

二乙基叠氮铝的分子结构和性质

周科衍 孙 渝 叶亚平 高占先

(大连理工大学化工学院, 大连 116012)

李常青

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 成都 610003)

摘要 作者在本刊报道过二乙基叠氮铝(DEAA)的合成,在此基础上,本文进一步介绍了合成溶剂的选择和分离条件。通过分子结构的测定和主要性质的研究,在不同压力和温度条件下蒸馏的结果都证明,DEAA是一个热稳定性优良的三聚体化合物,不仅可用作自燃并由燃烧转爆轰的燃料,而且可作为制备超硬陶瓷氮化铝(AlN)的优良前驱物。

关键词 二乙基叠氮铝(DEAA) 分子结构 三聚体 热稳定性

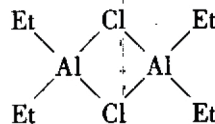
1 引言

DEAA分子中既有活泼的Al-C键,又有高能量的叠氮基($-N_3$)。接触空气能自燃、爆炸,是一种重要的含能材料。由于DEAA的Al-C键的活泼性和 $-N_3$ 可分解放出氮气,它又是制备超硬陶瓷氮化铝的比较理想的前驱物。目前对DEAA的合成、结构和性质的报道不多,且不尽一致,本文就此问题做进一步探索研究。

2 DEAA的合成

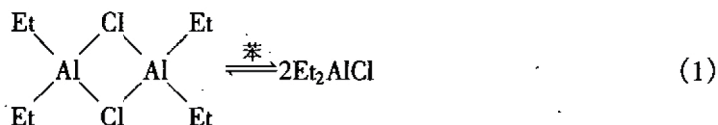
2.1 反应溶剂的选择

我们曾报道过DEAA合成方法,得到了较高的产率^[1]。这一合成方法的关键是要有一种合适的溶剂。在通常情况下,原料一氯二乙基铝是以二聚体



形式存在,可溶于非极性的碳氢化合物溶剂中。它与含活泼氢的质子溶剂发生质子交换反应;与含不饱和键的溶剂发生加成反应;与具有较强的给电子能力的碱性溶剂,如醚、胺、膦等形成1:1的配合物。这种配合物比较稳定,例如 $Et_2O \cdot AlEt_2Cl_n$ 在 $100^\circ C$ 以下可以真空蒸馏。合成DEAA的另一种原料叠氮化钠,是无机盐,难溶于非极性碳氢化合物中。因此,用一氯二乙基铝与叠氮化钠在烃类溶剂中制备DEAA是典型的多相反应。经研究,苯是较理想的溶剂,因为苯有大 π 电子结构,具有一定的给电子体的性质,可能有如下的

性质,可能有如下的作用:苯的 π 电子与 Et_2AlCl 形成极微弱的配合物,促进下列反应进行,有少量未配合的 Et_2AlCl 单体存在^[2],有利于 $-\text{N}_3$ 的取代反应:



目前还未见直接测量数据证明一氯二乙基铝二聚体与单量体的平衡存在。但 PMR 光谱表明上述反应在苯中比在环戊烷中快十几倍^[3]。也有文献^[4]指出:碱性碳氢化合物(如苯)能选择地溶解 Me_3Al 单量体。PMR 研究^[5]指出: R_3Al 单量体在 CH_2Cl_2 溶剂中有某种程度的溶剂化。这些都说明在苯溶剂中,有反应(1)存在的可能性。即使这样,反应也是很慢的,还需要在较高温度、强烈地搅拌下,长时间地反应才能得到满意的收率。而用环己烷、正己烷作溶剂,在同样条件下,一氯二乙基铝基本上不转化。这一现象为进一步寻找理想溶剂提供了依据。

2.2 反应温度的选择

文献报道由 Et_2AlCl 与 NaN_3 制备 DEAA 的反应在室温进行。本小组在苯溶剂中制备 DEAA,在室温下搅拌反应 12h,DEAA 的收率为 65%。在同样条件下,回流反应 2h,DEAA 的收率达 66.7%,反应 12h 后,DEAA 的收率不再增加。增加反应温度,在反应初期 DEAA 的收率明显地增加,这可能是由于温度增加使二聚体的一氯二乙基铝加速解离成单量体一氯二乙基铝,有利于取代反应的缘故。

