

文章编号: 1006-9941(2014)05-0719-03

B(N₃)₃ 的简便合成方法

丁可伟, 李陶琦, 纪晓唐, 郝晓春, 卜建华, 葛忠学, 潘清, 王明

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 以三溴化硼和三甲基叠氮硅烷为起始原料, 以乙腈为溶剂, 经过低温反应在液相中合成了三叠氮化硼(B(N₃)₃), 并通过蒸馏分离出淡黄色液体样品, 产物通过傅里叶变换红外光谱和¹⁴N NMR进行了表征, 实现了 B(N₃)₃ 的简便合成。

关键词: 无机化学; 多叠氮化合物; 三叠氮化硼 B(N₃)₃; 合成; 表征

中图分类号: TJ55; O61

文献标志码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.05.027

1 引言

发射药和推进剂中引入叠氮基, 既可增加能量, 又可降低火焰温度, 因此叠氮基化合物, 如叠氮硝胺、叠氮烷烃、叠氮基胺和叠氮基醚等, 在含能增塑剂、含能粘合剂、氧化剂和其它添加剂的研制方面有着独特的作用^[1-2]。近年来, 多叠氮化合物(Polyazides)^[3]的合成使叠氮基化合物的研究焕发出新的活力, 多达18种元素形成的多叠氮化合物已成功合成^[3-11]。其中三叠氮化硼(B(N₃)₃)含氮量高达91.97%, 有很强的能量储备能力。其最稳定构型为平面三角形, 如图1所示, 具有C_{3h}对称性, 分子中B原子表现出强烈的缺电子性, 极易和胺、醚等形成配合物^[12], 有望应用于一系列含能添加剂中。

然而, B(N₃)₃的合成一般通过气相法进行, 如Julanna V. Gilbert等将氩气稀释后的三氯化硼(BCl₃: Ar = 1:100)和叠氮酸(HN₃: Ar = 1:100)按1:3混合, 经常温反应后在氩气氛中生成B(N₃)₃^[4]; Foo-tim Chau等将稀薄的三溴化硼气体通过新制备的叠氮化银粉末, 经相反应生成气相B(N₃)₃, 并用光电子能谱对其进行了表征^[13]。然而, 气相合成法一般需要特殊的实验设备, 操作工序多, 少量产物存在于其它气体介质中, 给应用研究带来不便。

为此, 本研究选择三溴化硼和三甲基叠氮硅烷

(TMSA)为起始原料, 在液相中合成了B(N₃)₃, 克服现有气相合成法的不足, 提供了一种B(N₃)₃的简便合成方法。

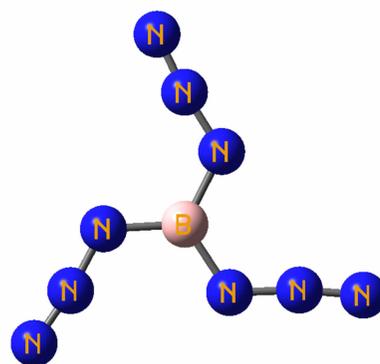


图1 B(N₃)₃ 的稳定构型

Fig.1 Optimized geometrical structure of boron triazide B(N₃)₃

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂: 三甲基叠氮硅烷, 三溴化硼, 三氟化硼乙醚络合物, 乙腈均为市售分析纯级。

仪器: 上海精密科学仪器有限公司JA 5003B型分析天平; Nicocet 5700 FT-IR型傅里叶变换红外光谱仪, 红外光谱由溴化钾夹片法测定; Bruker 400 MHz核磁共振仪。

2.2 实验过程

氩气保护下, 将2.0 mL三甲基叠氮硅烷加入含5.0 mL无水乙腈的反应瓶中, 冰浴冷却, 在搅拌下快

收稿日期: 2013-10-17; 修回日期: 2014-02-08

作者简介: 丁可伟(1984-), 男, 助理研究员, 主要从事含能材料的合成研究。e-mail: keweiding@gmail.com

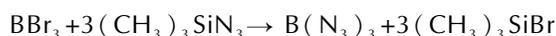
通信联系人: 葛忠学(1966-), 男, 研究员, 主要从事含能材料的合成研究。e-mail: gzx204@sina.com.cn

