

文章编号:1006-9941(2023)09-0917-14

AlH₃配合物研究进展

崔中昱,夏德斌,林凯峰,张健,杨玉林

(哈尔滨工业大学化工与化学学院,黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要: AlH₃是一种新兴的含能材料,与Al粉相比,具有更高的能量密度。同时AlH₃燃烧释放大量的氢气,能显著降低燃气平均分子量,可以用作火炸药的含能组分。但AlH₃转晶过程极为危险,不稳定杂相分离困难,难以获得纯净的稳定相 α -AlH₃。制备AlH₃配合物则可规避转晶的危险性,同时配合物保持了AlH₃的结构单元,可以通过重结晶方法进行纯化,具有广阔的应用前景。本文综述了AlH₃配合物的合成方法、AlH₃配合物的配位模式以及AlH₃配合物的种类及应用,重点分析了叔胺、叔膦、醚和卡宾配体及不同配位结构对AlH₃配合物的热化学性能的影响,展望了AlH₃配合物的研究方向。

关键词: AlH₃配合物; Lewis碱配体; 合成方法; 配位模式; 含能配合物

中图分类号: TJ55; O614.3+1

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2023008

0 引言

含能材料是能够在短时间内释放大能量并能够对外做功的化合物或混合物。诸如推进剂、炸药等含能材料已经在军事和民用上得到了广泛的应用。为满足精确打击、高效毁伤能力等现代武器的要求,黑索今(RDX)^[1]、奥克托今(HMX)^[2]、六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)^[3]等具有高能量密度的新型含能材料已被应用于固体火箭推进剂中。近年来,三氢化铝(AlH₃)因其具有极高的能量密度和优秀的储氢能力被各界学者广泛关注。其在燃烧过程中释放大量的能量,同时产生的H₂、H₂O等气态产物能提高发动机的比冲^[4-5]。在端羟基聚丁二烯/高氯酸铵/铝粉(HTPB/AP/Al)体系中,若将Al粉替换为 α -AlH₃,可以明显降低绝热火焰温度(1 MPa空气条件下, α -AlH₃为3310 K,Al为3912 K),比冲增加接近25 s,且侵蚀性气体排放量更

低,减少了对发动机喷管的侵蚀^[6-7]。

AlH₃是共价金属氢化物,其质量储氢量为10.1%,体积储氢量为148 kg·m⁻³,具有极为优秀的储氢能力。目前AlH₃已被发现7种晶型结构,分别为 α 、 α' 、 β 、 γ 、 δ 、 ε 和 ζ 晶相,其中 α 相最为稳定,在150 °C左右分解为H₂和Al。AlH₃的标准摩尔生成焓($\Delta_f H_m^\ominus$)为-11.8 kJ·mol⁻¹,绝对熵(S_0)为30.0 kJ·mol⁻¹·°C⁻¹,标准生成摩尔吉布斯自由能($\Delta_f G_m^\ominus$)为45.4 kJ·mol⁻¹^[8]。AlH₃溶于乙醚和四氢呋喃,对水不稳定且易被空气氧化,是一种热力学不稳定而动力学稳定的物质。

AlH₃的合成方法主要有液相合成法^[9-11]、机械球磨法^[12-14]、直接氢化法^[15-16]、超临界合成法^[17]和电化学合成法^[18]。目前液相合成法和机械球磨法已经能够实现小批量生产。其中液相合成法的发展历史最为悠久,通过控制转晶温度和加入结晶促进剂的方法,能够得到晶体结构较好的 α -AlH₃^[10]。虽然液相合成法合成AlH₃已经趋于完善和成熟,但该方法存在着安全性低、消耗大量溶剂、后处理复杂等缺点,很难实现大规模的工业化生产。

转晶是AlH₃液相合成法中最危险的步骤。转晶时,其他稳定性较差的杂相会随着稳定的 α 相同时结晶^[9-10],杂相的分解会放出H₂和大量的热,从而引燃作为转晶母液的有机溶剂,酿成安全事故。解决安全隐患的根本方法是采用其他工艺代替转晶操作实现

收稿日期:2023-01-05;修回日期:2023-03-03

网络出版日期:2023-07-21

基金项目:黑龙江省自然科学基金优秀青年项目(YQ2021B002)

作者简介:崔中昱(1999-),男,博士研究生,主要从事含能材料合成及应用研究。e-mail:cui283821588@163.com

通信联系人:夏德斌(1984-),男,教授,主要从事含能材料合成及应用研究。e-mail:xia@hit.edu.cn

杨玉林(1969-),男,教授,主要从事固体推进剂研究。

e-mail:ylyang@hit.edu.cn

引用本文:崔中昱,夏德斌,林凯峰,等. AlH₃配合物研究进展[J]. 含能材料,2023,31(9):917-930.