2.3 DEAA 的蒸馏

文献报道,在 0.125Pa 下 DEAA 的沸点为 63°C ^[6];在 0.375Pa 下,DEAA 馏份的沸点为 $65 \sim 69^\circ\text{C}$ ^[7]。这在一般实验室中不易做到,工业生产上更不方便。本实验室提高蒸馏温度,得到了 DEAA 的温度-压力关系,见表 1。

表 1 DEAA 的沸程与蒸气压

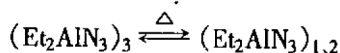
Table 1 Boiling range of DEAA vs vapor pressure

A	蒸气压 $p/(\text{Pa})$	0.5	2	3	3.5
	沸程/ $^\circ\text{C}$	74 ~ 76	76 ~ 78	76 ~ 79	76 ~ 80
B	蒸气压 $p/(\text{Pa})$	213.3	266.6	333.3	799.9
	沸程/ $^\circ\text{C}$	100 ~ 102	104 ~ 108	108 ~ 112	122 ~ 124

用这两组实验数据作图得到两条直线(见图 1),其斜率相差很大,说明蒸馏过程中物态发生了变化。

在低压、低温下的 I 阶段蒸出来的可能是 DEAA 的三聚体(液态结构) $(\text{Et}_2\text{AlCl})_3$ 。

在较高压力、较高温度的 II 阶段蒸出来的可能是某种解离体,例如 Et_2AlN_3 、 $(\text{Et}_2\text{AlN}_3)_2$ 。即在较高的温度下,三聚体的 DEAA 发生解离:



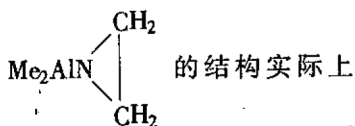
类似现象在烷基铝配合物中是普遍存在的。 Et_2AlNHMe 在减压蒸馏时得到两个馏份^[8]: 馏份 I ($32 \sim 33^\circ\text{C}/0.125\text{Pa}$), 馏份 II ($108 \sim 110^\circ\text{C}/0.125\text{Pa}$), 经质谱分析为三聚体。

放置后,特别是在常压下转移时,馏份 I 变成馏份 II 的结构。又如 $\text{Et}_n\text{AlCl}_{3-n} \cdot \text{OR}_2$ 可在 100°C 以下真空蒸馏^[9],而在常压下 $100 \sim 200^\circ\text{C}$ 时则分解为原来的两个组分 $\text{Et}_n\text{AlCl}_{3-n}$ 和 OR_2 ^[10]。

在图 1 中两条直线相交的温度大约是 90°C ,即在 90°C 左右 $(\text{Et}_2\text{AlN}_3)_3$ 开始有解离发生,在 100°C 以上蒸馏出来的是单量体 Et_2AlN_3 。对这一现象的本质的研究仍在继续。

3 DEAA 的结构

文献报道^[11],X-射线衍射测得二甲基环丙胺基铝



是(I),测得二甲基甲胺基铝 Me_2AlNHMe 也为 $(\text{AlN})_3$ 的六元环状结构^[12]。后者的稳定异构体(m.p. 110°C)是椅式构象,三个 N-Me 处于平伏键;稳定性较低的异构体(20°C 可熔化)是反式 N-Me 的扭船式构象。有文献报道, Me_2AlN_3 是 $(\text{AlN})_3$ 六元环状结构,是椅式构象^[7]。看来 Al-N 单元构成六元环分子构架是有机铝含氮衍生物中存在的普遍现象。

文献报道在苯溶剂中,用冰点降低法测得 DEAA 的分子量为 379,而相应的三聚体为 381,所以推论 DEAA 是三聚体(II)的平面结构^[6],属 D_{3h} 对称。

本实验室的文献^[1]报道了 DEAA 的红外谱图。参照 Me_2AlN_3 和 Et_2GaN_3 ^[13](二者均为六元环结构)的红外谱图,解析 DEAA 的红外谱图见表 2。

