，使鋁顯示出其本身應有的反應親和力。使用 I_2 在操作上要比 Br_2 方便一些，可以數顆一批地分批加入，直到反應起動為止。（反應起動時是非常猛烈的，瓶內充滿白烟翻滾，液相溫度由 40° 立即升至 100° 左右，猛烈的回流。為安全起見，此時最好在反應瓶前用防護玻璃保護，而反應瓶可用冷風冷却之。） C_2H_5I 作為觸媒的作用很可能實質上是利用其活性先生成烷基倍半碘化鋁。因為烷基倍半鹵化鋁作為觸媒反應完全可以順利進行。但是烷基倍半鹵化物作為觸媒的機理却不詳。

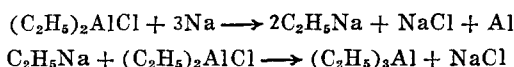
這反應的收率一般較高。分析表明其中一氯化物和二氯化物的生成量基本上是等克分子的。副反應一般不顯著。這一淺黃色透明液體產物露置空氣中即猛烈冒烟後着火，

三乙基鋁製備的第二步是將金屬鈉懸浮於溶劑中，將上述製成的倍半液逐滴加入而得到三乙基鋁溶液，食鹽與鋁成爲灰白色粉末析出。文獻上有用鈉絲者，但顯然將鈉加熱融熔以快速攪拌爲細粒是更爲有利的，溶液經過濾，然後經真空蒸餾分別將溶劑和三乙基鋁餾出。這一步反應(金屬鈉處理)的缺點是收率低，文獻上僅達 40—50%^[3]。這方面的文獻極少。

這一反應的機理似也未見有專門闡述，H. Gilman 曾總結了一個有機金屬化合物與金屬之間反應的通式^[12]：



式中 M' 是指具有較高能量或是電動勢高於 M 的金屬。因此有理由推測三乙基鋁生成的反應很可能是首先生成 C_2H_5Na 作爲中間產物：



$C_2H_5AlCl_2$ 與 Na 的反應也相類似。

C_2H_5Na 是一個極活潑不穩定的化合物，收率低的原因之一或可能是由於其分解所致。另一原因可能是反應生成的鋁形成殼將鈉包住。

所得三乙基鋁溶液的真空蒸餾是一個需加嚴格控制的過程。採用一般真空蒸餾所習用的毛細管即使通以惰性氣體也不是很妥當的。因其中難免含有微量氧和水分而造成三乙基鋁的分解。採用烘乾的玻璃毛來代替毛細管以防止“濺跳”只要控制細心是可行的。三乙基鋁的儲存需加當心。單獨儲存時可在蒸餾冷凝器後連接安甌或所謂斯南克管(Schlenk tube)。接受後立即用煤氣燈封閉之，可長期保存。一般地最好還是在適當的蒸餾裝置中分別將溶劑和三乙基鋁餾出，先後計量後注入同一受器，這樣安全方便，使用時也多用溶液狀態。

當反應不完全時，溶液中仍存有 $(C_2H_5)_2AlCl$ ，其沸點與 $(C_2H_5)_3Al$ 者在 50 毫米真空度時只差 2° ，很難分離分開。可用氯根分析來判斷之。

另外值得提出的是，如果用鋁鎂合金 (Al_2Mg_3) 來代替 Al ，則可以一步得到二乙基一氯化鋁而不是乙基倍半氯化鋁。因爲鎂和鈉一樣是電動勢高於鋁的金屬。它可以把生成的一乙基二氯化鋁轉化爲二乙基一氯化鋁。這樣顯然節省了次一步反應中金屬鈉的用量，因而在工業上是有意義的。

C_2H_5Br 與 Al 的反應要比 C_2H_5Cl 容易些。但 C_2H_5Br 是以液態參與反應，反不如 C_2H_5Cl 易於控制。文獻上有用所得乙基倍半溴化鋁與金屬鎂作用來製取三乙基鋁的記載^[11]。

