

文章编号: 1006-9941(2002)03-0108-04

# 叠氮二异丁基铝及其配合物的制备与表征

高占先, 冯立春, 张小航

(大连理工大学化工学院, 辽宁大连 116012)

**摘要:** 通过三异丁基铝和四氯化碳反应制得氯化二异丁基铝。在芳烃溶液中, 氯化二异丁基铝进一步和叠氮化钠反应合成了新化合物叠氮二异丁基铝(DBAA); 以四氢呋喃为溶剂, 合成 DBAA 时则得到了新化合物叠氮二异丁基铝和四氢呋喃的配合物(DBAA·THF)。用红外光谱、核磁共振谱等技术对这两个化合物的结构进行了表征; 研究讨论了这些化合物的性质。

**关键词:** 叠氮二异丁基铝(DBAA); DBAA·THF; 合成; 结构鉴定; IR 谱; HNMR 谱

**中图分类号:** 0614.37

**文献标识码:** A

## 1 引言

叠氮有机铝化合物有着广泛的用途: 叠氮有机铝化合物用作叠氮化试剂, 可用于多种叠氮化反应<sup>[1-3]</sup>; 作为金属有机化合物蒸汽沉积法(MOCVD)的前体物, 由之可制得性能优良的氮化铝(AlN)纳米材料, 如 AlN 微晶薄膜<sup>[4-6]</sup>和纳米级的 AlN 粉末材料; 叠氮有机铝化合物是一类高含能材料, 在国防和空间领域有着潜在的应用前景; 对这类化合物的研究拓展了有机金属化合物的成键和结构理论, 有着重要的理论意义。

已有的有关叠氮有机铝化合物的合成及应用仅限于叠氮二乙基铝(DEAA), 文献报道的合成方法按原料的不同可分为三种<sup>[7-10]</sup>, 其中以叠氮化钠和氯化二乙基铝为原料的合成方法应用较广。但 DBAA 的合成未有文献报道, 本文参照 DEAA 的合成方法制备了 DBAA 和 DBAA·THF 配合物, 用红外光谱、核磁共振谱等进行了结构表征。

## 2 实验部分

### 2.1 实验试剂及仪器

所有操作都在精制氮气氛下、利用真空线、手套箱及 Schlenk 技术进行的。

在制备、结构测定、物性测定过程中所使用的苯、己烷、四氢呋喃等溶剂均经过无水 CaCl<sub>2</sub> 干燥 24 h 以上, 然后再加钠丝回流精制。四氯化碳用 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 浸泡数

日, 用前蒸馏精制。三异丁基铝为自制品。叠氮化钠为工业品, 经 110 °C 真空干燥数日。红外谱测定在日立 260D-50 红外光谱仪上进行, HNMR 谱测定在 Bruker FX-90Q 核磁共振仪上进行。

### 2.2 (i-Bu)<sub>2</sub>AlCl 的制备

(i-Bu)<sub>2</sub>AlCl 的制备参考文献[11]进行: 在 250 ml 三口烧瓶中, 依次加入己烷 35.5 ml、三异丁基铝 14.2 g, 在恒压滴液漏斗内依次加入己烷 17.5 ml、四氯化碳 3.7 g。在室温下、于 1 h 内滴加完 CCl<sub>4</sub> 溶液, 继续搅拌反应 12 h, 在常压下蒸除溶剂, 减压下蒸馏 (i-Bu)<sub>2</sub>AlCl, 收集 71 ~ 72 °C/133 Pa 馏分 12 g。(i-Bu)<sub>2</sub>AlCl 的得率 94.4%。

### 2.3 (i-Bu)<sub>2</sub>AlN<sub>3</sub> 的合成

在 250 ml Schlenk 瓶中, 依次加入 NaN<sub>3</sub> 2.2 g、苯 30 ml、(i-Bu)<sub>2</sub>AlCl 6 g, 快速搅拌, 在室温下反应 24 h, 在常压下蒸出溶剂, 在减压下进一步抽除溶剂, 然后减压蒸馏 (i-Bu)<sub>2</sub>AlN<sub>3</sub>, 收集 118 °C/133 Pa 馏分, 得产品 4.3 g, 得率 74.1%。

