

低熔点晶体叠氮二乙基铝的合成和证明

张小航 高占先*

(大连理工大学化工学院, 大连 116012)

关键词: 叠氮二乙基铝(DEAA) 合成 熔点 ^{27}Al NMR谱
分类号: O627.31

叠氮二乙基铝(DEAA)是叠氮有机铝化合物中比较重要的一个化合物,但对DEAA的合成报道很少,还没有分离出纯的DEAA的报道。对它的研究有着重要的理论意义和应用价值。DEAA用作叠氮化试剂可用于多种叠氮化反应^[1-3];作为MOCVD前体物,由DEAA可制得性能优良的纳米级AlN材料,如AlN微晶薄膜^[4-6]和AlN粉末材料;DEAA是高含能材料,在国防和空间技术领域有着潜在的应用前景。

文献报道的DEAA的合成方法按原料可分为三种^[7-10],其中以叠氮化钠和氯化二乙基铝(DEAC)为原料的合成方法应用较广,得到的DEAA为无色透明液体,熔点为 -130°C ^[11]。但笔者曾得到过固体DEAA^[12]。因此,本文将主要就DEAA的形态问题展开研究。

1 实验部分

1.1 试剂及使用的主要仪器

所用操作都采用标准Schlenk、真空线及手套箱等技术。溶剂经钠丝回流精制,NaN₃于115°C在真空中干燥数天。用日立260D-50红外光谱仪KBr盐片涂膜法测定红外光谱,用Bruker FX-90QXR核磁共振仪测定核磁共振氢谱,以CDCl₃为溶剂、TMS为内标。 ^{27}Al 核磁共振谱是在Bruker MSL-400型核磁共振仪上测定的,Al(H₂O)₆作外标。

1.2 DEAA的合成

参照文献^[10]合成DEAA,在室温下,在Schlenk瓶中依次加入NaN₃、苯和DEAC,剧烈搅拌反应24小时。常压蒸除溶剂,减压蒸馏收集122~124°C/0.67kPa的馏分。

1.3 电位滴定法测定产物中DEAC的含量

1.3.1 水解液的制备^[13]

把Schlenk瓶抽空充氮数次,加入 m 克DEAA,用苯稀释,慢慢地加入稀HNO₃,完全水解DEAA。分出水相后,有机相和水解瓶用去离子水洗涤,合并水相,转移到50mL容量瓶中,用去离子水稀释到刻度线。

1.3.2 电位滴定法测定Cl⁻的浓度

收稿日期:2000-12-12。收修改稿日期:2001-02-06。

中国工程物理研究院基金资助(No. 95050332)。

*通讯联系人。

第一作者:张小航,男,26岁,硕士研究生;研究方向:叠氮有机铝化合物的合成。

用移液管取 5mL 水解液,加入到 50mL 烧杯中,加入 10mL 丙酮、10mL 45% 的硝酸。滴加标准硝酸银溶液,直至溶液的电位发生突变。记下体积 V_{AgNO_3} 。

1.3.3 DEAC 含量的计算

$$\text{Et}_2\text{AlCl}(\text{wt}/\%) = \frac{M_{\text{AgNO}_3} \cdot V_{\text{AgNO}_3} \cdot \frac{50}{5} \times 120.5}{1000 \cdot m} \times 100\% \quad (1)$$

M_{AgNO_3} : 标准 AgNO_3 溶液摩尔浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$);

V_{AgNO_3} : 消耗标准 AgNO_3 溶液的体积 (mL);

m : DEAA 样品的质量 (g)。

2 结果与讨论

2.1 DEAA 的合成

将文献^[10]合成 DEAA 的反应条件进行了优化,在不同的原料比下合成了 DEAA,其结果如表 1 所示。随着原料 NaN_3/DEAC 摩尔比的增加,DEAA 的产率增加,都比文献报道的产率高,由文献的 74% 增加到 83%。这是第一次得到晶体 DEAA 的报道。

表 1 不同反应条件下 DEAA 的产率及形态

Table 1 Yield and Morphology of DEAA in Different Reaction Condition

No.	solvent	DEAC/ NaN_3 (mol/mol)	morphology of DEAA	yield/%
1	benzene	1:1	liquid	78.0
2	benzene	1:1	liquid	79.8
3	benzene	1:1	liquid	—
4	benzene	1:1.1	crystal	74.1
5	benzene	1:1.2	crystal	76.0
6	benzene	1:1.2	crystal	76.6
7	benzene	1:1.2	crystal	77.3
8	benzene	1:1.3	crystal	82.8