CUI Zhong-yu, XIA De-bin, LIN Kai-feng, et al. Research Progress on AlH₃ based Complexes[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2023, 31(9):917-930.

AlH₃的稳定化。AlH₃结构具有缺电子性质,能够与电子供体配位,得到动力学与热力学稳定的AlH₃配合物。同时,与通过分子间氢桥键链接形成仅动力学稳定的AlH₃晶体的转晶工艺相比,AlH₃的配位无疑具有更高的工艺安全性。且AlH₃配合物的配体具有可调节性,通过分子设计有望实现储存稳定性好且能量密度高的配合物合成,具有广阔的应用前景。

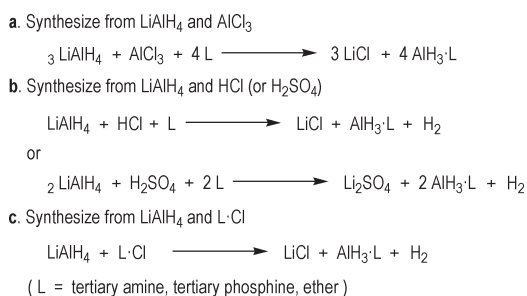
1 AlH₃配合物合成方法

首个AlH₃配合物的合成源于对(AlH₃)_x是否存在的探索性研究。1942年,Stecher和Wiberg^[19]在尝试制备AlH₃时意外合成了三甲胺(TMA)配合物AlH₃·nTMA (n=1, 2),但其纯度和产率均很低。经过几十年的研究,AlH₃配合物的合成方法逐渐完善,广泛应用的合成方法主要有复分解法和配体交换法。

1.1 复分解法

1947年,Finholt等^[20]采用LiAlH₄与AlCl₃的复分解反应,在乙醚(Et₂O)中首次实现了配合物AlH₃·nEt₂O的制备。具体方案为:在N₂保护的条件下,使LiAlH₄和AlCl₃在乙醚中反应,过滤除去LiCl,得到了AlH₃·nEt₂O的乙醚溶液。溶液经自发沉降一段时间后,得到白色固体AlH₃·nEt₂O。该法具有反应速度快、副产物LiCl易去除的优点,开创了复分解法制备AlH₃配合物的先河。

目前复分解法制备AlH₃配合物主要有3种方法(Scheme 1):a) LiAlH₄与AlCl₃发生复分解反应,在配体分子(L)的存在下,得到AlH₃配合物^[20-22];b) HCl(或H₂SO₄)代替AlCl₃与LiAlH₄发生复分解反应,制备AlH₃配合物^[23-25];c) LiAlH₄与配体盐酸盐发生复分解反应,直接生成AlH₃配合物^[26-28]。由于干HCl和无水H₂SO₄制备与保存条件较为苛刻,难以应用于大规模的工业生产。但配体的盐酸盐制备较为方便,储存稳定性好,因此配体盐酸盐复分解法应用较为广泛,具有良好的工业化前景。

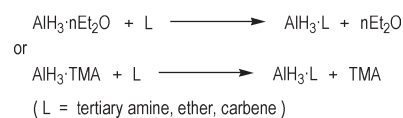


Scheme 1 Syntheses of AlH₃ complexes by double decomposition method

复分解法制备配合物范围广泛,经由此法可得到醚^[20, 24]、叔胺^[29-30]、叔膦^[23, 31]的AlH₃配合物,但卡宾的AlH₃配合物尚未通过此法制得。

1.2 配体交换法

配体交换法一般是以乙醚配合物(AlH₃·nEt₂O)或三甲胺配合物(AlH₃·TMA)为前体,经过配体交换反应,制备目标配体的AlH₃配合物(Scheme 2)。一般步骤为:在N₂保护的条件下,将目标配体加入到前体溶液中,一定时间后,反应液经浓缩得到目标配体的AlH₃配合物固体。



