



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510016723.1

[43] 公开日 2005 年 11 月 16 日

[11] 公开号 CN 1696136A

[22] 申请日 2005.4.18

[21] 申请号 200510016723.1

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所
地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 刘晓播 林驭寒 陈延明 姬相玲

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司
代理人 马守忠

权利要求书 1 页 说明书 8 页

[54] 发明名称 常温下制备烷氧基镉的方法

[57] 摘要

本发明属于常温下制备烷氧基镉的技术领域，提供一种常温，且在氮气保护条件下制备烷氧基镉的方法。通过调节参加反应的醇的蒸气浓度来控制反应的速度，使反应体系内的温度和压力保持在一个安全可控的范围内，从而保证整个反应的安全和可控，同时也能够保证最终的反应完全和反应产物的单一，且易于纯化分离。本发明方法制备的烷氧基镉可作为制备 II-VI 化合物半导体材料及纳米半导体粒子的镉源。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种烷氧基镉的合成方法，其特征是在温度 5-30℃、氮气保护条件下，采用二甲基镉作为反应的镉源，采用的醇类为甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、正丁醇和叔丁醇，通过调节参加反应的醇类的蒸气浓度来控制反应时间和反应速度，保持醇的摩尔数是二甲基镉的摩尔数的 2-3 倍，反应生成的烷氧基镉固体析出在瓶壁上，用蒸馏过的正己烷溶液洗涤沉淀，用水泵抽净有机溶剂后，得到纯净的烷氧基镉白色固体粉末。

2. 如权利要求 1 所述的烷氧基镉的合成方法，其特征是先将二甲基镉溶入经过无水氧处理的正己烷中，二甲基镉和正己烷的体积比控制在 1:2—5，再和醇的蒸汽进行反应。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的烷氧基镉的合成方法，其特征是调节参加反应的醇类浓度同时排除缓冲气球中的甲烷气体。

常温下制备烷氧基镉的方法

技术领域

本发明属于常温下制备烷氧基镉的方法。

背景技术

近十几年来，利用金属有机反应裂解来制备高质量的无机纳米半导体材料得到越来越多的关注，因为无机纳米半导体材料在光电领域有广泛的发展前景和应用。例如，Murray (*J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8706) 报道了用二甲基镉和硒粉溶于有机磷作为反应前体，在高温反应裂解可得到高质量 CdSe 纳米粒子，即尺寸可控且分布近于单分散。其缺点是二甲基镉剧毒，易挥发、易燃、易爆，同时由于其非常活泼，使反应难以控制。

目前，烷氧基镉的制备方法是 Coates (*J. Chem. Soc. (A)*. **1996**, 264) 报道的用低温方法制备的。首先将二甲基镉在液氮中冷凝，然后再将甲醇冷凝在二甲基镉固体上，当把温度升高到 -78°C 反应几分钟后得到二甲基镉的固体粉末。其优点是：反应安全、稳定；缺点是：需要大量的液氮，温度不易控制，反应产量小，二甲基镉反应不完全等。但由于二甲基镉和醇的烷氧基化反应是一个剧烈的反应，反应过程中放出大量的热和甲烷气体使反应很难控制，极易产生暴沸和爆炸等情况，因而制备烷氧基镉的方法较少。

发明内容

本发明的目的是提供一种常温下制备烷氧基镉的方法。

本发明在温度 $5-30^{\circ}\text{C}$ 件下，在氮气保护条件下，采用二甲基镉作为反应的镉源，采用的醇类为甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、正丁醇和叔丁醇。通过调节参加反应的醇类的蒸气浓度来控制反应时间和反应速度，使产生的大量的热和甲烷气体能够缓慢的释放出反应体系，避免了由于反应过于激烈，使反应体系内过热或过高压力，而导致可能产生的暴沸、爆炸等现象。反应产生的烷氧基镉固体析出在反应瓶壁上，用蒸馏过的正己烷溶液洗涤沉淀若干次，用水泵抽净有机溶剂，最终得到纯净的烷氧基镉白色固体粉末。该方法的特点是：反应条件温和，反应过程可控，安全可靠，反应过程中保持醇的

