

叠氮二乙基铝三聚体和单体的缔合 - 解离平衡的研究

高占先* 张小航 冯立春

(大连理工大学化工学院, 大连 116012)

尽管叠氮二乙基铝 Et_2AlN_3 (DEAA) 是一个重要的化合物, 但人们对它研究还是很少的。本文通过温度 - 蒸气压关系研究了纯态 DEAA 的三聚体和单量体之间的缔合 - 解离平衡; 通过相对分子质量测定、核磁共振氢谱和核磁共振铝谱的测定, 研究了在苯和甲苯溶液中 DEAA 的三聚体和单量体之间的缔合 - 解离平衡。借助温度 - 蒸气压曲线分别计算了 DEAA 三聚体和单量体的气化焓和解离焓; 通过相对分子质量测定、核磁共振铝谱测定等方法计算得到了溶液中 DEAA 三聚体和单量体的解离平衡常数、解离焓和解离熵等热力学数据。

关键词: 叠氮二乙基铝 (DEAA) 相对分子质量测定 核磁共振氢谱 核磁共振铝谱
缔合 - 解离平衡
分类号: O632.37

叠氮有机铝化合物有着广泛的用途, 可用作多种叠氮化反应的试剂^[1-3]; 由它可制得性能优良的 AlN 材料, 如纳米级的 AlN 薄膜^[4-6]和纳米级的 AlN 粉末; 叠氮有机铝化合物是高含能材料, 在国防和空间技术领域有着潜在的应用前景。对这类化合物的成键和结构的研究, 有着重要理论意义。叠氮二乙基铝是这类化合物的代表。

最近, 笔者^[7]已经得到了熔点为 28 ~ 29℃ 的无色晶体 DEAA, 找到了 30 多年来文献一直报导 DEAA 的熔点为 -130℃ 错误所在; 红外光谱证明 DEAA 是以 Al、N 构成的六元环骨架的三聚体形式存在; 晶体是由六元环骨架的三聚体为结构单元堆积成的。

在溶液中有有机铝化合物往往会缔合形成多聚体^[8], 其中二聚体和三聚体是最常见的, 缔合体之间、缔合体和单量之间往往存在着缔合 - 解离平衡。Müller^[9]研究表明在溶液中 DEAA 是以三聚体六元环的形式存在, 因此比较稳定。Jeffery^[10]等用相对分子质量测定的方法研究了 Et_2AlOPh 缔合体之间的平衡问题。Smith^[11]用量热法测得不同温度下的三乙基铝在十六烷中的二聚体和单量体之间的平衡常数及解离焓、解离熵等热力学数据。Wassil 等^[12]

在苯中用 ^1H NMR 谱对 $\text{AlMe}_2(\text{NHR})$ 的三聚体和二聚体之间的平衡进行了研究。Černý 等^[13, 14]利用 ^{27}Al NMR 谱分别对 Me_3Al 和 Et_3Al 在溶液中的缔合 - 解离进行了研究, 计算了平衡常数 K_d 、解离焓 ΔH_d 和解离熵 ΔS_d 。笔者^[15]用相对分子质量测定、 ^1H NMR 谱和 ^{27}Al NMR 谱等方法研究了叠氮二异丁基铝缔合 - 解离平衡。

本文采用温度 - 蒸气压法, 研究纯态 DEAA 的缔合 - 解离平衡; 采用相对分子质量测定法、核磁共振氢谱和核磁共振铝谱研究 DEAA 在溶液中的缔合 - 解离平衡。

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精制氮气下进行。溶剂在使用前须经钠丝回流精制。高分辨 ^1H 、 ^{27}Al 核磁共振谱是在 Bruker MSL-400 型核磁共振仪上测定, 氘代甲苯作为溶剂, ^1H NMR 以 TMS 为内标, ^{27}Al NMR 以 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6$ 作为外标。相对分子质量测量采用冰点降低法在改进的装置中, 以苯为溶剂, 在氮气保护下进行的。