速注入 1.26 g 三溴化硼, 然后缓慢升至室温继续反应。用红外光谱监测反应液, 直到三甲基叠氮硅烷反应完全。常压蒸馏反应液, 收集 42 ~ 45 °C 馏分, 得到淡黄色液体。

3 结果与讨论

3.1 原料选择

与在稀薄的气相介质中合成 $B(N_3)_3$ 相比, 液相合成更常规更实用。经实验筛选, BBr_3 具有非常高的反应活性, 比另一种商品化试剂三氟化硼乙醚更适合作为 $B(N_3)_3$ 的合成原料。无机叠氮试剂在有机溶剂中溶解性很差, 而叠氮酸剧毒且易爆, 因此, 兼具溶解性和反应活性的三甲基叠氮硅烷(TMSA)是该实验的理想原料。二者在室温下即可反应, 合成路线如下:



$B(N_3)_3$ 在溶液中比较稳定。利用 $B(N_3)_3$ 和溶剂沸点的差异, 可通过蒸馏得到 $B(N_3)_3$ 纯品, 为淡黄色液体。要注意的是, $B(N_3)_3$ 极易爆炸, 尤其是纯品, 转移等操作宜在溶液中进行。实验过程中要严格控制剂量, 并佩戴好防护措施。

3.2 $B(N_3)_3$ 的表征

由于 $B(N_3)_3$ 纯品极易爆炸, 本课题组曾尝试用液质联用分析 $B(N_3)_3$ 的乙腈溶液, 但即使选用软电离方式, 除了获得 $m/z=28(N_2)$ 信号外, 未发现对鉴定结构有用的其它信息, 因此本研究中未提供质谱数据。但是 $B(N_3)_3$ 在红外光谱上有极其明显的特征吸收峰, 尤其是叠氮基, 在反应过程中, 可以明显监测到原料消失, 产物生成的过程。如图 2 所示, 原料三甲基叠氮硅烷(TMSA)的主要红外峰在 2135, 842 cm^{-1} , 随着反应的进行, 这组峰强度逐渐减小, 最终被产物的特征峰替代: 2154 cm^{-1} 处的强峰为叠氮基不对称伸缩振动的特征峰; 1354, 1099 cm^{-1} 处的一组强峰是叠氮基对称伸缩振动的特征峰。该组数据和 Al-Jihad 等^[4]报道的气相 $B(N_3)_3$ 的红外峰(2163, 1360, 1100 cm^{-1})吻合较好, 细微差别是由产物相态不同引起的。

同时, 本研究尝试对 $B(N_3)_3$ 进行室温¹⁴N NMR 表征。样品在氘代乙腈中的核磁共振谱有三个清晰可辨的 N 信号, 化学位移分别位于 -257, -139, -170, 依次归属为叠氮基上的 $N_\alpha, N_\beta, N_\gamma (M-N_\alpha-N_\beta-N_\gamma)$ 。

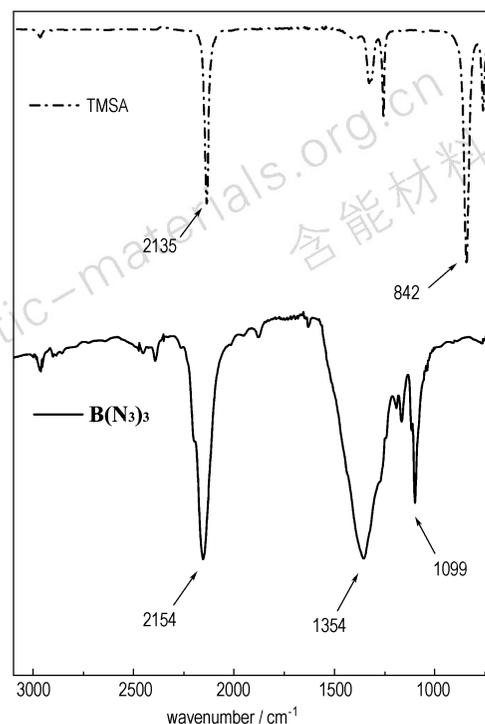


图 2 $B(N_3)_3$ 和 TMSA 的红外光谱图

Fig. 2 IR spectrum of $B(N_3)_3$ and trimethylsilylazide(TMSA)