摩尔数是二甲基镉的摩尔数的 2-3 倍，确保二甲基镉反应完全。反应过程无需特殊溶剂，如果先将二甲基镉溶入经过无水无氧处理的正己烷中（二甲基镉和正己烷的体积比控制在 1：2—5）再和醇的蒸汽进行反应，可适当降低反应速度，使反应更容易控制。反应装置简单，成本低廉。

红外光谱测试数据和固体核磁测试数据表明生成的烷氧基镉为单一的、纯净的双取代物。

本发明选用的二甲基镉的结构式如下：



由本发明制备的烷氧基镉分别是：二甲氧基镉、二乙氧基镉、二正丙氧基镉、二异丙氧基镉、二正丁氧基镉、二叔丁氧基镉。

其结构分别为：

二甲氧基镉：



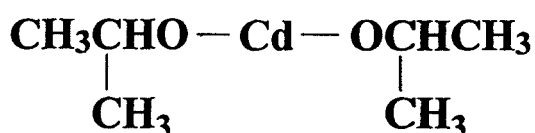
二乙氧基镉：



二正丙氧基镉：



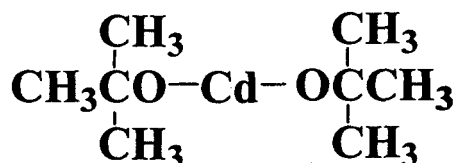
二异丙氧基镉：



二正丁氧基镉：



二叔丁氧基镉：



由本发明方法制备的烷氧基镉可以作为反应的镉源，制备 II—VI 族化合

物半导体材料及纳米半导体粒子。

具体实施方式

实施例 1:

用甲醇和二甲基镉反应生成二甲氧基镉的制备:

在常压、温度为 5℃、氮气保护下,将 3ml 二甲基镉注入到反应器后开始搅拌,通入甲醇蒸气使反应进行。当反应剧烈、二甲基镉的溶液沸腾时,调小或关闭甲醇蒸气的注入量,降低反应速度。甲醇的总量为 6ml。同时适当排出缓冲气球中的甲烷气体,保持体系压力平衡。反应大约进行 30 分钟后,可见二甲氧基镉的白色固体粉末完全析出在反应瓶壁上。将生成的白色固体粉末用蒸馏过的正己烷溶液洗涤三遍后,用水泵抽净易挥发的有机溶剂,得到纯净的二甲氧基镉白色固体粉末。

实施例 2:

用甲醇和二甲基镉反应生成二甲氧基镉的制备:

在常压、温度为 15℃、氮气保护下,先将 3ml 二甲基镉溶于 6ml 蒸馏过的正己烷溶液中,注入到反应器后开始搅拌,通入甲醇蒸气使反应进行。当反应剧烈、二甲基镉的溶液沸腾时,调小或关闭甲醇蒸气的注入量,降低反应速度。甲醇的总量为 8ml。同时适当排出缓冲气球中的甲烷气体,保持体系压力平衡。反应大约进行 35 分钟后,可见二甲氧基镉的白色固体粉末完全析出在反应瓶壁上。将生成的白色固体粉末用蒸馏过的正己烷溶液洗涤三遍后,用水泵抽净易挥发的有机溶剂,得到纯净的二甲氧基镉白色固体粉末。

实施例 3:

用乙醇和二甲基镉反应生成二乙氧基镉的制备:

在常压、温度为 10℃、氮气保护下,将 3ml 二甲基镉注入到反应器后开始搅拌,通入乙醇蒸气使反应进行。当反应剧烈、二甲基镉的溶液沸腾时,调小或关闭乙醇蒸气的注入量,降低反应速度。乙醇的总量为 6ml。同时适当排出缓冲气球中的甲烷气体,保持体系压力平衡。反应大约进行 30 分钟后,可见二乙氧基镉的白色固体粉末完全析出在反应瓶壁上。将生成的白色固体粉末用蒸馏过的正己烷溶液洗涤三遍后,用水泵抽净易挥发的有机溶剂,得到纯净的二乙氧基镉白色固体粉末。

