

文章编号: 1006-9941(1999)02-0053-04

## 合成二乙基叠氮铝的溶剂效应

高占先<sup>1</sup>, 冯立春<sup>1</sup>, 莫自如<sup>1</sup>, 周科衍<sup>1</sup>, 李常青<sup>2</sup>

(1. 大连理工大学化工学院, 辽宁 大连 116012)

(2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 成都 610003)

**摘要:** 以氯化二乙基铝(DECA)和叠氮化钠为原料合成二乙基叠氮铝(DEAA)时,反应介质的溶剂性质不同,产物及其收率也不同。在给电子溶剂四氢呋喃(THF)或烃与THF混合溶剂中,反应产物是DEAA·THF络合物;在给电子能力较弱的烃类溶剂中,得到DEAA,且以三聚体形式存在;在无给电子能力的烃类溶剂中如正己烷、环己烷中,没有得到任何反应产物。随着溶剂给电子能力增加,依次用正己烷、环己烷、苯、甲苯、二甲苯、三甲苯为反应介质时,DEAA的收率由零逐渐增大。此外,还讨论了溶剂在合成DEAA反应中的其它化学作用。

**关键词:** 氯化二乙基铝(DECA); 二乙基叠氮铝(DEAA); 溶剂效应; 给电子作用; 亲核取代

中图分类号: O627.31

文献标识码: A

### 1 引言

Karl 等人<sup>[1]</sup>在苯溶剂中用叠氮化钠( $\text{NaN}_3$ )与氯化二乙基铝(DECA)第一次合成出DEAA并证明它是六元环三聚体结构。改用四氢呋喃(THF)作溶剂时,得到化学式为 $\text{Et}_2\text{AlN}_3 \cdot \text{THF}$ 的络合物<sup>[2]</sup>,但至今无人分离出它的纯品,也无鉴定其结构的报道。Bong<sup>[3]</sup>用 $\text{NaN}_3$ 和DECA在二氯甲烷/己烷溶剂中合成DEAA,没有分离出DEAA就直接用于不饱和酮的加成反应,制得了含叠氮基的酮化合物。Viresh 等人<sup>[4]</sup>在正己烷中用 $\text{NaN}_3$ 和DECA合成DEAA,也没有分离出纯品便用于取代芳酸酯制备出酰基叠氮物。这些报道都缺少详细的制备过程,而且看法也不完全一致。本文作者在环己烷、正己烷中曾用 $\text{NaN}_3$ 与DECA制备DEAA,也没有分离出纯品<sup>[5]</sup>。本文就 $\text{NaN}_3$ 与DECA合成DEAA的溶剂效应进行了探讨。

### 2 溶剂的选择及结果

合成的整个过程是在精氮保护下,按文献<sup>[6]</sup>所述方法进行。过滤出生成的 $\text{NaCl}$ 和未转化的 $\text{NaN}_3$ 固体。常压下蒸出溶剂,减压蒸出产物,收集产物馏分,计算收率。

#### 2.1 以苯或甲苯为溶剂

作者<sup>[6]</sup>曾以苯为溶剂,改进了合成方法并得到较高收率的DEAA。在可比条件下,用甲苯代替苯为溶剂合成DEAA,结果如表1所示。显然,以甲苯为溶剂的产物收率比以苯为溶剂高得多。

表1 反应时间、温度、溶剂对DEAA收率的影响

Table 1 Effect of reaction time, temperature and solvent on DEAA yield

溶剂	温度/ $^{\circ}\text{C}$	反应时间/h						%
		2	4	6	8	12	24	
苯	80	66.7		69.1		71.3	73.7	
	30		63.3		66.5	68.5	74.0	75.0
	20					65.0	74.6	75.0
甲苯	30		68		72.8	75.5		