1.2 DEAA 的合成

收稿日期: 2001-12-29。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。

DEAA 的合成参照文献^[16]: 在室温下, 向 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°C / 666.5 Pa 的馏分。

1.3 相对分子质量的测定

参照文献^[17], 采用改进的氮气保护下的冰点降低法, 测定 DEAA 的相对分子质量。首先测定溶剂苯的凝固点 T_f^* , 再加入适量的溶质 DEAA, 测得溶液的凝固点 T_f 。由式 (1) 计算 DEAA 的摩尔相对分子质量 M_B :

$$M_B = K_f m_b / \Delta T_f m_A \quad (1)$$

K_f : 溶剂的凝固点降低常数, 苯的 K_f 为 $5.12 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$;

m_A , m_b : 分别为溶剂苯和溶质 DEAA 的质量 (kg);

$\Delta T_f = T_f^* - T_f$ 是溶液相对溶剂的凝固点下降值 (K)。

2 结果与讨论

2.1 DEAA 的温度-蒸气压关系

在不同温度下测定了 DEAA 的饱和蒸气压, 得到了图 1 所示的两条相交直线构成的温度-蒸气压曲线, 说明在所测的压力-温度范围内, DEAA 的结构状态发生了变化, 有 (2) 式所示的平衡存在:

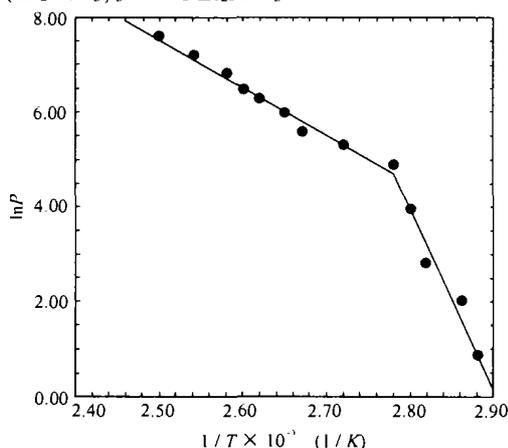
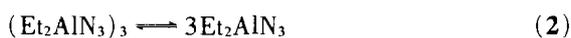
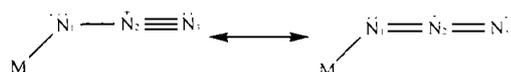


图 1 DEAA 的温度-蒸气压曲线图

Fig. 1 Temperature pressure graph of DEAA

前文^[7]报道 DEAA 的三聚体为 Al、N 形成的六元环骨架结构 $(\text{AlN})_3$, 会不会有二聚体的形成即形成 $(\text{AlN})_2$ 四元环的 Al、N 骨架结构? 只要考察 Al-N₃ 键的本质及 DEAA 分子的构型, 可知形成四元环的

可能性是很小的。文献^[18]报道叠氮基与金属 M 成键模式为:



M-N₁-N₂ 键角在 120°左右的一个范围内 (117 ~ 132°) 变化, 符合 N₁ 原子为 sp^2 杂化的键角要求, 并且这个键角对电子效应不敏感。Meumayer^[19]等报道 $(\text{R}_1\text{R}_2\text{N})_2\text{GaN}_3$ 结构的 X-射线衍射研究结果表明 Ga 和叠氮基的键角为 124.8°。由以上报导可知, DEAA 形成四元环骨架结构 $(\text{AlN})_2$ 是不稳定。因此, 在蒸馏过程中 DEAA 结构的变化是 (2) 式所示的三聚体与单量体之间的变化。

在低温、低压下, 三聚体 $(\text{Et}_2\text{AlN}_3)_3$ 很稳定, 可直接气化成单量体。当温度升高到某一温度时, 三聚体 $(\text{Et}_2\text{AlN}_3)_3$ 解离形成单量体, 单量体 Et_2AlN_3 再气化成气态。这符合有机铝化合物的蒸馏变化规律^[20]: 如三甲基铝在常温下以二聚体形式存在, 90°C 时含有 90% 的二聚体, 在 4kPa、215°C 时气相三甲基铝主要是以单量体形式存在。