实施例 4:**用乙醇和二甲基镉反应生成二乙氧基镉的制备:**

在常压、温度为 10℃、氮气保护下，将 5ml 二甲基镉注入到反应器后，将反应器进行水浴恒温在 10℃，然后搅拌。先将系统抽真空后，再通入乙醇蒸气使之反应。当反应剧烈、二甲基镉的溶液沸腾时，调小或关闭乙醇蒸气的注入量，降低反应速度。乙醇的总量为 12ml。同时适当排出缓冲气球中的甲烷气体，保持体系压力平衡。反应大约进行 30 分钟后，可见二乙氧基镉的白色固体粉末完全析出在反应瓶底。将生成的白色固体粉末用蒸馏过的正己烷溶液洗涤三遍后，用水泵抽净易挥发的有机溶剂，得到纯净的二乙氧基镉白色固体粉末。

实施例 5:**用乙醇和二甲基镉反应生成二乙氧基镉的制备:**

在常压、温度为 20℃氮气保护下，先将 3ml 二甲基镉溶于 15ml 蒸馏过的正己烷溶液中，再注入到反应器并搅拌，通入乙醇蒸气使反应进行。当反应剧烈、二甲基镉的溶液沸腾时，调小或关闭乙醇蒸气的注入量，降低反应速度。乙醇的总量为 9ml。同时适当排出缓冲气球中的甲烷气体，保持体系压力平衡。反应大约进行 60 分钟后，可见二乙氧基镉的白色固体粉末完全析出在反应瓶壁上。将生成的白色固体粉末用蒸馏过的正己烷溶液洗涤三遍后，用水泵抽净易挥发的有机溶剂，得到纯净的二乙氧基镉白色固体粉末。

实施例 6:**用正丙醇和二甲基镉反应生成二正丙氧基镉的制备:**

在常压、温度为、氮气保护下，将 3ml 二甲基镉注入到反应器后并搅拌。将装有正丙醇的烧瓶放入油浴中加热 45℃，使之快速蒸发。通入正丙醇蒸气使反应进行。当反应剧烈、二甲基镉的溶液沸腾时，调小或关闭正丙醇蒸气的注入量，降低反应速度。正丙醇的总量为 6ml。同时适当排出缓冲气球中的甲烷气体，保持体系压力平衡。反应大约进行 60 分钟后，可见二正丙氧基镉的白色固体粉末完全析出在反应瓶壁上。将生成的白色固体粉末用蒸馏过的正己烷溶液洗涤三遍后，用水泵抽净易挥发的有机溶剂，得到纯净的二正丙氧基镉白色固体粉末。

实施例 7:**用正丙醇和二甲基镉反应生成二正丙氧基镉的制备:**

在常压、温度为 18℃、氮气保护下，将 5ml 二甲基镉注入到反应器后开始搅拌。先将系统抽真空后，再通入正丙醇蒸气使之反应。当反应剧烈、二甲基镉的溶液沸腾时，调小或关闭正丙醇蒸气的注入量，降低反应速度。正丙醇的总量为 12.5ml。同时适当排出缓冲气球中的甲烷气体，保持体系压力平衡。反应大约进行 30 分钟后，可见二正丙氧基镉的白色固体粉末完全析出在反应瓶底。将生成的白色固体粉末用蒸馏过的正己烷溶液洗涤三遍后，用水泵抽净易挥发的有机溶剂，得到纯净的二正丙氧基镉白色固体粉末。

实施例 8:**用异丙醇和二甲基镉反应生成二异丙氧基镉的制备:**

在常压、温度为 20℃、氮气保护下，先将 3ml 二甲基镉注入到反应器并搅拌，通入异丙醇蒸气使反应进行。当反应剧烈、二甲基镉的溶液沸腾时，调小或关闭异丙醇蒸气的注入量，降低反应速度。异丙醇的总量为 6ml。同时适当排出缓冲气球中的甲烷气体，保持体系压力平衡。反应大约进行 60 分钟后，可见二异丙氧基镉的白色固体粉末完全析出在反应瓶底。将生成的白色固体粉末用蒸馏过的正己烷溶液洗涤三遍后，用水泵抽净易挥发的有机溶剂，得到纯净的二异丙氧基镉白色固体粉末。