曾有人用類似方法制備三丁基鋁，發現有副反應產生而未能成功。

第二法 直接法

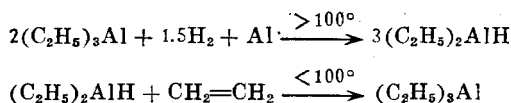


這一新型反應也是由 Ziegler 及其共事者在四年前所發現，從反應式上我們便能看出這是一個極有意義和興趣的反應，但也可預料其反應條件是比較苛刻的。至今並未見有詳細報導發表，只能根據文獻加以概述^[13]。

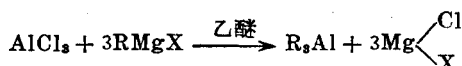
反應所用鋁的活性狀態自然是十分關鍵的問題。Ziegler 是將鋁於隔絕空氣和烷基鋁浸潤下在球磨機中粉碎，以保證鋁表面的活性。在大規模製造時則以數壓力的氫將融熔的鋁經噴嘴直接呈粉狀噴入反應液(前產物)中。然後在 $100^\circ C$ 將烯烴和氫以 100—200 壓力壓入，反應即順利進行生成三烷基鋁。

此法對三異丁基鋁最爲簡便合用，一步生成而且無副反應。如用以製三乙基鋁、三正丁基

鋁等尚須將反應分兩步進行，生成二烷基氫化鋁作為中間產物。以三乙基鋁為例：

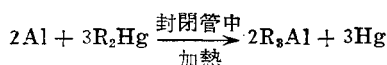


第三法



這是古典的有機鋁化合物製法，反應需在乙醚溶液中進行。

第四法



這也是試驗室用的老方法，由於步驟簡單，研究烷基鋁性質的化學家多用之。R₂Hg 毒性較大，價格也昂貴，只宜於在試驗室用之。

也還有其它的合成方法。

根據上述，在工業上以金屬鋁與鹵烷反應再經金屬鈉處理得到烷基鋁的方法（第一法）原料易得，設備較簡單，反應也易控制，因此世界各國生產烷基鋁的中間工廠目前大多是採用此法，並以之工業化。其缺點是步驟較多，總收率不高，所用原料成本高。

顯然，以金屬鋁、烯烴和氫直接合成三烷基鋁的方法（第二法）無疑是最優越最有前途的方法。原料便宜、步驟簡單，適於連續化生產，所以 Ziegler 稱：根據這一新發現“三乙基鋁逐漸地成為最容易、最簡單、可以大規模生產的有機金屬化合物了”^[13]。當然只有在掌握了這一方法以後可以認為它容易簡單，實際上在掌握過程中所遭遇到的技術問題必然是極其複雜的。Ziegler 並未將之公開，因此工業先進國家和我們都對之密切注意。

還應在此着重指出，三乙基鋁是具有高度自行着火性的物質，其大規模生產涉及到許多特殊問題，因此現在有逐步使用三異丁基鋁來代替三乙基鋁的趨勢。三異丁基鋁碳鏈較長，一般說來不自行着火；而且另一方面在前面已談到，用直接法合成三異丁基鋁比三乙基鋁更簡便。所以除了已比較熟悉的三乙基鋁外，應對三異丁基鋁加以特別注意。

第三法、第四法實質上是由其他有機金屬化合物轉化而得。其金屬強於鋁者則與鹵化鋁反應得之（第三法）；弱於鋁者則與金屬鋁反應得之（第四法）。這與 Gilman 所提出的有機金屬化合物反應的規律是相符的。由於這些有機金屬化合物本身的製備並不簡單，因此只適用於試驗室中，而無工業化的意義。

三、分 析

烷基鋁的分析一般多是採用測定其鋁含量和水解所放出的烷烴體積（對低碳烷基鋁而言）。烷基鹵化鋁則還需測定鹵素含量，並求出各元素的克分子比值。在這裏，樣品取樣是保證分析準確的一個很重要的問題。根據過去文獻的記載，所得分析數據都很接近理論值，似已足以說明其純度很高。但是最近，Bonitz 1956 年發表的論文中提出了新的問題^[5]。他在測定三乙基鋁的一系列絡合物的生成熱時發現，不同來源的三乙基鋁所測出的熱值有頗大出入，因而他深入進行研究，通過吸收光譜證明了其中含有 (C₂H₅)₂AlOC₂H₅，這表明蒸餾出來的三乙基鋁仍不易完全不含氧，乙氧基二乙基鋁的存在顯然影響三乙基鋁的許多性質，包括其觸媒的活性在內。含有乙氧基化合物的三乙基鋁的鋁含量理應是要降低的，但是分析結果又並不