2.2 DEAA 的形态

文献报道^[11]DEAA 是一种无色透明的油状液体,凝固点是 -130°C 。笔者在 $1.33 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 蒸馏 DEAA,用液氮冷却产物,熔封产物于羊角瓶中,得到的无色晶体产物,室温下放置数月没有变化,而在 N_2 下变成常压时,固体产物变成液体。在 0.27kPa 下分离产物,得到的无色透明油状的液体,静置 4~5h 后出现针状的结晶,随着时间的延长,逐渐形成或直径约为 5~6mm 簇状,或纤细的纤维状,最终全部变为晶体,或呈须状或呈簇状。反复试验,发现产物的形态与反应前原料 NaN_3 与 DEAC 的配比有关,如表 1 所示。原料 NaN_3/DEAC 摩尔比大于 1,容易得到晶体产物。查看两年前合成的液体产物,其中有一个试样 (No. 4) 也变成了晶体,还有一个试样中有部分变成簇状晶体附于壁上。

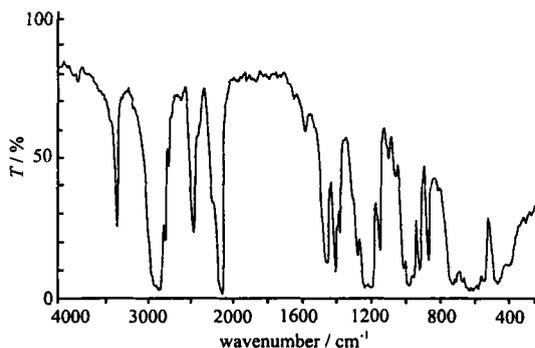


图 1 晶体 DEAA 的红外光谱图

Fig. 1 IR spectrum of crystal DEAA

用经典的和用 DSC 两种方法测定无色晶体的熔点,都测得熔程为 28~29℃。这和文献报道的 DEAA 的凝固点为 -130℃ 相差甚大。

2.3 晶体产物的结构表征

测得晶体的中红外光谱(图 1)并解析其数据列入表 2。在 20℃ 测得晶体的 ^1H NMR 谱如图 2 所示,在化学位移 0.08 处有一组 $-\text{CH}_2-$ 的四重裂分峰,在 1.05 处有一组 $-\text{CH}_3$ 的三重裂分峰,两组峰面积的比近似 2:3,正是乙基接在铝原子上的证明。这些谱图、数据与文献^[6]报道的液体 DEAA 的谱图、数据完全一致。由此可以证明无色晶体就是文献报道的液体 DEAA。

No.	PPM	freq / Hz	intensity
1	1.14	101.84	5609
2	1.05	94.03	18340
3	1.02	91.10	1851
4	0.95	86.21	10034
5	0.21	13.83	2591
6	0.12	11.02	9059
7	0.04	3.21	7579
8	-0.06	-5.58	3207

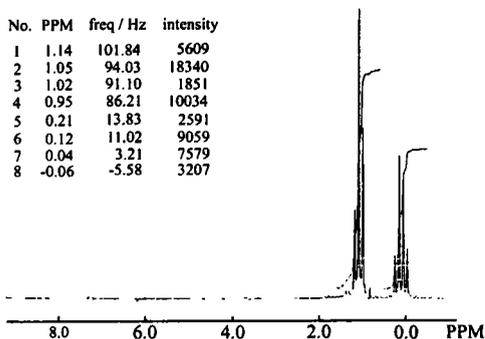


图 2 晶体 DEAA 的 ^1H NMR 谱图

Fig. 2 ^1H NMR spectrum of crystal DEAA

表 2 晶体 DEAA 红外光谱图解析数据

Table 2 Data of Crystal DEAA IR Spectrum

wave number/ cm^{-1}	3350	2930	2980	2850	2450	2145	1460	1405	1230	
peak intensity	m	vs	vs	vs	m	vs	m	m	vs	
peak assignment	2145 + 1230	$\nu_s(\text{CH}_3)$	$\nu_s(\text{CH}_2)$	$\nu_s(\text{CH}_3)$	1230 * 2	$\nu_s(\text{N}_2)$	$\delta_s(\text{CH}_3)$	$\delta_s(\text{CH}_2)$	$\nu_s(\text{N}_3)$	
wave number/ cm^{-1}	1020	980	920	875	650	542	462	400	300	290
peak intensity	m	m	m	m	s	s	m	w	w	w
peak assignment	$\delta_{(c-o)}$	$\nu_{(c-o)}$	$\delta_s(\text{CH}_3)$	$\delta(\text{N}_2)$	$\delta_s(\text{Al-C})$	$\nu_s(\text{Al-C})$	$\delta(\text{N}_2)$	$\delta_s(\text{Al-C})$	Al-N	$\delta(\text{cycle})$