实施例 9:**用异丙醇和二甲基镉反应生成二异丙氧基镉的制备:**

在常压、温度为 25℃、氮气保护下，先将 5ml 二甲基镉注入到反应器后，再将反应瓶放入盛有水的大烧杯中进行水浴，然后打开搅拌，通入异丙醇蒸气使反应进行。当反应剧烈、二甲基镉的溶液沸腾时，调小或关闭异丙醇蒸气的注入量，降低反应速度。异丙醇的总量为 15ml。同时适当排出缓冲气球中的甲烷气体，保持体系压力平衡。反应大约进行 50 分钟后，可见二异丙氧基镉的白色固体粉末完全析出在反应瓶底。将生成的白色固体粉末用蒸馏过的正己烷溶液洗涤三遍后，用水泵抽净易挥发的有机溶剂，得到纯净的二异丙氧基镉白色固体粉末。

实施例 10:

用异丙醇和二甲基镉反应生成二异丙氧基镉的制备:

在常压、温度为 25℃、氮气保护下,先将 3ml 二甲基镉注入到反应器后,再将反应瓶放入盛有水的大烧杯中进行水浴,然后打开磁力搅拌,先将系统抽真空后,再通入异丙醇蒸气使反应进行。当反应剧烈、二甲基镉的溶液沸腾时,调小或关闭异丙醇蒸气的注入量,降低反应速度。异丙醇的总量为 15ml。同时适当排出缓冲气球中的甲烷气体,保持体系压力平衡。反应大约进行 30 分钟后,可见二异丙氧基镉的白色固体粉末完全析出在反应瓶底。将生成的白色固体粉末用蒸馏过的正己烷溶液洗涤三遍后,用水泵抽净易挥发的有机溶剂,得到纯净的二异丙氧基镉白色固体粉末。

实施例 11:

用异丙醇和二甲基镉反应生成二异丙氧基镉的制备:

在常压、温度为 20℃、氮气保护下,先将 5ml 二甲基镉溶于 15ml 蒸馏过的正己烷溶液中,再注入到反应器并搅拌,通入异丙醇蒸气使反应进行。当反应剧烈、二甲基镉的溶液沸腾时,调小或关闭异丙醇蒸气的注入量,降低反应速度。异丙醇的总量为 15ml。同时适当排出缓冲气球中的甲烷气体,保持体系压力平衡。反应大约进行 60 分钟后,可见二甲异丙基镉的白色固体粉末完全析出在反应瓶底。将生成的白色固体粉末用蒸馏过的正己烷溶液洗涤三遍后,用水泵抽净易挥发的有机溶剂,得到纯净的二异丙氧基镉白色固体粉末。

实施例 12:

用异丙醇和二甲基镉反应生成二异丙氧基镉的制备:

在常压、温度为 20℃、氮气保护下,先将 5ml 二甲基镉溶于 20ml 蒸馏过的正己烷溶液中,再注入到反应器并搅拌,通入异丙醇蒸气使反应进行。当反应剧烈、二甲基镉的溶液沸腾时,调小或关闭异丙醇蒸气的注入量,降低反应速度。异丙醇的总量为 10ml。同时适当排出缓冲气球中的甲烷气体,保持体系压力平衡。反应大约进行 50 分钟后,可见二甲异丙基镉的白色固体粉末完全析出在反应瓶底。将生成的白色固体粉末用蒸馏过的正己烷溶液洗涤三遍后,用水泵抽净易挥发的有机溶剂,得到纯净的二异丙氧基镉白色固体粉末。

实施例 13:

用正丁醇和二甲基镉反应生成二正丁氧基镉的制备:

在常压、温度为 15℃、氮气保护下,将 3ml 二甲基镉注入到反应器并搅拌,再将系统抽真空。将盛有正丁醇的烧瓶放入油浴中适当加热,使之快速蒸发。通入正丁醇蒸气使反应进行,当反应剧烈、二甲基镉的溶液沸腾时,调小或关闭正丁醇蒸气的注入量,降低反应速度。正丁醇的总量为 9ml。同时适当排出缓冲气球中的甲烷气体,保持体系压力平衡。反应大约进行 60 分钟后,可见二正丁氧基镉的白色固体粉末完全析出在反应瓶壁上。将生成的白色固体粉末用蒸馏过的正己烷溶液洗涤三遍后,用水泵抽净易挥发的有机溶剂,得到纯净的二正丁氧基镉白色固体粉末。