如此。他通過光譜分析和特有的顏色反應證實了其中還有 $(C_2H_5)_2AlH$ 的存在，其鋁含量是比三乙基鋁為高的，因而平均下來並未使樣品的鋁含量降低。

Bonitz 的研究無疑是很有意義的，他深入地揭示了烷基鋁化合物產物的實際組成，這對於了解和掌握烷基鋁在各個觸媒反應中所起的作用具有指導意義。

此外，也有人用將試樣冷凍測定融點的方法來判斷烷基鋁的純度。

四、應 用

烷基鋁化合物的應用正在迅速的擴展，茲將已成功的幾項主要應用列述於後：

1. 與重金屬鹽（如 $TiCl_4$ ）組成共觸媒，使乙烯、丙烯等在常溫常壓下生成性質優良新型高聚物——聚乙烯、聚丙烯等。現也用於製造聚苯乙烯。工業先進國家都在積極進行工業生產。所得聚乙烯與高壓法者性質和用途不盡相同，各有發展前途。

2. 上述類型的觸媒使 2-甲基丁二烯聚合，得到與天然橡膠的組成、結構和性質相同的橡膠，解決了長期存在的以合成方法生產完全代替天然橡膠的高聚物的問題。被認為是近年來橡膠科學上的一大發現^[14]。

3. 與氯化鎳（ $NiCl_2$ ）組成共觸媒，使乙烯二聚化，完全地轉化為丁烯-1，再脫氫便生成丁二烯。也可使丙烯、丁烯二聚化，再芳構化，生成甲苯、對二甲苯等重要原料。提供了從乙烯出發製備丁二烯和芳香族化合物的新途徑。值得提出，對二甲苯是合成纖維“泰麗綸”的基本原料，“泰麗綸”大規模生產時必須解決對二甲苯的合成問題。

4. 作為觸媒使乙烯控制聚合，生成 α -烯烴，再製成相應的烷基鋁，經氧化水解製成高級伯醇，作為合成洗滌劑的基本原料。此法所用原料和羰基反應（OXO Synthesis）頗相似，但較之有若干優點，如反應產物較易分離，故有人估計此法日後將取羰基反應而代之。

5. 通過三乙基鋁氟化鈉絡合物的電解，提供了新的製備四乙基鋁的方法，成本較現用鈉鋁合金法為低廉。

6. 通過烷基鋁受高熱的分解，提供了新型不用電力精煉極純鋁的方法。

7. 二烷基氫化鋁是一種新型強還原劑，與已工業化了的鋰鋁化氫（ $LiAlH_4$ ）的性質和用途相似。

8. 烷基鋁與丙烯作用可以製取異丁二烯，這是製造異丁二烯最有希望的方法。

上述應用範圍顯示出烷基鋁化合物廣闊的發展前途。

參 考 文 獻

- [1] Hallwachs, Schafarik, Ann. **109**, 206 (1859).
- [2] Grignard, Jenkins, Compt. rend. **179**, 89—92 (1924).
- [3] Grosse, Mavity, J. Org. Chem. **5**, 106 (1940).
- [4] Егоров, Химическ. наука и промыш. № 3 (1956).
- [5] Bonitz, Ber. **88** 742 (1956).
- [6] Ziegler, Krupp, Zösel, Angew. Chem. **67** 425 (1955).
- [7] Chem. Eng. News. 4826 (1956).
- [8] Gilman, J. Org. Chem. **4** 163 (1939).
- [9] Adkins, Scanley, J.A.C.S. **73** 2854 (1951).
- [10] Ziegler, Die Makromolekular Chemie 186 (1956).
- [11] Ziegler, U.S. 2, 691, 668 (1954).
- [12] Gilman, Organic Chemistry, An Advanced Treatise.
- [13] Ziegler, 化學工業 5 月號 (1956).
- [14] Horne et al, Rubber Chemistry and Technology **XXIX** No. 3 687 (1956).