#### 2.2 以正己烷或环己烷为溶剂

分别用正己烷和环己烷为溶剂,重复前述实验,在 $20^{\circ}\text{C}$ 反应24h后,过滤反应液,蒸出溶剂之后,剩余物无色透明,减压蒸馏产物时,收集到 $60 \sim 70^{\circ}\text{C}/267\text{Pa}$ 馏分(相当于DECA的沸程),没有得到DEAA的馏分。以苯或甲苯为溶剂时,原料、溶剂混合时有明显的放热现象,减压蒸出产物DEAA后,蒸馏瓶中总是残留不等量的淡黄色至白色固体,而以己烷或环己烷为溶剂时则无此现象。此外,以己烷或环己烷为溶剂时,反应混合物和过滤后的滤液及蒸出溶剂的残余物都是无色透明的,这说明 $\text{NaN}_3$ 与DECA在己烷中没有发生反应。

收稿日期: 1997-11-19 修回日期: 1998-11-24

基金来源: 中国工程物理研究院科学基金资助(95050332)

作者简介: 高占先,男,1945年生,教授,发表论文50余篇。

### 2.3 以 THF 为溶剂

以 THF 为溶剂时,原料与 THF 混合时有明显的放热现象,在 30℃ 反应 4h,过滤出 NaCl 和未转化的 NaN<sub>3</sub> 后得淡黄色滤液,在 50℃ 油浴中于 800 ~ 933Pa

下蒸出 THF,再次过滤,得无色透明的液体,其表现流动性比在苯、甲苯中制备的 DEAA 好,经鉴定证明是文献[2]所报道的 Et<sub>2</sub>AlN<sub>3</sub>·THF 络合物(图 1),产率 87.39%。

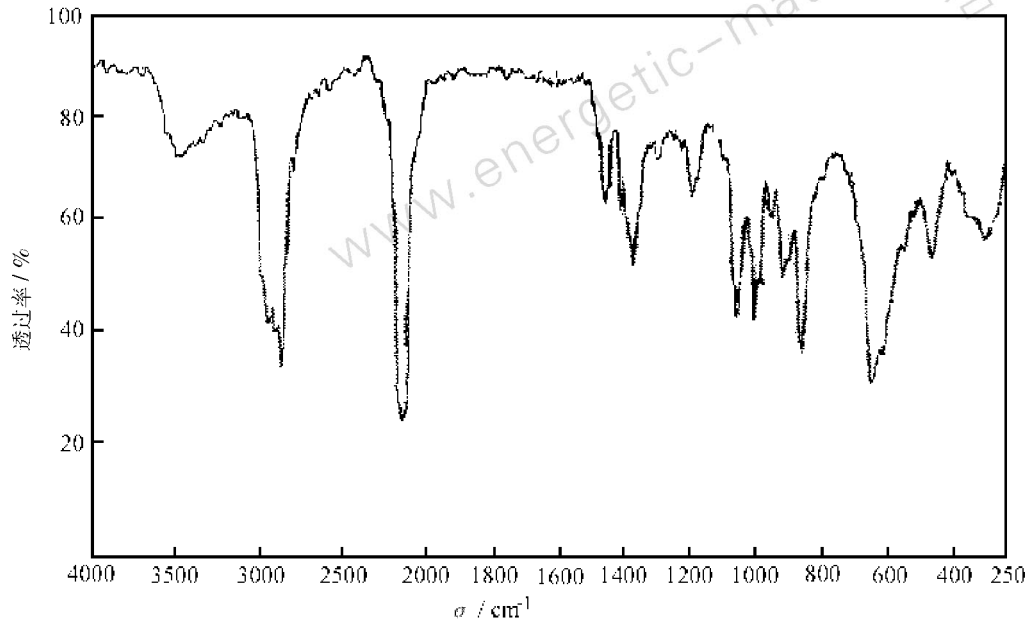


图 1 Et<sub>2</sub>AlN<sub>3</sub>·THF 的红外光谱图

Fig. 1 IR spectra of Et<sub>2</sub>AlN<sub>3</sub>·THF

### 2.4 以正己烷/THF 为溶剂

用与 DECA 等摩尔的 THF,加入一些正己烷并使之与 THF 的总量相等于苯的体积,反应物料与这种正己烷/THF 溶剂混合时也有明显的放热现象。在 30℃ 搅拌 4h,过滤出 NaCl 和未转化的 NaN<sub>3</sub>,滤液无色透明,分两层。常压蒸出正己烷(40 ~ 71℃),再减压蒸馏(40℃/5.33kPa)进一步抽净溶剂,得到 Et<sub>2</sub>AlN<sub>3</sub>·THF 淡黄色液体,收率 68%。其 IR 谱图与图 1 完全一致。