### 2.4 DBAA·THF 配合物的制备

在四氢呋喃中加入 NaN<sub>3</sub> 6 g、(i-Bu)<sub>2</sub>AlCl 10.6 g, 在 30 °C 下搅拌反应 12 h, 过滤, 滤液经常压下蒸除溶剂, 进一步过滤, 得黄色透明液体 11.24 g, 得率 72.1%。产物封于羊角瓶内避光保存。

## 3 结果与讨论

### 3.1 制备 (i-Bu)<sub>2</sub>AlCl

文献[11]报道了 (i-Bu)<sub>2</sub>AlCl 的制备, 没有注明确切的反应时间, 得率为 92%。本实验结果表明反应

收稿日期: 2002-04-06; 修回日期: 2002-06-20

作者简介: 高占先(1945-), 男, 教授, 从事有机化学、金属有机化学和催化化学的教学与科研。

时间对得率有明显的影响,所得实验结果见表1。

表1 反应时间对  $(i-Bu)_2AlCl$  得率的影响

Table 1 Effect of the reaction time on the yield of  $(i-Bu)_2AlCl$

	$CCl_4/g$	$(i-Bu)_3Al/g$	$(i-Bu)_2AlCl/g$	时间/h	得率/%
1	3.6	13.9	11.2	9	90.4
2	3.7	14.2	12.0	12	94.4
3	6.6	25.5	22.1	24	96.7

实验结果表明随着反应时间的不断延长,  $(i-Bu)_2AlCl$  的得率有所提高。并且所得产物的 IR 谱与文献[12]一致。

### 3.2 制备 DBAA

在苯或甲苯溶剂中,用等摩尔的叠氮化钠和氯化二异丁基铝反应制备 DBAA,所得结果如表2所示。试验结果表明延长反应时间能提高 DBAA 的得率。

表2 反应时间对 DBAA 得率的影响

Table 2 Effect of the reaction time on the yield of DBAA

	$NaN_3/g$	$(i-Bu)_2AlCl/g$	溶剂/ml	$T/^\circ C$	$t/h$	DBAA/g	得率/%
1	4.8	13	70(甲苯)	20	9	13.5	68.7
2	2.2	6	30(苯)	20	24	4.3	74.1

### 3.3 DBAA 的 IR 谱解析

利用涂膜法测得 DBAA 的 IR 谱如图1所示,参照  $(i-Bu)_2AlCl$  [12] 和 DEAA 的谱图,  $(i-Bu)_2AlN_3$  的特征峰有  $V_{as}(N_3) 2145\text{ cm}^{-1}$ ;  $1380\text{ cm}^{-1}$ ,  $1360\text{ cm}^{-1}$  是异丁基的特征双峰;  $\sigma(-CH_2-Al)$  在  $1400\text{ cm}^{-1}$  处有中强吸收峰,  $V(Al-N)$  在  $540\text{ cm}^{-1}$  处有中等强度的吸收峰。 $700\text{ cm}^{-1}$ 、 $670\text{ cm}^{-1}$  及  $440\text{ cm}^{-1}$  是有机铝化合物的特征的环骨架振动吸收峰,这表明 DBAA 分子具有环状缩合结构。