图 1 中下段直线为:

$$\ln p = -3.760 \times 10^4 / T + 109.26 \quad (3)$$

上段直线为:

$$\ln p = -1.014 \times 10^4 / T + 32.90 \quad (4)$$

两直线相交一点 ($p = 123 \text{ Pa}$, $T = 86.6^\circ\text{C}$), 在 123 Pa 和 86.6°C 附近, 三聚体已有显著地解离。后将看到: 用 ^1H NMR 谱证明 $(\text{Et}_2\text{AlN}_3)_3$ 在 90°C 已有显著地解离。这些都说明对这两条直线的解释是合理的。

由 $\ln p = -\Delta H / RT + C$ 式做图, 从 (3) 式得到三聚体气化成单量体的气化焓 $\Delta H_{\text{F}} = 312.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 从 (4) 式得到单量体气化成单量体的气化焓 $\Delta H_{\text{E}} = 84.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

由状态函数的关系可得到平衡 (2) 的解离焓 $\Delta H_{\text{d}} = \Delta H_{\text{F}} - \Delta H_{\text{E}} = 228 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

计算得到的 $(\text{Et}_2\text{AlN}_3)_3$ 的解离焓 $228 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 与 $(\text{R}_2\text{AlH})_2$ 的解离焓 $150 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[20] 相比, ΔH_{d} 值也是合理的, 因为 -N₃ 与 Al 的键合比 -H 与 Al 的键合强得多; 另外 $(\text{DEAA})_3$ 是解离成三分子, 而 $(\text{R}_2\text{AlH})_2$ 是解离成二分子。

2.2 DEAA 相对分子质量的测定

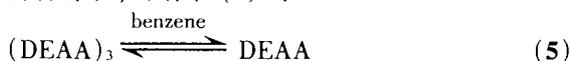
在苯中用冰点降低法测定了 DEAA 的相对分子质量, 测定结果列于表 1。从相对分子质量测量的

表 1 在苯中 DEAA 相对分子质量测定的结果

Table 1 Measuring Results of Relative Molecular Weight of DEAA in Benzene

No	quality of benzene $m_A \times 10^3/\text{kg}$	quality of DEAA $m_B \times 10^3/\text{kg}$	concentration/wt%	$\Delta T_i/\text{K}$	$M_n \times 10^3/(\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})$
1	23.3350	0.3918	1.65	0.231	372.1
2	26.7581	0.3668	1.35	0.190	369.4

结果看, 在苯中 DEAA 主要是以三聚体的形式存在 (三聚体的相对分子质量为 $127 \times 3 = 381$)。这与文献报道的相一致^[9], 文献实测值也小于 381, 但没给任何解释, 认为 DEAA 就是以三聚体形式存在。从表 1 的结果看到, 溶液的浓度高, 测得 DEAA 的相对分子质量大, 但低于三聚体的相对分子质量。这表明苯中除了有三聚体外, 还有相对分子质量小于三聚体的物种存在, 即存在(5)式:



在低温下, 在苯中, 平衡强烈偏向三聚体, 测得的相对分子质量接近三聚体的相对分子质量。

(5)式的平衡常数 K_d 可由(6)~(9)式求得:

$$M_{\text{mix}} = M_A P_A + M_B P_B \quad (6)$$

$$P_A + P_B = 1 \quad (7)$$

$$\alpha = \frac{P_B}{3 - 2P_B} \quad (8)$$

$$K_d = \frac{27a^3 C_0^3}{1 - \alpha} \quad (9)$$

M_{mix} : 是“混合物”相对分子质量, 即测得的表现相对分子质量;

P_A 、 P_B : 分别是 DEAA 的三聚体和单量体的摩尔含量, $P_A + P_B = 1$;

M_A 、 M_B : 分别是 DEAA 的三聚体和单量体的相对分子质量, $M_A = 381$, $M_B = 127$;

α : 为 DEAA 三聚体的解离率;