### 2.5 上述溶剂合成 DEAA 的比较

在可比条件下,分别以正己烷、苯、甲苯、邻二甲苯、混合二甲苯、均三甲苯和正己烷/THF 为溶剂,合成 DEAA 的收率见表 2。

表 2 几种溶剂合成 DEAA 的收率<sup>1)</sup>

Table 2 Influence of some solvents on DEAA yield %

反应时间/h	溶 剂						
	正己烷	正己烷/THF	苯	甲苯	邻二甲苯	混合二甲苯	均三甲苯
4	0	68 <sup>2)</sup>	63.3	68.0		69.2	71.2
8	-	-	66.5	72.8	74.0		71.3

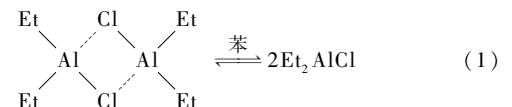
注: 1) 反应温度为 30℃; 2) 产物为 Et<sub>2</sub>AlN<sub>3</sub>·THF。

正己烷作溶剂与原料混合时无明显热效应,苯、甲苯、二甲苯、均三甲苯和正己烷/THF 为溶剂都有热效应,正己烷/THF 的热效应最大,而且以苯、甲苯、二甲苯、均三甲苯为溶剂时,DEAA 收率依次增加。

## 3 讨 论

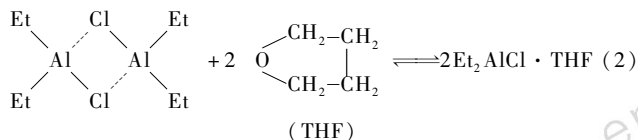
### 3.1 溶剂给电子能力与 DEAA 收率的关系

文献[5]已提出在 NaN<sub>3</sub> 和 DECA 制备 DEAA 的反应体系存在着解离平衡(1)的假设。



本文介绍的实验事实进一步验证了这个假设,而且这个平衡是控制反应的关键。在非极性的正己烷、环己烷中,二缔合的(Et<sub>2</sub>AlCl)<sub>2</sub>不可能解离,氯原子处于桥键状态,很难与固相的 NaN<sub>3</sub> 反应。因此,反应 24h 也无 DEAA 生成。在正己烷中加入与 DECA 等摩尔的 THF 后,反应 4h 就得到了 Et<sub>2</sub>AlN<sub>3</sub>·THF。这是因为 THF 分子中的氧原子有一定给电子能力,导致

$(Et_2AlCl)_2$  解离并与它形成络合物, 生成  $Et_2AlCl \cdot THF$  单量体络合物[见式(2)]。该络合物在溶剂中, 氯原子处于单键状态, 加上 THF 的供电配键作用, 很易以  $Cl^-$  状态离去, 因此  $N_3^-$  亲核取代  $Cl^-$  的反应更易进行。



苯与饱和烃相比具有一大  $\pi$  键, 有较弱的供电性, 也可与缺电子的铝原子进行某种程度的配位, 促使二缔合物  $(Et_2AlCl)_2$  有某种程度的解离, 因此, 可以促进 DEAA 的生成。苯、甲苯、二甲苯、三甲苯分子中随着甲基的增多, 大  $\pi$  键供电性增强, 与  $Et_2AlCl$  配位能力也增强, 促使(1)式的平衡向右移动, 从而  $Et_2AlCl$  的单量体增多, 生成 DEAA 的速度也就加快。若将苯、甲苯、二甲苯、三甲苯的每个甲基供电能力用 Hammett 常数  $\sigma_m$  度量<sup>[7]</sup>, 则甲基取代苯的供电能力与 DEAA 的收率呈近似线性关系(图 2)。

