

叠氮二乙基铝合成及其相关反应的研究

高占先* 张小航

(大连理工大学化工学院, 大连 116012)

在芳烃溶剂中用氯化二乙基铝和叠氮化钠反应合成了叠氮化二乙基铝(DEAA), 其产率高达87%, 比文献值高出17%。在正己烷中没有合成出DEAA, 在含30%四氢呋喃(THF)的正己烷中合成出DEAA·THF配合物。在芳烃溶剂中, 随着苯环上甲基数目的增加, DEAA的收率增加。测定了氯化二乙基铝、氯化二乙基铝的正己烷溶液、氯化二乙基铝的甲苯溶液的 ^{27}Al NMR谱。由 ^{27}Al NMR谱数据确定了氯化二乙基铝在甲苯中解离平衡式, 计算了氯化二乙基铝在甲苯中解离平衡的热力学数据。用DEAA与苯甲酸甲酯直接合成了苯甲酰叠氮, 并表征了其结构。这是一个新反应, 至今无文献报导。用实验证明了在正己烷溶液中, 用氯化二乙基铝、叠氮化钠与苯甲酸甲酯合成苯甲酰叠氮, 没有经过氯化二乙基铝和叠氮化钠反应生成中间体DEAA的这一步。依据实验事实建立了上述三种反应的反应机理。

关键词: 叠氮二乙基铝(DEAA) 苯甲酰叠氮合成 叠氮化反应 反应机理 ^{27}Al NMR
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, 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], 但都不是用纯DEAA; 作为MOCVD法制备AlN的前体物, 可制得性能优良的AlN材料, 如AlN微晶薄膜^[4~6]和纳米级的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DEAA的合成方法按原料的不同可分为三种^[7~9], 其中以叠氮化钠和氯化二乙基铝为原料、苯为溶剂的合成方法操作比较安全、方便, 工艺简单。前文^[10]的研究表明这个反应在苯中可以进行, 得到了DEAA; 以正己烷为溶剂时则没有得到DEAA。而文献^[1]报导在正己烷溶剂中, 叠氮化钠和氯化二乙基铝反应得到了DEAA。为此, 对DEAA的合成及其相关反应进行了研究。

1 实验部分

1.1 实验用试剂及主要仪器

所用操作都采用标准Schlenk、真空线及手套箱等技术在精制氮气氛围下进行。工业品 NaN_3 重结晶晾

干后, 在真空下、于110℃继续干燥数日; Et_2AlCl 是工业品, 未经精制; 苯甲酸甲酯依次用碳酸氢钠饱和溶液、水洗涤, 用无水硫酸钠干燥后蒸馏; 苯和正己烷用无水氯化钙浸泡过夜、加钠丝回流、蒸馏精制。

高分辨 ^{27}Al 核磁共振谱是在用Bruker MSL-400型核磁共振仪上测定的, 氘代甲苯作为溶剂, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6$ 作为外标; 薄层色谱用硅胶GF₂₅₄; 柱层析用硅胶G60; 红外光谱由日立260D-50红外光谱仪测定; 熔点测定使用的温度计未经校正。

1.2 DEAA的合成

DEAA的合成路线参照文献^[11]: 在室温下, 在Schlenk瓶中依次加入 NaN_3 、苯和 Et_2AlCl , 剧烈搅拌反应24h。常压蒸除溶剂, 减压蒸馏收集122~124℃/5mmHg的馏分。

1.3 DEAA和苯甲酸甲酯反应合成苯甲酰叠氮

在三口瓶中加入苯甲酸甲酯2.2g, 正己烷11mL; 在恒压滴液漏斗中加入正己烷20mL和DEAA 4.0g的混合物。于室温下在0.5h内把正己烷与DEAA的混合物滴加到搅拌的苯甲酸甲酯溶液中, 用TLC(薄层色谱)跟踪监测(淋洗剂环己烷: 乙酸乙酯为4:1(体积比))反应。原料完全消耗后(约

收稿日期: 2002-01-23。收修改稿日期: 2002-03-12。

中国工程物理研究院基金资助(No. 9505332)。

* 通讯联系人。E-mail: gao-x@263.net

第一作者: 高占先, 男, 57岁, 教授; 研究方向: 精细有机化学品合成。

6h), 用稀盐酸终止反应, 分离出有机相, 用溶剂萃取水相, 合并有机相, 依次用饱和 NaHCO_3 溶液、水洗、无水硫酸镁干燥, 浓缩后, 用柱层析法(淋洗剂正己烷/乙酸乙酯)分离得到产物苯甲酰叠氮, 同样用 TLC 跟踪监测柱层析分离过程。