4 结论

以三溴化硼和三甲基叠氮硅烷为起始原料, 在乙腈中经低温反应合成出 $B(N_3)_3$, 并通过蒸馏分离出样品。该方法所需设备简单, 操作工序少, 实验条件温和, 实现了 $B(N_3)_3$ 的简便合成。

参考文献:

- [1] 施明达. 一种新型含能材料-叠氮有机化合物[J]. 火炸药, 1992 (4): 24-30.
- [2] 周明川. 国外叠氮有机化合物的研究[J]. 固体火箭技术, 1990 (1): 59-63.
ZHOU Ming-chuan. Study on organic azide compounds in abroad[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 1990(1): 59-63.
- [3] 丁可伟, 李陶琦, 葛忠学, 等. 多叠氮类化合物的合成研究进展[J]. 含能材料, 2013, 21(1): 116-120.
DING Ke-wei, LI Tao-qi, GE Zhong-xue, et al. Review on synthesis of polyazides[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(1): 116-120.
- [4] Al-Jihad I A, Liu B, Linnen C J, et al. Generation of NNBN via photolysis of $B(N_3)_3$ in low-temperature argon matrices: IR spectra and ab initio calculations[J]. *J Phys Chem A*, 1998, 102: 6220-6226.

- [5] Haiges R, Boatz J A, Williams J M, et al. Preparation and characterization of the binary group 13 azides $M(N_3)_3$ and $M(N_3)_3 \cdot CH_3CN$ ($M = Ga, In, Tl$), $[Ga(N_3)_5]^{2-}$, and $[M(N_3)_6]^{3-}$ ($M = In, Tl$) [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 8828–8833.
- [6] Banert K, Joo Y H, Rffer T, et al. The exciting chemistry of tetraazidomethane [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 1168–1171.
- [7] Haiges R, Boatz J A, Vij A, et al. Polyazide chemistry: preparation and characterization of $Te(N_3)_4$ and $[P(C_6H_5)_4]_2[Te(N_3)_6]$ and evidence for $[N(CH_3)_4][Te(N_3)_5]$ [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42: 5847–5851.
- [8] Haiges R, Boatz J A, Christie K O. The Syntheses and structure of the vanadium(IV) and vanadium(V) binary azides $V(N_3)_4$, $[V(N_3)_6]^{2-}$, and $[V(N_3)_6]^-$ [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 8008–8012.
- [9] Haiges R, Vij A, Boatz J A, et al. First structural characterization of binary As and Sb azides [J]. *Chem Eur J*, 2004, 10: 508–517.
- [10] Haiges R, Boatz J A, Schneider S, et al. The binary group 4 azides $[Ti(N_3)_4]$, $[P(C_6H_5)_4][Ti(N_3)_5]$, and $[P(C_6H_5)_4]_2[Ti(N_3)_6]$ and on linear Ti-N-NN coordination [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 3148–3152.
- [11] Haiges R, Boatz J A, Bau R, et al. Polyazide chemistry: The first binary group 6 azides, $Mo(N_3)_6$, $W(N_3)_6$, $[Mo(N_3)_7]$, and $[W(N_3)_7]$, and the $[NW(N_3)_4]$ and $[NMo(N_3)_4]$ ions [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44: 1860–1865.
- [12] Fraenk W, Haberer T, Hammerl A, Highly energetic tetraazidoborate anion and boron triazide adducts [J]. *Inorg Chem*, 2001, 40: 1334–1340.
- [13] Fengyi L, Xiaoqing Z, Jianping Z, et al. A simple method to generate $B(N_3)_3$ [J]. *Chem Phys Lett*, 2006, 419: 213–216.

Convenient Synthesis of B(N₃)₃

DING Ke-wei, LI Tao-qi, JI Xiao-tang, HAO Xiao-chun, BU Jian-hua, GE Zhong-xue, PAN Qing, WANG Ming

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: Boron triazide ($B(N_3)_3$) was synthesized via low-temperature reaction in acetonitrile with trimethylsilylazide and boron tribromide as starting materials. The structure of target compound was characterized by means of IR and ¹⁴N NMR.

Key words: inorganic chemistry; polyazides; boron triazide ($B(N_3)_3$); convenient synthesis; characterization

CLC number: Tj55; O61

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.05.027