2.4 形成液体产物和晶体产物的原因

为什么同一个反应在操作过程、实验仪器等完全相同的条件下,产物的状态有如此大的差异?可能与 DEAA 的纯度有关。在减压蒸馏粗产物时,先后收集产物馏分在 A、B 两个羊角瓶中,B 瓶中的样品逐渐变为无色晶体,而 A 瓶中样品放置数月后仍为无色透明液体。由此可以推测在原料 NaN_3/DEAC 摩尔比大于 1 时,容易得到晶体产物的原因是反应进行得较完全,使蒸馏得到的 DEAA 中有很少的 DEAC。得到液体产物是因为减压蒸馏时没有能够分离出未反应的 DEAC。为此,做了下列实验:

(1) 将减压蒸馏得到的液体产物重新减压蒸馏,将前馏份收集在 A 瓶中,其余的收集在 B 瓶中。放置数小时后,B 瓶中馏份结晶成无色晶体,而 A 瓶中馏份仍然是无色透明液体。

(2) 将同一次实验得到的晶体产物分装在 A、B 两个样品瓶中,同时加热至 30℃ 熔化,都变为无色透明液体。向 A 样品加入 5% (V/V) 的 DEAC 并混合均匀,B 样品不做任何处理。再用冷浴冷却 A 和 B 样品,A 仍旧保持无色透明液体状,B 则重新结晶为无色晶体。

(3) 分别测定晶体产物和液体产物中 DEAC 的百分含量,结果列于表 3。液体产物中含有千分之二以上的 DEAC。由此可见 DEAA 中只要有微量的 DEAC 就呈液体状。

从理论上进行分析,DEAA 应该是晶体,其熔点在 30℃ 左右也是比较合理的,理由是:(1) 观察液体产物的外观状态,其在室温下是十分粘稠的油状物。按照晶体学的理论^[15]和相图分析,低熔点的晶体物质由于杂质的存在而难以结晶,形成具有最低共熔点的油状物,而油状物一旦除去了其中的杂质,即易于结晶。(2) 文献报道^[16,17] $\text{R}_2\text{AlNR}'\text{R}''$ 和 $\text{R}_2\text{AlOR}'$ 等多为晶体,

表 3 DEAA 中 DEAC 的含量
Table 3 Content of DEAC in DEAA

No.	state	DEAC/NaN ₃ (mol/mol)	DEAC(wt)/%
1	crystal	1: 1.2	0.036
2	liquid	1: 1	0.542
3 ^[10]	liquid	1: 1.2	0.244

DEAA 也应该是晶体。

DEAA 的熔点为 28 ~ 29°C, 前人未得到晶体产物, 是没有得到纯的 DEAA。

DEAA 的熔点为 28 ~ 29°C, DEAC 的熔点为 -50°C, 从以上的实验结果和理论分析可知, DEAA/DEAC 可能形成最低共熔点的混合物。文献报道 DEAA 的熔点为 -130°C, 可能是 DEAA/DEAC 的某一组成下的熔点或是其最低共熔点。

2.5 DEAA 晶体的 ²⁷Al NMR 谱

用高分辨的核磁共振仪测定 DEAA 晶体的 ²⁷Al NMR 谱, 在 ²⁷Al NMR 谱图上只出现一个化学位移为 6.4、峰宽 $W_{1/2}$ 为 834Hz 的峰(图 3), 这清楚地表明晶体状态下 DEAA 的铝是六配位的^[18]。文献已报道: 红外光谱和相对分子质量测定都证明液体 DEAA 是以三聚体六元环结构存在。由此可以推测晶体 DEAA 的结构是以三聚体六元环为结构单元, 通过相互间形成配位键而形成晶体堆积。DEAA 形成六配位的方式可能与 $[(Me_2N)(N_3)Ga(\mu-NMe_2)]_2$ ^[19] 晶体一样, 以 N₃ 基的末端 N 原子与相邻 Al 原子形成配价键, 改变 Al 的配位数。但这种配位键是不牢的, 因而 DEAA 晶体的熔点低。

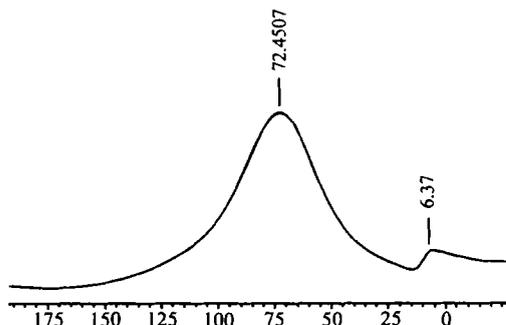


图 3 DEAA 的 ²⁷Al NMR

Fig. 3 ²⁷Al NMR spectrum of DEAA

3 结 论

首次得到了晶体 DEAA, 增加原料 NaN₃/DEAC 摩尔比, 容易得到晶体 DEAA, 有利于增加 DEAA 的产率。DEAA 的熔点为 28 ~ 29°C。DEAA 晶体中的 Al 原子为六配位。