Scheme 2 Syntheses of AlH₃ complexes by ligand exchange method

该方法广泛应用于各种AlH₃胺配合物的制备,且是目前唯一能够得到AlH₃卡宾配合物^[32-34]的方法。但由于叔膦与AlH₃的相互作用较弱,通过AlH₃·TMA的配体交换,无法得到叔膦的AlH₃配合物,产物为三甲胺和叔膦混合配体配合物^[23, 35]。此外,配体交换法的前体是AlH₃·nEt₂O或AlH₃·TMA,空气稳定性较差,具有一定的危险性。

1.3 其他合成方法

Ashby^[36]首次提出了以活性Al粉和H₂为原料制备AlH₃配合物的铝粉氢化法(Scheme 3)。在70 °C和35 MPa的条件下,活性铝粉与H₂在三乙烯二胺(TEDA)的四氢呋喃溶液中反应6 h,得到浅灰色固体,经元素分析确定该固体中含有AlH₃·TEDA。Qrtmeyer等^[37]对铝粉氢化工艺进行改良,在室温和10 MPa的条件下,将活性Al粉与TEDA在H₂气氛中球磨,得到纯度较高的AlH₃·TEDA,大大降低反应的温度和压力,进一步提高了工艺的安全性。

Marlett等^[38]将LiAlH₄与叔胺在甲苯中直接反应,成功制备了二甲基乙胺(DMEA)和N-甲基吡咯烷(NMPy)的AlH₃配合物(Scheme 4)。但该法只适用于部分AlH₃叔胺配合物的制备,若选用三乙胺为配体,则不能得到AlH₃的三乙胺(TEA)配合物(AlH₃·TEA),产物为LiAlH₄的三乙胺配合物(LiAlH₄·TEA)。



Scheme 3 Synthesis of AlH₃·TEDA by hydrogenation of aluminum powder



Scheme 4 Synthesis of AlH₃·DMEA directly from LiAlH₄

2 AlH₃ 配位规律

AlH₃是电子不饱和平面结构分子,是一种 Lewis 酸,可以与电子供体 Lewis 碱相互作用,形成以 Al 为中心、配位数为 4 或 5 的 AlH₃ 配合物。常见的 Lewis 碱配体有:胺^[19, 39-41]、磷^[23, 31, 35]、卡宾^[32-34]、醚^[10, 24]等化合物。

2.1 配体的配位方式

目前,AlH₃ 配合物采取多种配位模式已被证实。按配位单元结构中 AlH₃ 与配体的比例可以分为 1:1 配合物(AlH₃·L)和 1:2 配合物(AlH₃·2L)。

1:1 配合物常见的配位模式主要有 2 种,单体体系通常采取以 Al 为中心、配位数为 4 的四面体构型(图 1a);二聚体体系则是 2 个四配位单体以氢桥键(H→Al—H)连接形成的二聚体为结构单元(图 1b)。单体体系的配体有奎宁环(QUIN)^[35]、三正丁胺(TBA)^[42]、三环己基磷(TCP)^[31]、三叔丁基磷(TTBP)^[23]等。二聚体体系的配体有 TMA^[39-40]、三烯丙基胺(TAA)^[26]、1-甲基四氢吡啶(MTHP)^[27]、4-二甲氨基吡啶(DMAP)^[28]等。

1:2 配合物通常采取以 Al 为中心、配位数为 5 的三角双锥构型的单体体系(图 1c),配合物中 1 个 Al 与 3 个 H 均在同一个面上,即三角双锥的赤道面。该体系的配合物非常少见,目前发现的有 QUIN^[41]、TMA^[43]和四氢呋喃(THF)^[24]配合物。此外,一些混合配体也采用 5 配位单体模式进行配位^[23, 35]。

当与 AlH₃ 配位的是多齿配体时,则有可能形成特殊的聚合物体系(图 1d),如 N, N, N', N'-四甲基乙二胺(TMEDA)^[44]、N, N, N', N'-四甲基-1, 3-丙二胺