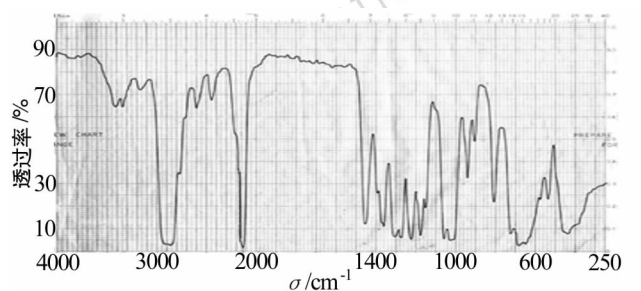


图1 DBAA 的 IR 谱图  
Fig. 1 IR spectrum of DBAA

### 3.4 DBAA 的 HNMR 谱的解析

测得 DBAA 在  $CDCl_3$  中的 HNMR 谱如图2所示。在室温下, DBAA 溶液的 HNMR 异乎寻常的复杂:由谱图可以看出, DBAA 在  $CDCl_3$  溶液中存在非化学等同的异丁基。如亚甲基 ( $-CH_2-Al$ ) 的二重裂分峰分别在 0.25 和 0.06 处出现,而且强度不相等;甲基的二重裂分峰 ( $\delta = 0.96, \delta = 1.09$ ) 和次甲基的多重裂分峰 ( $\delta = 1.86$ ) 也有着同样的情况。进一步的研究表明 [13]: 产生非化学等同的异丁基的原因是在溶液中 DBAA 存在两种状态,即单量体 I 和三聚体 II:

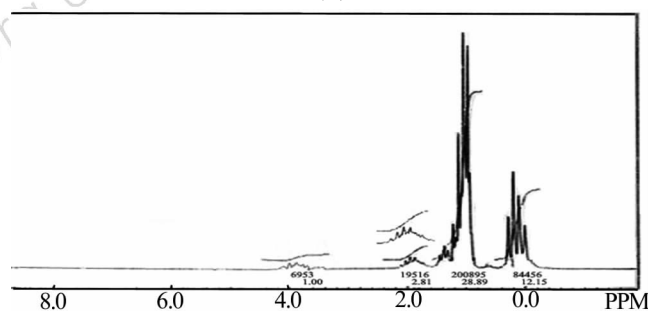
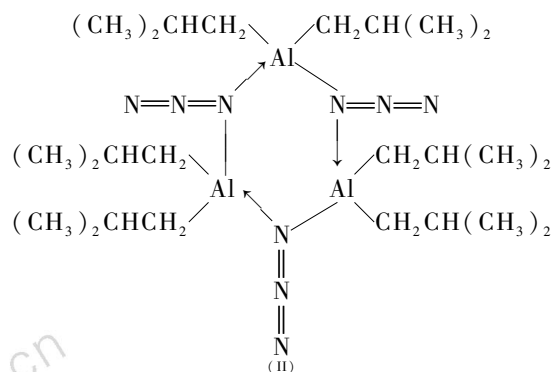
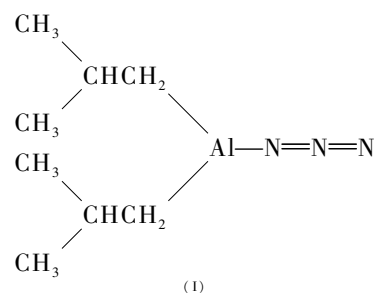


图2 DBAA 的 HNMR 谱图  
Fig. 2 HNMR spectrum of DBAA

### 3.5 DBAA 的性质

DBAA 是无色透明的液体,测得其相对密度为 0.984,置于空气中不会自发燃烧,只是缓慢氧化分解,产生白色粉末状物质。和水发生剧烈水解反应,有气体生成,也有白色固体生成,并有爆炸声响。

### 3.6 DBAA 的热稳定性

在减压蒸馏条件下(118 °C/133 Pa),可以安全地得到纯净物;当温度超过 130 °C 时,会发生缓慢分解,以至在此温度下减压蒸馏难以进行。

在常压下,对 DBAA 加热,在 90 ~ 220 °C DBAA 逐渐分解,到 230 °C 时分解速度加快,放出大量热使温度迅速升高到 260 °C 以上。分解出的气体经气相色谱分析主要是 N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、异丁烷和异丁烯等。分解得到黄色固体经红外光谱分析与 AlN 的红外谱图一致。由此可见 DBAA 可用于制备 AlN。