2 结果与讨论

2.1 溶剂对 DEAA 合成反应的影响

按文献^[11]的合成方法, 考察了溶剂对由 NaN_3 和 Et_2AlCl 合成 DEAA 的反应的影响。在正己烷中没有得到 DEAA; 在有供电子性的芳烃溶剂中反应可顺利进行, 随着芳环上供电性甲基数目的增加, DEAA 的收率增加; 在含 30% 四氢呋喃 (THF) 的正己烷混合溶剂中, 得到了高收率的 DEAA 和 THF 配合物 $\text{DEAA} \cdot \text{THF}$; 实验结果如表 1 所示。表 1 的结果说明这个反应需要有给电子溶剂存在时才能进行, 这与文献^[11]的报导不一致。把实验规模放大、改进过滤方法、增加沉淀洗涤等操作步骤, 使 DEAA 的收率高达 87%, 在文献值的基础上又提高 17%。

表 1 溶剂对合成 DEAA 收率的影响

Table 1 Influence of some Solvents on DEAA Yield¹⁾

reaction time/h	solvent					
	hexane	hexane/THF	benzene	toluene	xylene	mesitylene
4	0	68 ²⁾	63	68	69	71
8	0	—	67	73	74	
24			87			

①: reaction temperature 30℃; ②: product is $\text{DEAA} \cdot \text{THF}$

2.2 设计几个典型实验

典型实验 1#: 按照前面 1.3 的反应过程进行苯甲酰叠氮的制备、分离操作。得到了苯甲酰叠氮晶体; 测得苯甲酰叠氮的熔点为 28℃; 测得苯甲酰叠氮的 IR 谱(图 1)与文献^[12]报导的苯甲酰叠氮的 IR 谱完全一致: 2050cm^{-1} 、 1220cm^{-1} 为 N_3 吸收峰,

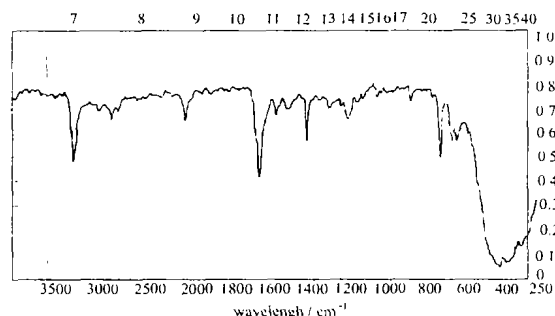


图 1 苯甲酰叠氮的红外光谱

Fig. 1 IR spectrum of the PhCON_3

1684cm^{-1} 为 $\text{C}=\text{O}$ 吸收峰。

典型实验 2#: 按照 Rawal 的合成路线合成苯甲酰叠氮, NaN_3 和 Et_2AlCl 在正己烷中反应 4h 后, 再向反应混合物中滴加苯甲酸甲酯的正己烷溶液, 继续反应 6~8h, TLC 监测原料完全消耗, 完成这个反应, 经分离也得到苯甲酰叠氮化合物, 测得其 IR 谱与图 1 完全一致。这一结果与 Rawal 的结果完全一致。Rawal 认为该反应首先是由 NaN_3 和 Et_2AlCl 在正己烷中反应 4h 生成 DEAA, DEAA 再进一步和苯甲酸甲酯反应, 生成苯甲酰叠氮化合物, 但没有分离出 DEAA, 也没有鉴定 DEAA 的存在, 就直接进行下一步反应 - 苯甲酸甲酯的叠氮化反应。

典型实验 3#: Et_2AlCl 和 NaN_3 在正己烷中于室温下反应 24h 后, 过滤掉反应混合物中的固体, 将滤液转移到恒压滴液漏斗中, 在 0.5h 内滴加到苯甲酸甲酯的己烷溶液中, 用 TLC 监测原料苯甲酸甲酯的消耗和产物苯甲酰叠氮化合物的生成。直至经过 24h 反应之后, 原料苯甲酸甲酯没有消耗, 也没有苯甲酰叠氮化合物生成。

2.3 典型实验的结果与讨论

(1) 典型实验 1#、3#说明 Et_2AlCl 和 NaN_3 在正己烷中反应 24h, 并没有生成 DEAA。这个结果证实了高占先^[10,11]等人的研究结果。用 DEAA 做苯甲酸甲酯的叠氮化试剂制备苯甲酰叠氮的反应还没有文献报道, 这是一个新反应。