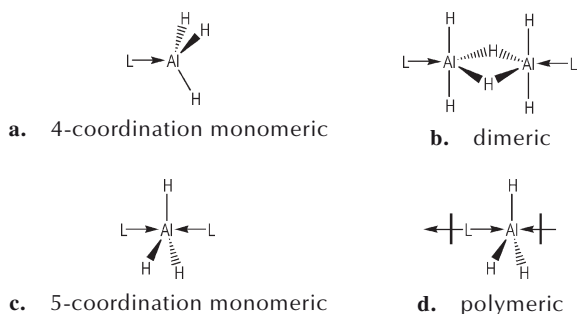


图 1 AlH₃ 配合物的配位体系

Fig.1 Coordination systems of AlH₃ complexes

(TMPDA)^[45]、1, 2-双(二异丙基磷基)乙烷(DIPE)^[31]等。

2.2 配体碱性对结构的影响

Humphries 等^[46-47]用配体的 pK_a 值近似表达其碱度,对 AlH₃ 配合物的结构和性质进行了预测。如果胺配体的 pK_a 值低于 9.76,就会形成 1:1 的二聚体,如果高于 10.59,则会形成单体。他们认为,一个碱性强的胺能够满足 AlH₃ 的 Al 中心对电子需求,并且能够形成稳定的单体配合物。然而,随着胺的 pK_a 值的降低,胺提供的电子密度不能完全满足缺电子的 Al 中心,从而通过形成桥接 Al—H 键的二聚体提供额外的电子密度来稳定配合物。但体积较大的配体因空间位阻等因素,在结构上更倾向于形成单体体系。此外,他们还研究了 1:1 配合物和 1:2 配合物热学性能差异。对单体体系而言,1:1 配合物的熔点比 1:2 配合物低,而聚合物体系具有最高的熔点。AlH₃ 配合物的分解温度随配体的 pK_a 值的减小而降低^[46-47]。

对于含能材料而言,良好稳定性是 AlH₃ 配合物应用的前提。配体的碱度越强,AlH₃ 配合物的稳定性越好,同时配位体系与空间位阻对配合物的稳定性有显著贡献。因此开发碱度较强配体的聚合物体系 AlH₃ 配合物更具有实际应用价值。

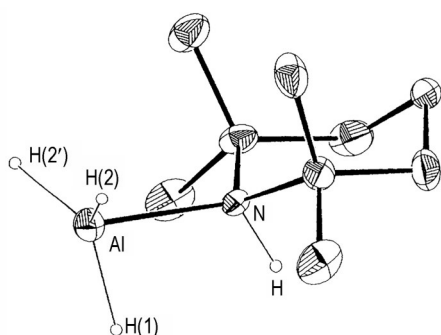
3 AlH₃ 配合物结构及性能

AlH₃ 的化学性质非常活泼,室温下在空气中会缓慢分解氢,能够与含有活泼氢的有机分子(醇、酚、伯胺、仲胺等^[48-50])反应生成金属化产物。因此,这里只讨论能够保留 AlH₃ 结构的配合物。

3.1 叔胺配合物

胺是含有 C、H、N 3 种元素的有机化合物,N 原子上有 1 对孤对电子,是常见的 Lewis 碱,经常被作为碱性催化剂用于各种有机化学反应。胺的 Lewis 碱性较强,能够与 AlH₃ 形成诸多稳定的配合物。目前研究工作主要集中在含 sp³ 杂化 N 原子的胺配合物,而碱性相对较弱的 sp² 杂化 N 原子的胺配合物研究较少。

一般情况下,胺配合物的配体是不含有活泼氢的叔胺(即分子内没有 N—H 键)配体,含有活泼氢的胺(即伯胺、仲胺)会与 AlH₃ 反应失去 H₂,形成胺的金属化产物^[48, 50]。但一些大分子仲胺,因具有较大的空间位阻,能够形成稳定的 AlH₃ 仲胺配合物。例如,2, 2, 6, 6-四甲基哌啶(TMP)与 AlH₃ 能够形成稳定的仲胺配合物^[51],其分解温度高达 115 °C。图 2 为 AlH₃·TMP 的分子结构

图2 $\text{AlH}_3 \cdot \text{TMP}$ 的分子结构图^[51]Fig.2 Molecule structure of $\text{AlH}_3 \cdot \text{TMP}$ ^[51]