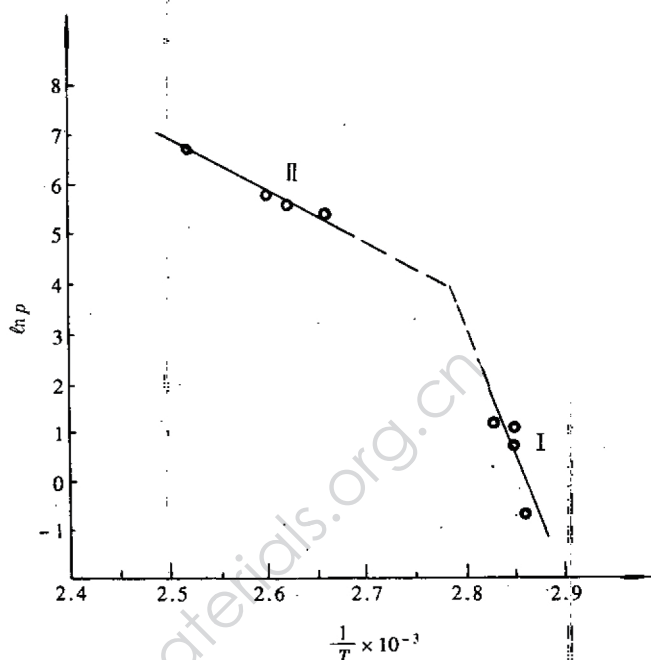
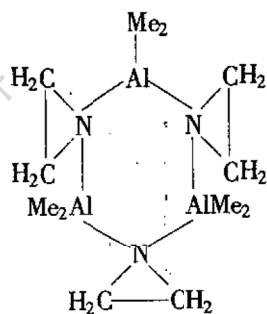
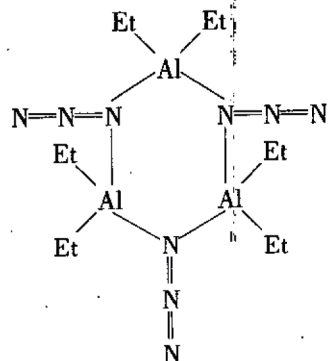


图 1 DEAA 的沸程与蒸气压力的关系

Fig.1 Boiling range of DEAA vs vapor pressure



(I)



(II)

表 2 DEAA 红外谱图数据
Table 2 Data of DEAA IR spectra

波数/(cm ⁻¹)	3350	2930	2890	2850	2450	2145	
峰强度	弱	极强	极强	极强	弱	极强	
峰归属	2145 + 1230	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	1230 × 2	$\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$	

波数/(cm ⁻¹)	1460	1405	1230	1020	980	920	875
峰强度	中强	中强	极强	中强	中强	弱	中强
峰归属	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$	P(C - C)	$\nu(\text{C} - \text{C})$	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	$\delta(\text{N}_3)$

波数/(cm ⁻¹)	650	542	462	400	300	290	
峰强度	极强	弱	弱	弱	弱	弱	
峰归属	$\delta_{\text{as}}(\text{Al} - \text{C}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{Al} - \text{C}_2)$	$\delta_{\text{s}}(\text{N}_3)$	$\delta(\text{Al} - \text{C}_2)$	Al - N	$\delta(\text{环})$	

测得 DEAA 的 ^1H NMR 谱 (如图 2 所示)。只有 $\delta = 0.078\text{ppm}$ (相对参考标准, 以下同), 四重峰, 2H 和 $\delta = 0.986\text{ppm}$, 三重峰, 3H 两种质子化学位移, 即只有相同的 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 基团存在于 DEAA 中。

红外和 ^1H NMR 谱说明文献报道的 DEAA 在低温液态时为 $(\text{AlN})_3$ 六元环三聚体结构是正确的。

前述的蒸馏试验中, 在小于 90°C 时, DEAA 的蒸气压很低, 说明此时的气相 DEAA 可能为三聚体; 大于 100°C 时, 气相的 DEAA 可能是单量体。

4 DEAA 的性质

4.1 DEAA 对水和氧的活性

正象从分子结构预言的那样, DEAA 对水和氧是高度敏感的。在处理 DEAA 的过程中, 如果不慎, 有微量空气进入体系, 瓶壁上立即产生白色固体。使用后的容器壁上残留的 DEAA, 遇到空气, 立即冒白烟, 接着器壁上生成一层极薄的白色固体膜。