(2) 从典型实验 2#和 3#的结果可以看出, Et_2AlCl 和 NaN_3 在正己烷中于室温下并没有发生任何反应, 典型实验 3#中过滤掉的固体物经证明仍然是 NaN_3 。

(3) 典型实验 1#、2#的结果表明, Et_2AlCl 、 NaN_3 和苯甲酸甲酯在正己烷中以较快的速度反应(6~8h)生成 PhCON_3 , 在正己烷中 DEAA 与苯甲酸甲酯反应也很快(约 6h)。在芳烃溶剂中 NaN_3 和 Et_2AlCl 反应生成 DEAA 一般要经历 24h 才能完成, 这也说明典型实验 2#的反应没有经过生成 DEAA 这一步。作为苯甲酸甲酯、 NaN_3 和 Et_2AlCl 反应一步法合成苯甲酰叠氮的 Rawal 方法可以省去“制备 DEAA”的 4h 时间, 使实验操作更简化。

2.4 Et_2AlCl 的 ^{27}Al MNR 谱的测定和 Et_2AlCl 的解离平衡的热力学数据计算

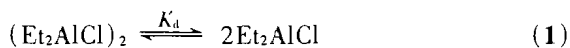
推测 Et_2AlCl 和 NaN_3 在芳烃溶剂中能反应生成 DEAA, 而在正己烷中不能发生反应生成 DEAA 的

原因是: 芳烃是供电子性溶剂, 可使氯化二乙基铝的二聚体部分解离, 生成有反应活性的单量体 Et_2AlCl , 而在正己烷中氯化二乙基铝是以二聚体的形式存在, 不能发生解离。如果这种推测成立的话, 在芳烃溶剂中氯化二乙基铝的 ^{27}Al NMR 谱的化学位移要较之在正己烷中氯化二乙基铝的 ^{27}Al NMR 化学位移偏向低场, 随着温度的增加, ^{27}Al NMR 谱的化学位移向低场偏移的应更多。而在正己烷中的氯化二乙基铝的 ^{27}Al NMR 化学位移应该和纯的氯化二乙基铝, 即氯化二乙基铝二聚体的 ^{27}Al NMR 化学位移相等。在己烷和甲苯中测定 ^{27}Al NMR 的结果列入表 2 中, 测定结果与上述推测是完全一致的。

表 2 Et_2AlCl 的 ^{27}Al NMR 数据Table 2 ^{27}Al NMR Spectral Data for Et_2AlCl

	concentration of Et_2AlCl /wt%	temperature /K	solvent	δ	$\nu_{1,2}$ /Hz
1	100	303	—	155.1	2130
2	30	303	hexane	155.8	1770
3	30	303	toluene	161.9	2080
4	30	353	toluene	165.7	1040

由表 2 可以看出, 正己烷对氯化二乙基铝的 ^{27}Al NMR 化学位移的影响可以忽略, 而在甲苯中氯化二乙基铝的化学位移明显地移向低场, 这是由于有供电性的甲苯和缺电子的氯化二乙基铝的铝中心发生某种程度的 Lewis 酸碱络合作用, 使得氯化二乙基铝二聚体解离, 产生单量体的氯化二乙基铝, 因此 ^{27}Al NMR 化学位移移向低场。提高温度有利于氯化二乙基铝二聚体解离, 使 ^{27}Al NMR 化学位移进一步偏向低场。按参考文献^[13, 14]的方法, 可以由 ^{27}Al NMR 数据计算出氯化二乙基铝在甲苯溶液达到解离平衡 (1) 时的平衡常数 K_d , 计算结果列于表 3 中。还可由 (2) 式计算出 $(\text{Et}_2\text{AlCl})_2$ 在甲苯中的解离焓 ΔH_d , 也列于表 3 中。从在甲苯中 $(\text{Et}_2\text{AlCl})_2$ 的解离焓 $\Delta H_d(16.5\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ 可知, 温度对这个解离平衡的影响较小。



$$\ln \frac{K_{d1}}{K_{d2}} = -\frac{\Delta H_d}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (2)$$

表 3 解离平衡的热力学数据计算结果

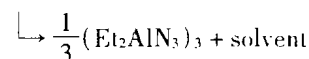
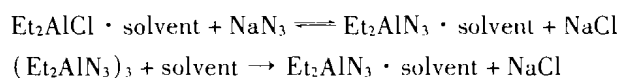
Table 3 Thermodynamic Data Calculated from ^{27}Al NMR Spectral Values

	concentration of $\text{Et}_2\text{AlCl}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	solvent	temperature/K	α	$K_d/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$\Delta H_d/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
1	1.04	toluene	303	0.0352	0.00534	16.5
2	1.04	toluene	353	0.0055	0.0135	