实施例 14:

用正丁醇和二甲基镉反应生成二正丁氧基镉的制备:

在常压、温度为 25℃、氮气保护下,先将 5ml 二甲基镉溶于 12.5ml 蒸馏过的正己烷溶液中,注入到反应器并搅拌,将正丁醇的烧瓶放入油浴中加热 50℃,使之快速蒸发,通入正丁醇蒸气使反应进行。当反应剧烈、二甲基镉的溶液沸腾时,调小或关闭正丁醇蒸气的注入量,降低反应速度。正丁醇的总量为 12ml。同时适当排出缓冲气球中的甲烷气体,保持体系压力平衡。反应大约进行 95 分钟后,可见二正丁氧基镉的白色固体粉末完全析出在反应瓶壁上。将生成的白色固体粉末用蒸馏过的正己烷溶液洗涤三遍后,用水泵抽净易挥发的有机溶剂,得到纯净的二正丁氧基镉白色固体粉末。

实施例 15:

用叔丁醇和二甲基镉反应生成二叔丁氧基镉的制备:

在常压、温度为 20℃、氮气保护下,将 3ml 二甲基镉注入到反应器并搅拌,再将系统抽真空。将盛有叔丁醇的烧瓶放入油浴中适当加热,使之快速蒸发,通入叔丁醇蒸气使反应进行。当反应剧烈、二甲基镉的溶液沸腾时,调小或关闭叔丁醇蒸气的注入量,降低反应速度。当反应速度过低时,可适当将系统抽真空,再补充叔丁醇蒸气,加速反应。叔丁醇的总量为 6ml。同时适当排出缓冲气球中的甲烷气体,保持体系压力平衡。反应大约进行 60 分钟后,可见二叔丁氧基镉的白色固体粉末完全析出在反应瓶壁上。将生成

的白色固体粉末用蒸馏过的正己烷溶液洗涤三遍后，用水泵抽净易挥发的有机溶剂，得到纯净的二叔丁氧基镉白色固体粉末。

实施例 16:

用叔丁醇和二甲基镉反应生成二叔丁氧基镉的制备:

在常压、温度为 30℃、氮气保护下，将 3ml 二甲基镉注入到反应器并搅拌。再将系统抽真空。将盛有叔丁醇的烧瓶放入油浴中适当加热。通入叔丁醇蒸气使反应进行，当反应剧烈、二甲基镉的溶液沸腾时，调小或关闭叔丁醇蒸气的注入量，降低反应速度。当反应速度过低时，可适当将系统抽真空，再补充叔丁醇蒸气，加速反应。叔丁醇的总量为 9ml。同时适当排出缓冲气球中的甲烷气体，保持体系压力平衡。反应大约进行 60 分钟后，可见二叔丁氧基镉的白色固体粉末完全析出在反应瓶壁上。将生成的白色固体粉末用蒸馏过的正己烷溶液洗涤三遍后，用水泵抽净易挥发的有机溶剂，得到纯净的二叔丁氧基镉白色固体粉末。

实施例 17:

用叔丁醇和二甲基镉反应生成二叔丁氧基镉的制备:

在常压、温度为 30℃、氮气保护下，将 5ml 二甲基镉溶于 15ml 蒸馏过的正己烷溶液中，注入到反应器并搅拌，将盛有叔丁醇的烧瓶放入油浴中加热 50℃，使之快速蒸发，通入叔丁醇蒸气使反应进行。当反应剧烈、二甲基镉的溶液沸腾时，调小或关闭叔丁醇蒸气的注入量，降低反应速度。叔丁醇的总量为 12.5ml。同时适当排出缓冲气球中的甲烷气体，保持体系压力平衡。反应大约进行 60 分钟后，可见二叔丁氧基镉的白色固体粉末完全析出在反应瓶壁上。将生成的白色固体粉末用蒸馏过的正己烷溶液洗涤三遍后，用水泵抽净易挥发的有机溶剂，得到纯净的二叔丁氧基镉白色固体粉末。