DEAA 从注射针头滴到空气中, 立即激烈地自燃, 产生明亮火焰; 同时飘散出黑灰色烟, 可能是燃烧不完全的 C; 滴到地上的为白色絮状 Al_2O_3 固体。

DEAA 的液滴滴到皮肤上, 剧烈反应放出大量热, 能烧伤皮肤。在处理 DEAA 时, 一定要带好橡胶手套, 防止与皮肤接触。

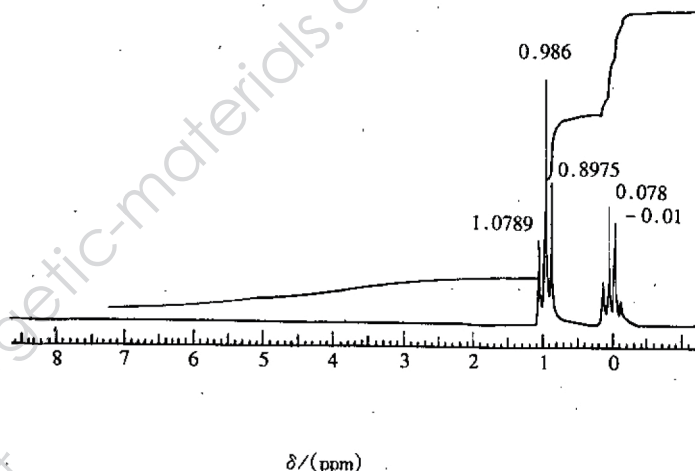


图 2 DEAA ^1H NMR

Fig. 2 ^1H NMR spectrum of DEAA

DEAA 溶于苯中,形成透明的溶液,将少量(约 2ml)的 DEAA 与等体积苯的混合物倾倒在空气中洁净的玻璃板上,不立即发生自燃,但有白色烟冒出,液体中有气泡产生,溶剂挥发后留下白色絮状固体。

4.2 DEAA 的热稳定性

800Pa 压力下,DEAA 可以在 122~124℃蒸馏;266~400Pa 下,在 190℃油浴中长时间加热不发生爆炸;400Pa 下,用低于 420℃空气浴加热 DEAA,只发生激烈回流而不分解;当空气浴温度在 460~570℃时,DEAA 可发生快速分解,但不爆炸。分解的气相产物有氮、乙烯和乙烷等。分解剩下的棕黄色固体(有 C)经红外光谱测定为 AlN 粉体,经电镜扫描为纳米级颗粒。尚未分解的液体的红外光谱图与试验前的 DEAA 红外谱图一样,无明显变化。这说明 DEAA 在 460~570℃的高温下分解时,不会发生自催化反应。

Al-N₃ 键的形式离子键度为 47%^[14],基本上属共价键。当有两个供电子的乙基连在 Al 原子上,Et₂AlN₃ 本应是不稳定的化合物,而实验证明它是一个热稳定性相当好的化合物。这与 Et₂AlN₃ 的三聚体结构有关。在 (AlN)₃ 的六元环架子结构中,每个 Et₂AlN₃ 的 Al-N_a=N_b=N_c。中的 N_a 上的独对电子与另一个 Et₂AlN₃ 的 Al 原子形成一个配位键,一方面满足了 Al 原子的价电子八偶体要求,另一方面降低了 -N₃ 中三个 N 原子上电子密度。-N₃ 基上电子密度降低,是叠氮化合物稳定的原因^[15]。

文献报道^[16],在环己烷中,Me₃Al 与 Me₂NH 或 MeNH₂ 形成配合物的生成焓约为 125.5kJ/mol。它比与 OMe₂ 配合的生成焓(84.1kJ/mol)、与四氢呋喃(THF)配合的生成焓(95.8kJ/mol)、与 PMe₃ 配合的生成焓(87.9kJ/mol)都大。在二氯甲烷和十二碳烷中 AlEt₃ 与吡啶形成配合物的生成焓分别为 116.7kJ/mol 和 121.3kJ/mol。这些都说明 Al 与 N 原子间形成的配价键比较牢固。

DEAA 三聚体中有三个 N→Al 配键(Ⅲ),且 -N₃ 是高电子密度的配体,形成的 (AlN)₃ 六元环架子角张力不大,必然是比较稳定的结构。三聚体要比单量体稳定得多。按胺的配合物估计,三聚体的能量要比单量体低 376.6kJ/mol。

DEAA 溶在环己烷、正己烷和苯等溶剂中,仍以三聚体存在,可使 DEAA 的运输、保存会更安全。

当较大量 DEAA 放到空气中时,会发生激烈地自燃,放出大量的热,使 DEAA 本身的温度达到三聚体解离的温度,由三聚体变为单量体,这时 DEAA 的 -N₃ 上电子密度重新增加,具有不稳定性,温度达到 -N₃ 分解温度时,就会发生激烈分解反应,放出热量,进一步加速分解,甚至发生爆炸反应。DEAA 的以上特性说明,在一定的条件下,它可望作为一种能自燃,并从燃烧转爆轰的材料;在平稳热解时又是制备 AlN 功能材料的优良前驱物。