α : dissociation constant of Et_2AlCl is calculated with reference^[15]

2.5 Et_2AlCl 和 NaN_3 合成 DEAA 的反应机理

由溶剂对由 NaN_3 和 Et_2AlCl 合成 DEAA 的反应的影响和 ^{27}Al NMR 谱测定结果, 说明在用 NaN_3 和 Et_2AlCl 合成 DEAA 的反应机理如下:



具有给电子性的芳烃与氯化二乙基铝某种程度的络合, 使通过氯桥键结合成二聚体的氯化二乙基铝 $(\text{Et}_2\text{AlCl})_2$ 有部分解离, 破坏了氯桥键 $\text{Al}-\text{Cl}-\text{Al}$, Cl 原子“暴露”到外面, 较容易被 N_3^- 亲核取代。随着芳环上供电的甲基数目的增加, 氯化二乙基铝的解离量增加, DEAA 的收率也随着增加。在试验过程中还观察到, 当芳烃、氯化二乙基铝和叠氮化钠混合时, 体系温度明显上升, 这也说明化学反应发生。而正己烷不具有给电子性, 不能促进氯化二乙基铝解离。因此, 在正己烷溶剂中反应不能进行。当在正己烷溶剂中加入 30% 的四氢呋喃, 合成反应迅速发生并且生成了 $\text{DEAA} \cdot \text{THF}$ 络合物。这是由于 THF 氧原子上的孤对电子与氯化二乙基铝络合, 使氯化二乙基铝二聚体解离成单量体并形成 $\text{Et}_2\text{AlCl} \cdot \text{THF}$ 配合物, 反应得以进行, 和在纯 THF 溶剂中一样, 反应远比在芳烃溶剂中快。氯化二乙基铝二聚体解离是反应能否进行的关键步骤。

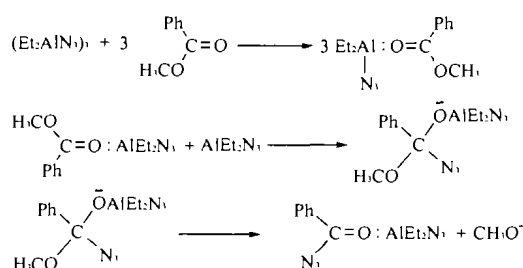
由于芳烃的给电子能力远小于 DEAA 中 N_3^- 的给电子能力, 因此, 生成 $\text{DEAA} \cdot \text{溶剂}$ 后, 很快转变成 DEAA 的三聚体 $\text{Al}-\text{N}$ 六元环结构。而 THF 中氧原子的给电子能力大, 产物是 $\text{DEAA} \cdot \text{THF}$ 配合物。

氯化二乙基铝、氯化二乙基铝的正己烷溶液、氯化二乙基铝的甲苯溶液以及在不同温度下氯化二乙基铝的甲苯溶液的 ^{27}Al NMR 的化学位移的测定结果支持了这个机理。计算的解离焓值不大, 温度对反应影响不明显。因此, 在苯中氯化二乙基铝和叠氮化钠反应时, 室温和回流温度所得产物的收率相当^[11], 且反应时间很长。

在化学上,这个反应机理的直接证明就是在 THF 溶液中不仅制备了 $\text{Et}_2\text{AlN}_3 \cdot \text{THF}$ 配合物^[10],也制备了 $i\text{-Bu}_2\text{AlN}_3 \cdot \text{THF}$ 配合物(另有文章报道),其合成反应的速度远远高于在芳烃溶液中的速度。

2.6 在正己烷中由 DEAA 和苯甲酸甲酯合成苯甲酰叠氮的反应机理

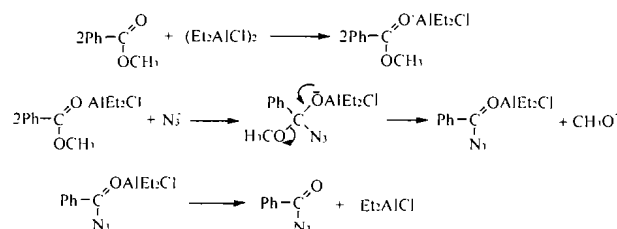
前文^[11]已报道, DEAA 是铝氮构成的六元环骨架结构,比较稳定。那么典型实验 1#为什么在 6h 内就能使生成苯甲酰叠氮的反应完成呢?可能是苯甲酸甲酯起了碱(给电子试剂)的作用,生成配合物,使 DEAA 三聚体解离成单量体,一方面活化了酯的羰基,另一方面也活化了 DEAA 的 Al-N_3 键,使反应能快速进行:



DEAA 分子中的 CH_3CH_2^- 和 N_3^- 都有亲核性,但在典型实验 1#中只得到苯甲酰叠氮一种产物,说明对羰基的亲核加成反应, Al-N_3 键要比 Al-C 键活泼得多。

2.7 在正己烷中由叠氮化钠、氯化二乙基铝和苯甲酸甲酯合成苯甲酰叠氮的反应机理

叠氮化钠和氯化二乙基铝在正己烷溶剂中不能生成 DEAA。那么,典型实验 2#的反应可能的机理是: Et_2AlCl 是强的 Lewis 酸,在此反应中作为一种催化剂,首先和 Lewis 碱苯甲酸甲酯络合,生成配合物,使羰基碳的亲电性增强, N_3^- 亲核进攻羰基碳容易进行,经过加成消除反应生成 PhCON_3 :



以上 2.5、2.6、2.7 节所推导的机理是一致的,是互为证据的,都说明缔合的有机铝化合物进行反应时,需要在某种条件下解离成单量体后才能反应。

3 结 论

通过 ^{27}Al NMR 谱的测定证明了在芳烃溶剂中,氯化二乙基铝存在着二聚体的解离平衡,而在正己烷溶剂中没有观察到氯化二乙基铝存在着二聚体的解离平衡。用 DEAA 与苯甲酸甲酯反应直接合成了苯甲酰叠氮,这是一个新反应。通过多种方法建立了在芳烃溶剂中叠氮化钠和氯化二乙基铝反应合成 DEAA 的反应机理;也讨论了相关反应的反应机理。通过改变溶剂可以提高 DEAA 的产率。

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), SUN Yu(孙 瑜), YE Ya-Ping(叶亚平) et al *Hanneng Cailiao (Energetic Materials)*, **1997**, **5**(1), 15.
- [7] Dehnicke K. et al *J. Organomet. Chem.*, **1996**, **6**, 298.
- [8] Müller J., Dehnicke K. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1966**, **5** (6), 584.
- [9] Martin I. P., Karl W. *J. Organomet. Chem.*, **1966**, **5**(6), 584.
- [10] GAO Zhan-Xian(高占先), FENG Li-Chun(冯立春), MO Zi-Ru(莫自如) *Hanneng Cailiao (Energetic Materials)*, **1999**, **7**(2), 53.
- [11] GAO Zhan-Xian(高占先), SUN Yu(孙 瑜), YE Ya-Ping(叶亚平) et al *Hanneng Cailiao (Energetic Materials)*, **1996**, **4**(1), 1.
- [12] Meth-Cohn, O., Moore C. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1983**, 1246.
- [13] Černý Z., Hěřmanek S., Fusek J. *J. Organomet. Chem.*, **1988**, **345**, 1.
- [14] Černý Z., Fusek J., Kiiz. O. *J. Organomet. Chem.*, **1990**, **386**, 157.
- [15] ZHANG Xiao-Hang(张小航), GAO Zhan-Xian(高占先) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **2001**, **17**(6), 819.

Investigation of Synthesis Reaction and Relative Reaction of Diethylaluminum Azide

GAO Zhan-Xian* ZHANG Xiao-Hang

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

Diethyl aluminum azide (DEAA) is synthesized by the diethyl aluminum chloride and sodium azide in arene. The yield is 87% and that was reported in literature in 70%. The yield of DEAA is increased with methyl number in benzene ring increased. But, the DEAA did not obtain in *n*-hexane. The DEAA · THF complex is synthesized in solution 30% of THF and *n*-hexane.

The ^{27}Al NMR of diethyl aluminum chloride is determined, which is purified, in *n*-hexane, in toluene at 30°C and in toluene at 80°C, respectively. The thermodynamic data are calculated from ^{27}Al NMR spectral values for dissociation of dimer of diethyl aluminum chloride in toluene.

The benzoyl azide is first synthesized by DEAA and methyl benzoate. The benzoyl azide is characterized by IR spectrum and melting point measurement. This is a new reaction, which did not reported until now.

In the preparation of benzoyl azide by methyl benzoate, diethyl aluminum chloride and sodium azide in *n*-hexane, the intermediate product, DEAA, did not form from the reaction of diethyl aluminum chloride and sodium azide. The conclusion has been confirmed by experimental results.

The mechanisms of these three reactions has been given from experimental data above-mentioned.

Keywords: diethyl aluminum azide (DEAA) aziding reaction preparation of PhCON_3
 ^{27}Al NMR reaction mechanism