### 3.7 DBAA · THF 配合物的 IR 谱解析

利用涂膜法测定了合成的 DBAA · THF 配合物的 IR 谱,如图 3 所示。参照 DBAA、Et<sub>2</sub>AlCl · Et<sub>2</sub>O 和 AlMe<sub>3</sub> · THF<sup>[14]</sup> 的 IR 图谱,解析 DBAA · THF 的红外谱图。对比 DBAA 和 DBAA · THF 的红外谱图发现两者不同之处:在 DBAA · THF 的红外谱图上出现了 C—O 的伸缩振动吸收峰,分别在 1 010 cm<sup>-1</sup> (V<sub>as</sub>) 处和 860 cm<sup>-1</sup> (V<sub>s</sub>) 处,相比 THF 正常的 V<sub>as</sub> (C—O) 和 V<sub>s</sub> (C—O) 吸收波数 1 073 cm<sup>-1</sup> 和 913 cm<sup>-1</sup>,此处 C—O 伸缩振动明显向低波数移动了。Takeda<sup>[14]</sup> 报道了 Et<sub>2</sub>Al · THF 的 C—O 吸收峰在 1 017 cm<sup>-1</sup>, 869 cm<sup>-1</sup> 处,认为醚和烷基铝之间形成络合物而导致 C—O 伸缩振动吸收波数向低频区移动的原因是由于 THF 中氧原子的孤对电子和 Al 原子配位,使得 C—O 键削弱。

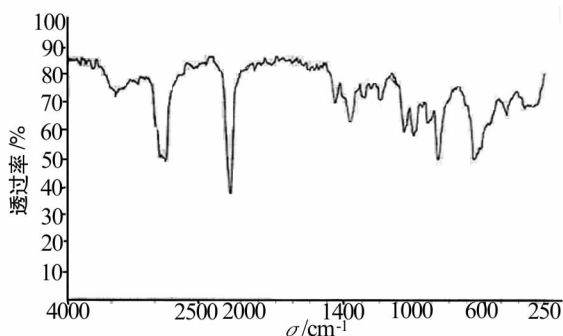


图 3 DBAA · THF 的 IR 谱图

Fig. 3 IR spectrum of DBAA · THF

再者,DBAA 环结构的特征吸收峰(700,670,440 cm<sup>-1</sup>) 在 DBAA · THF 的 IR 谱图中消失了,这是因为 THF 和 DBAA 络合后,使 DBAA 缔合形成的环结构破坏了。还有一个明显的变化是在 DBAA · THF 红外谱图上 460 cm<sup>-1</sup> 出现一个尖峰,即 Al—O<sup>[15]</sup> 键的特征吸收峰。

以上分析可以表明 DBAA 与 THF 是以配合物的形式存在的。

## 4 结 论

本文用 (i-Bu)<sub>2</sub>AlCl 与 NaN<sub>3</sub> 反应合成了新的化合物 DBAA,在非极性溶液中的 DBAA 是缔合体和单量体的混合物。DBAA 的相对密度为 0.984。对热不稳定,在减压下,于 130 °C 开始缓慢分解;在常压于 230 °C 快速分解,分解气体产物为 N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、丁烷、丁烯等和固体产物为 AlN。在四氢呋喃中,氯化二乙基铝与叠氮化钠反应得到 DBAA · THF 配合物,此配合物为黄色或微黄色液体。

### 参考文献:

- [1] Rawal V H, ZHONG H M. One-step conversion of esters to acyl azides using diethyl aluminum azide[J]. Tetrahedron Lett, 1994, 35(28): 4947 - 4950.
- [2] Mereyala H B, Frei B. Preparation of vicinal azidoalcohols by reaction of oxiranes with triethyl aluminum / hydrogen azide[J]. Hev. Chim. Acta., 1986, 69: 415 - 418.
- [3] Chung B Y, Park Y S, Cho I S, et al. Conjugate addition of hydrogen azide to the  $\alpha, \beta$ -unsaturated carbonyl compounds: New azidoaluminum reaction with diethyl aluminum azide[J]. Bull. Korean. Chem. Soc., 1988, 9(4): 269 - 270.
- [4] Boyd D V, Haasch R T, Mantell D R, et al. Organometallic azides as precursors for aluminum nitride thin films[J]. Chem. Mater., 1989, 1(1): 119 - 120.
- [5] Schulze R K, Mantell D R, Gladfetter W L. [J]. J. Vac. Sci. Technol., 1988, 6(3): 2163.
- [6] 周科衍, 孙瑜, 叶亚平, 等. 二乙基叠氮铝的分子结构和性质[J]. 含能材料, 1997, 5(1): 15 - 21.
- [7] Dehnicke K, Strahle J, Seybold D, et al. Eine neue synthese fur alkyl-metall-azide[J]. J. Organomet. Chem., 1996, 6: 298 - 300.
- [8] Müller J, Dehnicke K Z. [J]. Anorg. Allg. Chem., 1966, 384(5 - 6): 261.
- [9] Martin I P, Karl W. Organoaluminum chemistry 3. Diethyl aluminum azide[J]. J. Organomet. Chem., 1966, 5(6): 584 - 586.
- [10] 高占先, 孙瑜, 叶亚平, 等. 叠氮二乙基铝合成方法的改进[J]. 含能材料, 1996, 4(1): 1 - 5.
- [11] Collete J W. The reaction of triisobutyl aluminum with carbon tetrachloride, a Novel preparation of diisobutyl aluminum chloride [J]. J. Org. Chem., 1963, 9: 2489 - 2490.