C_0 : 是 DEAA 三聚体的初始浓度

测定结果列于表 2。测得平衡常数 K_d , 说明在低温、苯中确实存在平衡(5)。

2.3 DEAA ¹H NMR 谱的测定

在氘代甲苯中, 分别于 20℃ 和 90℃ 下测定了 DEAA 的 ¹H NMR 谱。在 20℃ 时, 只有一组亚甲基 (-CH₂-Al) ¹H 的四重裂分峰 ($\delta = 0.42$) (图 2), 这是

DEAA 三聚体的亚甲基上 ¹H 的化学位移; 在 90℃ 下, 谱图上出现两组亚甲基的 ¹H 的四重裂分峰 ($\delta = 0.42$, $\delta = 0.32$) (图 3), 新出现的亚甲基 (-CH₂-Al) ¹H 的四重裂分峰处在高场, 这正是三聚体解离出单量体 Et₂AlN₃ 的 N₃⁻基上电子对亚甲基屏蔽作用增加的结果。在两种温度下 -CH₃ 的 ¹H 的化学位移重叠没有明显的变化, 是因为 -CH₃ 的 H 离 -N₃⁻ 较远, 三聚体和单量体结构上的差异对其影响不显著。¹H NMR 谱随着温度的变化与在纯态的平衡(2)、在溶液中的(5)随着温度的变化规律是完全一致的。由相对分子质量测定可知, 在 20℃ DEAA 三聚体解离极少, ¹H NMR 也没有测到单量体的存

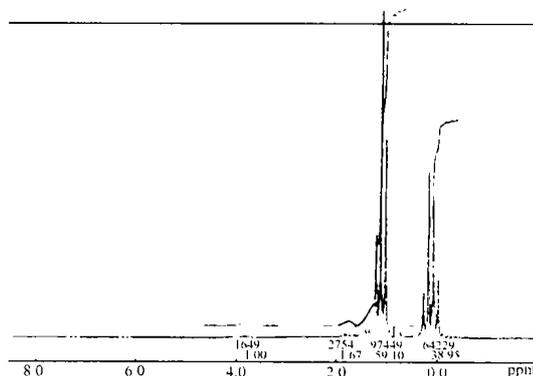


图 2 在 20℃ DEAA 的 ¹H NMR 谱

Fig. 2 ¹H NMR spectrum of DEAA at 20°C

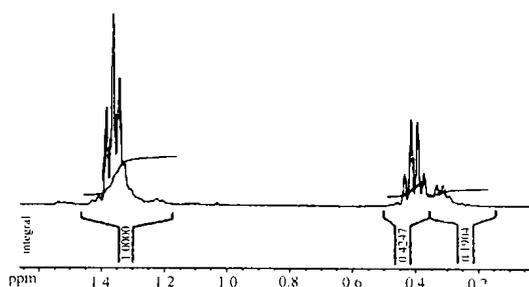


图 3 在 90℃ DEAA 的 ¹H NMR 谱

Fig. 3 ¹H NMR spectrum of DEAA at 90°C

表 2 DEAA 在苯中的平衡常数 K_d 和解离率 α

Table 2 Equilibrium Constants K_d and Degrees of Dissociation α for Solutions of DEAA in Benzene

No	concentration/wt%	$C_0/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	M_{mix}	P_B	α	$K_d/(\text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-2})$
1	1.65	0.0344	372.1	0.0350	0.0120	5.59×10^{-8}
2	1.35	0.0284	369.4	0.0457	0.0157	8.56×10^{-8}

表 3 由 ^{27}Al NMR 谱计算的热力学数据
Table 3 Thermodynamic Data Calculated from ^{27}Al NMR Spectral Values

concent. / wt%	tem. / K	$C_0 / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	δ	$W_{1/2} / \text{Hz}$	α	$K_d / (\text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-2})$	$\Delta H / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
	293		132.7	2630	0.00187	4.25×10^{-7}		
64.9	313	1.55	136.6	2120	0.0126	0.001314	122.87	
	333		143.9	1570	0.0339	0.00262		313.21
	363		148.8	1110	0.0492	0.00813		