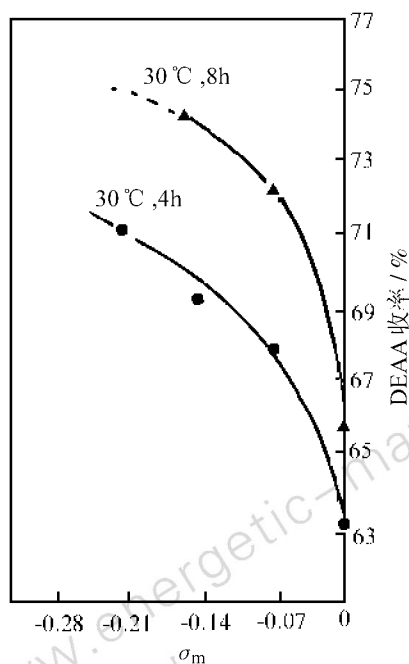


图 2 溶剂给电子能力与 DEAA 收率的关系

Fig. 2 Electration of solvent vs DEAA yield

不同溶剂与反应物混合时产生不同热效应, 说明了溶剂与  $Et_2AlCl$  络合, 使  $(Et_2AlCl)_2$  解离成单量体的平衡的确存在。正己烷和环己烷没有热效应, 所以无

缔合-解离平衡变化, 也无 DEAA 生成。

### 3.2 残渣的生成及其原因

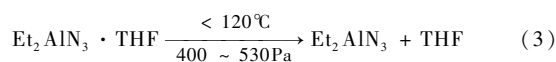
以正己烷或环己烷为溶剂时, 没有得到 DEAA, 也没有固体残渣生成; 而以取代苯和正己烷/THF 为溶剂时则有 DEAA 和固体残渣生成, 其中以正己烷/THF 为溶剂时生成的残渣量最大。这些残渣不是未转化的  $NaN_3$ , 也不是生成的  $NaCl$  (过滤反应混合液时已经除去)。

用金属丝去铲这些残渣, 金属丝与残渣撞击太厉害就会产生爆炸; 蒸出 DEAA 后, 继续加热使其干燥或过热也会产生爆炸; 将固体物放到石棉铁丝网上烘烤, 烘干后产生爆炸和飞沫; 将固体物投入大量水中, 有微弱爆炸式水解, 并放出气体和产生不溶于水的白色固体; 取出残渣并将之熔封到玻璃管中, 放置六个月没有变化; 这与  $Al(N_3)_3$  的性质非常相似<sup>[8]</sup>。目前, 还未见到合成出  $EtAl(N_3)_2$  的报道, 但已有文献指出在合成 DEAA 的过程中可能有易爆炸的  $EtAl(N_3)_2$  生成<sup>[3]</sup>, 所以, 固体残渣不能排除有  $EtAl(N_3)_2$  的存在。

固体残渣的生成可能是由于溶剂与六元环三聚体的 DEAA 之间的络合作用或  $DEAA \cdot THF$  不同程度地活化了 DEAA 的  $Al-C$  键, 使之进一步反应生成  $EtAl(N_3)_2$  和  $Al(N_3)_3$  甚至其它铝化物; 均三甲苯为溶剂, 反应 8h, DEAA 的收率比邻二甲苯略低, 这些问题还需进一步探讨。

### 3.3 $Et_2AlN_3 \cdot THF$ 的结构和稳定性

在文献[1~3]中, 制备  $Et_2AlN_3 \cdot THF$  都是蒸出过量的 THF, 反应后经两次过滤得到  $Et_2AlN_3 \cdot THF$ 。迄今为止, 尚未见用其它方法提纯和精制  $Et_2AlN_3 \cdot THF$  的报道, 也无证明其结构的报道。在进行本文 2.4 节实验时, 通过对加入正己烷中的 THF 与回收溶剂中的 THF 和进入 DEAA 络合物中 THF 进行物料恒算, 认为  $DEAA \cdot THF$  是 DEAA 与 THF 等摩尔的 1:1 络合物。为了得到该产物, 将反应液在 400~530Pa 下蒸馏以除去正己烷和未反应的 THF, 当油浴温度达 158°C 时, 突然暴沸, 在 120~122°C 的蒸出物都是 DEAA, 其 IR 谱图与纯 DEAA 的 IR 谱图完全一致; 而在液氮冷阱中冷凝减压抽出的气体被证明是 THF:



对蒸馏前  $DEAA \cdot THF$  络合物和蒸馏后收集的 DEAA 及 THF 进行物料恒算, 结果也说明 DEAA 与 THF 是 1:1 的络合物。这个实验也说明  $DEAA \cdot THF$  不是十