- [12] Hoffmann, Von E G. Molekulspektroskopische untersuchungen an organo-aluminum verbindungen 4 zur spektroskopischen kennzeichnung der assoziation der verbindungen vom typus  $AlR_3$  und  $AlR_2Cl$  [J]. Zeitschrift fur Elektrochemie, 1960, 64 (5): 616 - 630.
- [13] 张小航, 高占先. 叠氮二异丁基铝的构造及其缔合——解离平衡[J]. 无机化学学报, 2001, 17(6): 819 - 824.
- [14] Takeda S, Tarao R. The Infrared spectra of alkyl aluminum-ether complexes [J]. Bull, Chem. Soc. Jpn. , 1965, 38: 1567 - 1575.
- [15] 叶亚平. 叠氮二乙基铝的合成及氮化铝薄膜和纳米粉的制备[D]. 大连: 大连理工大学, 1996.

## Synthesis and Characterization of Diisobutyl Aluminum Azide and its Complex

GAO Zhan-xian, FENG Li-chun, ZHANG Xiao-hang

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

**Abstract:** Diisobutyl aluminum chloride is synthesized by the reaction of triisobutyl aluminum and carbon tetrachloride. Diisobutyl aluminum azide (DBAA) is synthesized by the reaction of the sodium azide and diisobutyl aluminum chloride in arenes, and its complex (DBAA · THF) is also synthesized through the reaction of the sodium azide and diisobutyl aluminum chloride in tetrahydrofuran. DBAA and DBAA · THF are characterized by IR and HNMR spectrum. The properties of DBAA and DBAA · THF are also studied.

**Key words:** diisobutyl aluminum azide(DBAA); DBAA · THF complex; synthesis; property; IR; HNMR

### 《含能材料》(季刊)

- ◆ 中国学术期刊综合评价数据库来源期刊
- ◆ 中国科学引文数据库来源期刊
- ◆ 《中国期刊网》、《中国学术期刊(光盘版)》、万方数据资源系统(ChinaInfo)数字化期刊群全文收录
- ◆ 美国《化学文摘》(CA)、《工程索引》(EI)收录期刊
- ◆ 中国化学文摘数据库、《兵工文摘》、《中国导弹与航天文摘》、《中文科技期刊数据库》收录期刊

**主要内容:** 含能材料(包括火炸药、推进剂、烟火剂等)及各种相关材料的合成与应用、加工与制造、理化性能分析与测试、爆炸与其作用、安全与可靠性、废水处理、环境保护等方面的学术论文及课题研究报告,在含能材料研究与实践中提出的新理论与新技术、建议与争鸣等文章;与本刊学科专业相关的科研动态、会议简讯、获奖信息、书评或新书介绍等报道的短文。

**读者对象:** 从事含能材料研究、教学、生产及应用的科技人员及有关院校师生。

国内统一刊号: CN51-1489/TK 国际出版物连续刊号: ISSN1006-9941

邮发代号: 62-31 全国各地邮局均可订阅。定价: 4.00元/期,全年16.00元。

漏订者可到编辑部补订,4.50元/期(包括邮费)。

通讯地址: 四川省绵阳市 919 信箱 301 分箱 邮编: 621900 E-mail: HNCL01@caep.ac.cn

电话: (0816)2485362 传真: (0816)2281339

感谢广大读者多年来给予的大力支持和良好合作,欢迎订阅及投稿。