在。在 90℃, 三聚体有显著地解离, ^1H NMR 能够测到单量体的存在。在 90℃ ^1H NMR 测到单量体的存在, 在 86.6℃ 附近 (温度-蒸气压法测定) DEAA 三聚体也有显著地解离, 这进一步证实了平衡。

2.4 DEAA 的 ^{27}Al NMR 谱的测定和热力学数据

K_d 、 ΔH_d 和 ΔS_d 的计算

在甲苯中测定不同温度下的 ^{27}Al NMR 谱 (表 3)。在平衡 (5) 中, 三聚体 DEAA 的 Al 原子是四配位的, 其化学位移 $\delta_A = 180 \sim 250$, 单量体 DEAA 的 Al 是三配位的, 其化学位移 $\delta_B = 125 \sim 180$, 但在 ^{27}Al 核磁共振时间标尺内两个信号重叠并成一个化学位移信号 δ , 可有 (10) 式的关系^[13, 14]:

$$\delta = \delta_A P_A + \delta_B P_B \quad (10)$$

P_A 、 P_B 分别为三聚体和单量体的摩尔百分数, $P_A + P_B = 100\%$ 。若已知 δ_A 、 δ_B , 再测得不同温度下的 δ , 由 (10) 式求得相应的 P_A 、 P_B , 进一步求得相应的解离率 α 和平衡常数 K_d 。由 (11) 式和 (12) 式, 还可以分别求得三聚体解离焓 ΔH_d 和解离熵 ΔS_d 。

$$\ln K_d = \frac{-\Delta H_d}{R} \cdot \frac{1}{T} + C \quad (11)$$

$$\Delta S_d = \frac{\Delta H_d}{T} + R \ln K_d \quad (12)$$

在利用式 (10) 计算 P_B 、 P_A 之前, 首先要确定 δ_A 和 δ_B 值, 即三聚体和单量体的化学位移值。

因为在溶液中三聚体和单量体共存, 难以直接测得 δ_A 和 δ_B 。因而要根据已有数据选定 δ_A 和 δ_B 值。借鉴 Černý^[13, 14] 在用同样方法计算 $(\text{R}_3\text{Al})_2$ 解离平衡的热力学数据的思想, 利用连在铝原子上的基团的特性对铝的化学位移的影响较小这一性质^[22-24], 选定 $\delta_A = 132$, $\delta_B = 257$ 。选定 $\delta_B = 257$ 的理由是在现有的有关单量体的化学位移数据中, Gauss^[25] 确定了 Et_2AlCl 的化学位移为 257, 而对于有机铝化合物而言, 化学位移主要受 Al 原子配位数的影响, 取代基的影响极小; 再者叠氮基作为假卤原子和氯的电负性相当。选定 $\delta_A = 132$ 的理由是在室温下, 测定的 DEAA 的 ^1H NMR 图谱 (图 2) 表明在该

温度下溶液中没有可检测到的单量体的存在, 因此温度下的 ^{27}Al 化学位移值可看作是三聚体的化学位移。

实际测得各温度下 DEAA 的 ^{27}Al NMR 的化学位移值及计算结果列入表 3 中。

由计算结果可以看出, 在 278K 用凝固点降低法测得苯溶液中 DEAA 三聚体的解离常数与在 293K 用 ^{27}Al NMR 法测得甲苯溶液中 DEAA 三聚体的解离常数基本一致。在室温下 DEAA 在甲苯中主要是三聚体, 比较稳定, 但温度对三聚体的解离影响较大, 升高温度, 促使其解离成单量体。单量体相对不稳定, 易发生爆炸性分解^[26], 因而在实验、生产中应注意对温度的控制。

3 结 论

DEAA 在不同压力下蒸馏会发生解离, 从实验结果看, 在 123Pa 下于 87℃ 就开始有解离出现; 用凝固点降低法测相对分子质量、 ^1H NMR 和 ^{27}Al NMR 等方法都证实 DEAA 的三聚体和单量体的平衡存在; 这些方法测得的数据互相支持, 互相认证; 由实验还求得了一些热力学数据。

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] GAO Zhan-Xian (高占先), ZHANG Xiao-Hang (张小航) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2001**, **17** (3), 439.
- [8] Mole T., Jeffery E. A. *Organoaluminum Compounds*.