分稳定的,在(3)式所示的条件下便分解成 DEAA 和 THF。

在  $\text{Et}_2\text{AlN}_3 \cdot \text{THF}$  的 IR 谱图(图 1)的  $2130\text{cm}^{-1}$  处有极强的  $\text{N}_3^-$  吸收峰;在  $1060\text{cm}^{-1}$  和  $860\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰分别为 C-O 键的不对称和对称伸缩振动峰,与 THF 的 C-O 键吸收峰  $1100\text{cm}^{-1}$  和  $920\text{cm}^{-1}$  相比,向低波数方向移动,这是由于 THF 的氧原子与铝原子络合,使 C-O 键变弱所致;在  $515\text{cm}^{-1}$  处出现了较弱的 Al-O 键吸收峰。

这些实验证明了在纯 THF 溶剂中和在正己烷/THF 的混合溶剂中都能制备出  $\text{Et}_2\text{AlN}_3 \cdot \text{THF}$  络合物。

#### 4 结 论

在不同溶剂中,用 DECA 和  $\text{NaN}_3$  合成 DEAA 的实验结果证明,溶剂给电子能力的增加有利于促进 DECA 与  $\text{NaN}_3$  的亲核取代反应,在相同的反应温度、时间和物料比的条件下,以苯、甲苯、二甲苯和三甲苯为溶剂时,DEAA 收率递增。

DECA 与  $\text{NaN}_3$  在非极性的己烷溶剂中不发生反应,而在有供电子能力的 THF 以及 THF 和己烷的混合溶剂中则发生反应,这证明,二缔合的 DECA 在极性溶

剂中解离为单量体的过程的确存在,这促进了 DECA 与  $\text{NaN}_3$  的反应。在给电子能力不大的烃类溶剂中得到  $\text{Et}_2\text{AlN}_3$  三聚体产物,在给电子溶剂 THF 或烃 THF 混合溶剂中得到  $\text{Et}_2\text{AlN}_3 \cdot \text{THF}$  络合物,但络合物不十分稳定,在较高的压力和温度下蒸馏,络合物会分解。

DEAA 合成中有些不明副产物还有待进一步研究。

#### 参 考 文 献

- [1] Karl W et al. AD 274 499,1961.
- [2] Mertin I P et al. J. Organometal Chem., 1966,5(6): 584.
- [3] Bong Y C et al. Bull Korean Chem. Soc.,1988,9(4): 269.
- [4] Viresh H R et al. Tetrahedron Letter,1994,35(28): 4947.
- [5] 周科衍等. 含能材料,1997,5(1):15.
- [6] 高占先等. 含能材料,1996,4(1):1.
- [7] 袁履冰. 物理有机化学导论[M]. 大连:大连理工大学出版社,1989.131
- [8] Fair H D et al. Energetic Materials[M]. Plenum Press. New York,1977,65.

## Solvent Effect on the Synthesis of Diethylaluminum Azide

GAO Zhan-xian<sup>1</sup>, FENG Li-chun<sup>1</sup>, MO Zi-ru<sup>1</sup>, ZHOU Ke-yan<sup>1</sup>, LI Chang-qing<sup>2</sup>

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

(2. Institute of Chemical Materials, CAEP, Chengdu 610003, China)

**Abstract:** The solvent effect on the synthesis of diethylaluminum azide (DEAA) from diethylaluminum chloride (DECA) and sodium azide ( $\text{NaN}_3$ ) is discussed. In electron-donor tetrahydrofuran (THF) or its mixture with hydrocarbon as the reaction medium the product is DEAA · THF complex; in weak electron-donor like hydrocarbon the reaction product is DEAA which exists as trimer; when nonelectron-donor agent like hexane or cyclohexane is used as the reaction solvent, there is no product formed. With increase of electron-donation of the solvent the product yield also increases, for example, the yield of DEAA sequentially increases in the reaction medium of benzene, toluene, dimethyl and trimethylbenzene. The other chemical effect of solvents on the reaction of  $\text{NaN}_3$  and DECA is also discussed.

**Key words:** diethylaluminum azide (DEAA); diethylaluminum chloride (DECA); electronation; nucleophilic substitution; solvent effect