参 考 文 献

- [1] Rawal V. H., Zhong H. M. *Tetrahedron Lett.*, **1994**, *35*(28), 4947.
- [2] Mereyala H. B., Frei B. *Hev. Chim. Acta.*, **1986**, *69*, 415.
- [3] Chung B. Y., Park Y. S., Cho I. S. *Bull. Korean. Chem. Soc.*, **1988**, *9*(4), 269.
- [4] Boyd D. V., Haasch R. T., Mantell D. R. *Chem. Mater.*, **1989**, *1*, 119.
- [5] Schulze R. K., Matell D. R., Gladfetter W. L. *J. Vac. Sci. Technol.*, **1988**, *6*(3), 2163.
- [6] ZHOU Ke-Yan(周科衍), SHUN Yu(孙 瑜), YE Ya-Ping(叶亚平) et al *Hanneng Cailiao (Chinese Energetic Materials)*, **1997**, *5*(1), 15.
- [7] Dehnicke K. *J. Organomet. Chem.*, **1996**, *6*(3), 298.
- [8] Müller J., Dehnicke K. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1966**, *384*(5 ~ 6), 261.
- [9] Martin I. P., Karl W. *J. Organomet. Chem.*, **1966**, *5*(6), 584.
- [10] GAO Zhan-Xian(高占先), SHUN Yu(孙 瑜), YE Ya-Ping(叶亚平) et al *Hanneng Cailiao (Chinese Energetic Materials)*, **1997**, *5*(1), 15.

- Energetic Materials*), 1996, 4(1), 1.
- [11] Müller J., Dechnicke K. *J. Organomet. Chem.*, 1968, 12, 37.
- [12] SHUN Yu(孙 瑜) *Thesis for the Master's Degree of Dalian University of Technology*(大连理工大学硕士学位论文), 1996.
- [13] YAN Lu-Bing(袁履冰), HE Yen(何 仁) *Organoaluminum Compounds*(有机铝化合物), Beijing: People's Education Press, 1979.
- [14] FENG Li-Chun(冯立春) *Thesis for the Master's Degree of Dalian University of Technology*(大连理工大学硕士学位论文), 1998.
- [15] ZHANG Ke-Chong(张克从) *Modern Foundation of Crystallography*(近代晶体学基础), Beijing: Science Press, 1987.
- [16] Bradley D. C., Harding I. S., Miaia I. A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1997, 2969.
- [17] Mole T., Jeffery E. A. *Organoaluminum Compounds*, Elsevier: Amsterdam, 1972.
- [18] Benn R., Rufinska A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1986, 25, 861.
- [19] Meumayer D. A., Cowley A. H., Decken A. *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117, 5893.

Synthesis and Proof of Diethylaluminum Azide being Lower Melting Point Crystal

ZHANG Xiao-Hang GAO Zhan-Xian

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

Diethylaluminum azide (DEAA) is an important compound in organoaluminum azides. But the synthesis and property of DEAA were reported a little. The DEAA is a liquid compound in literature that was synthesized by the reaction of diethyl aluminum chloride (DEAC) and sodium azide.

The solid product as a colorless crystal was first obtained by the reaction of DEAC and sodium azide in our work. The solid product was characterized as DEAA by IR spectrum and ^1H NMR spectrum. The yield of crystal DEAA was increased as NaN_3/DEAC (mol/mol) increased. When $\text{NaN}_3/\text{DEAC} = 1.3$ the yield of DEAA is increased from 74% in literature to 83%. The melting point of DEAA is 28 ~ 29°C that was determined with two methods in the work.

The DEAA containing trace DEAC (about 0.2% of DEAC) is liquid which has been full proved by varied tests in this paper. The melting point of DEAA is -130°C in literature because the DEAA is not pure that may contain DEAC. The -130°C may be eutectic point of eutectic mixture forming of DEAA and DEAC.

^{27}Al NMR of DEAA is determined. At $\delta = 6.4$ there is a peak that $W_{1/2}$ of the peak is 834Hz. The structure of crystal DEAA is inferred from ^{27}Al NMR.

Keywords: diethylaluminum azide (DEAA) synthesis melting point ^{27}Al NMR