- Elsevier: Amsterdam, 1972.
- [9] Müller J., Dechnicke K. *J. Organomet. Chem.*, **1968**, **12**, 37.
- [10] Jeffery E. A., Mole T. *Aust. J. Chem.*, **1968**, **21**, 2683.
- [11] Smith M. B. *The Journal of Physical Chemistry*, **1967**, **71** (2), 364.
- [12] Al-Wassil A., Hitchcock P. B., Sarisaban S. et al *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1985**, 1929.
- [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 J. Inorg. Chem.)*, **2001**, **17** (6), 819.
- [16] 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.
- [17] Physico-Chemical Experiment Writing Group of Chemical Department of Tsinghua University (清华大学化学系物化实验编写组) *Physical Chemistry Experiment (物理化学实验)*, Beijing: Qinghua University Press, **1991**.
- [18] Dori Z., Zido R. F. *Chem. Rev.*, **1973**, **73**(3), 247.
- [19] Meumayer D. A., Cowley A. H., Decken A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, **117**, 5893.
- [20] LIANG Shu-Yao (梁述尧) *Element Organo-Compound (元素有机化合物)*, Beijing: Science Press, **1989**, p46.
- [21] Salzer C. E. A. *Organometallics*, VCH Publishers: New York, **1989**.
- [22] Benn R., Rufinska A., Lehmkuhl E. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1983**, **22**(10), 779.
- [23] Benn R., Janssen D., Lehmkuhl H. *J. Organomet. Chem.*, **1987**, **333**, 155.
- [24] Benn R., Rufinska A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1986**, **25**, 861.
- [25] Gauss J., Schneider U., Ahlrichs R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, **115**, 2402.
- [26] GAO Zhan-Xian (高占先), FENG Li-Chun (冯立春), ZHANG Xiao-Hang (张小航) et al *Hanneng Cailiao (Energetic Materials)*, **2001**, **9**(1), 22.

Studies of Trimer-Monomer Equilibrium of Diethyl Aluminum Azide

GAO Zhan-Xian* ZHANG Xiao-Hang FENG Li-Chun

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

The diethyl aluminum azide (DEAA) is an important compound in organic aluminum azides. But it was reported a little in the past.

The temperature-vapor pressure diagram of diethyl aluminum azide is determined in this work. There are two straight lines, (1) and (2), which intersected at 123Pa and 86.6°C in this diagram. There may be an equilibrium of trimer-monomer in the liquid state DEAA (3):

$$\ln p = -3.760 \times 10^4 / T + 109.26 \quad (1)$$

$$\ln p = -1.014 \times 10^4 / T + 32.90 \quad (2)$$



Line (1) represents exchange from trimer of DEAA in liquid state to monomer in gas state. Line (2) represents exchange from monomer in liquid state to monomer in gas state. Thermodynamic data ($\Delta H_{(1)}$, $\Delta H_{(2)}$ and ΔH_d) of the DEAA have been calculated from this two straight lines.

The relative molecular weight of DEAA in benzene is determined by cryoscopic method. The relative molecular weight is always smaller than weight of $(\text{DEAA})_3$. This experiment demonstrates an equilibrium:



The ^1H NMR spectrum and the ^{27}Al NMR spectrum of DEAA are determined in toluene at different temperatures. The equilibrium (4) is demonstrated with the chemical shifts δ_{H} and δ_{Al} of DEAA.

The thermodynamic data (equilibrium constant K_d , enthalpy exchange ΔH and entropy exchange ΔS) of the DEAA dissociation have also been calculated from these observed experimental values of relative molecular-weight determination and ^{27}Al NMR determination.

These thermodynamic data calculated in different methods are supported each other.

Keywords: diethyl aluminum azide (DEAA) molecular weight determination ^1H NMR
 ^{27}Al NMR association-dissociation equilibrium