当在 THF 中合成 DEAA 时,得到的是 Et₂Al·N₃·THF 配合物^[17]。Al 原子的缺电子轨道与 THF 的 O 原子上独对电子形成配价键。Et₂AlN₃·THF 是单量体,不利于 -N₃ 的电子密度的分散,达不到稳定,故具有不安定因素,受到光和热撞击等外界刺激就产生剧烈分解、爆炸。所以与给电子的碱性配体形成配合物的 DEAA 在贮存时,一定要避光、低温、防止碰撞等。



5 结 论

结构分析证明, DEAA 在常温下是六元环平面结构的三聚体, 这与它在 400℃ 的高温下蒸馏所表现出的热稳定性很吻合。在 400Pa 的条件下, DEAA 被加热到 460 ~ 570℃ 时才开始分解, 只要连续排出分解产生的气体, 不会发生爆炸, 所生成的固体物质是氮化铝。因此, DEAA 不仅可作为在大气中自动点火甚至爆炸的优良燃料, 而且还是用化学气相沉积法制备高性能陶瓷氮化铝的优良先驱物。

参 考 文 献

- 1 高占先等. 含能材料, 1996, 4(1): 1 ~ 5
- 2 Jeffery E A, et al. Aust. J. Chem. 1968, 21: 649
- 3 Mole T, et al. Organoaluminum Compounds, Elsevier, 1972, 28
- 4 Mole T, et al. Organoaluminum Compounds, Elsevier, 1972, 109
- 5 Mole T, et al. Organoaluminum Compounds, Elsevier, 1972, 111
- 6 Müller J, et al. Z. Anorg. Allg. Chem., 1966, 384(5-6): 261
- 7 Boyd D C, et al. Chem. Materials, 1989, 1(1): 119
- 8 Gosling K, et al. Chem. Soc. A. 1969: 1738
- 9 Gallais F, et al. Compt. Rend. 1964, 259: 785
- 10 Mole T, et al. Organoaluminum Compounds Elsevier, 1972, 25
- 11 Atwood J L, et al. J. Am. Chem. Soc., 1972, 92: 285
- 12 Gosling K, et al. Chem. Commun. 1970, 1617
- 13 Müller J, et al. J. Organometal Chem. 1968, 2: 37
- 14 Fair H D, et al. Energetic Materials, 1977, 1: 19
- 15 Henrickson C H, et al. Inorg. Chem. 1968, 7: 1047
- 16 Dehnicke K. Angew Chem. Internat. Ed., 1967, 6(3): 240
- 17 Martin I, et al. J. Organometal Chem. 1966, 5(6): 584

MOLECULAR STRUCTURE AND PROPERTIES OF DIETHYLALUMINUM AZIDE

Zhou Keyan Sun Yu Yie Yaping Gao Zhanxian

(College of Chemical Engineering, University of Technology, Dalian 116012)

Li Changqing

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Chengdu 610003)

ABSTRACT Based on the preceding report about DEAA synthesis, the solvent choice for synthesis reaction, distillation conditions and the main properties are further described. The molecular structure of DEAA was determined by means of infrared spectrum, ^1H NMR and other methods. The results identify that DEAA is a trimer with stable six-membered ring structure. The behavior of DEAA in distillation under different temperature and pressure agrees with the results of its structure analysis. It can be concluded that DEAA is a compound with acceptable thermal stability, which could be used as a self-ignitable pyrophoric agent and a promising precursor used to prepare super-hard material aluminum nitride (AN).

KEYWORDS diethylaluminum azide (DEAA), molecular structure, thermal stability, trimer.



作者简介 周科衍(Zhou Keyan), 浙江鄞县人, 1927年1月13日生。1947年上海圣约翰大学化学系毕业, 现任大连理工大学教授。1980年赴德国亚琛工业大学作访问学者, 1981年~1990年与德国亚琛工业大学合作, 从事过渡金属络合催化烯烃齐聚研究。近年来进行纳米半导体材料及含能材料研究。发表论文30余篇, 撰写了由高教出版社出版的《有机化学实验》等三部著作。