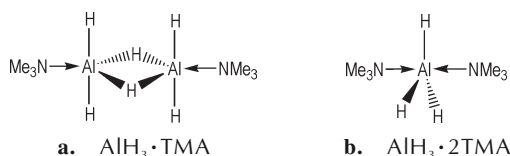
图,对该配合物的晶体学研究表明 $\text{N}-\text{H}^{\delta+} \cdots \delta^-\text{H}-\text{Al}$ 基团间, $\text{H}^{\delta+} \cdots \delta^-\text{H}$ 的间距为 2.31 Å, 达到了氢分子的范德华极限, 即氢分子消除的临界过渡态。同理, 六甲基二硅氮烷(HMDS)与 AlH_3 的仲胺配合物也有着显著的稳定性^[52], 在甲苯中沸点为 90 °C。

叔胺是常见的有机配体, 根据分子中 N 原子数量不同, 可以分为能够提供 1 个配位键的单齿配体和提供多个配位键的多齿配体。

3.1.1 单齿叔胺配合物

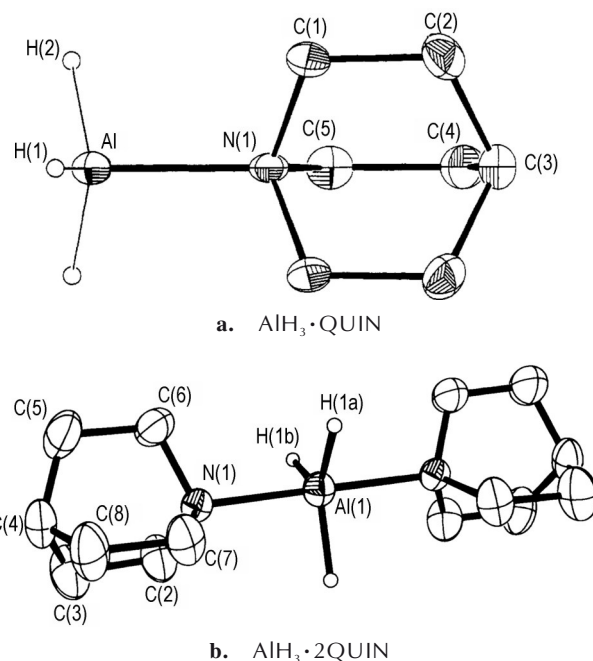
在众多的配合物中, 三甲胺(TMA)配合物是人们研究最早, 也是研究最充分的配合物之一。早在 1942 年, Stecher 和 Wiberg^[19] 已经成功制备了 $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{TMA}$ 。对三甲胺配合物的进一步研究表明, TMA 与 AlH_3 能够得到 2 种化学计量比(1:1 和 1:2)的配合物^[39-40]。晶体学研究证实, $\text{AlH}_3 \cdot \text{TMA}$ 采取二聚体的配位模式(图 3a)^[29], 而 $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{TMA}$ 采取 5 配位单体的配位模式(图 3b)^[43]。 $\text{AlH}_3 \cdot \text{TMA}$ 与 $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{TMA}$ 的熔点分别为 76 °C 和 95 °C^[39], 由于具有线性 N—Al—N 骨架的 1:2 配合物具有更高的对称性, 能够更有效地堆积, 因而 $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{TMA}$ 的熔点更高^[46]。

与 TMA 的配合物相比, 二甲基乙胺(DMEA)和三乙胺(TEA)的配合物的熔点相对低很多, 3 种配合物的熔点顺序为: $\text{AlH}_3 \cdot \text{TMA}$ (76 °C) > $\text{AlH}_3 \cdot \text{TEA}$ (18.0 °C) > $\text{AlH}_3 \cdot \text{DMEA}$ (3.2 °C)^[46]。 $\text{AlH}_3 \cdot \text{DMEA}$ 的分子对称性较低, 妨碍了其在固态下的有效堆积^[21], 因而熔点最低。 $\text{AlH}_3 \cdot \text{TEA}$ 的熔点低于 $\text{AlH}_3 \cdot \text{TMA}$, 这是由于乙

图3 $\text{AlH}_3 \cdot \text{TMA}$ 和 $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{TMA}$ 的结构式Fig.3 Structural formulas of $\text{AlH}_3 \cdot \text{TMA}$ and $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{TMA}$

基的自由度较高, $\text{AlH}_3 \cdot \text{TEA}$ 晶体排列相对无序的缘故^[47]。

奎宁环(QUIN)与 TMA 相类似, 与 AlH_3 配位后得到 2 种化学计量比分别为 1:1 和 1:2 的配合物。 $\text{AlH}_3 \cdot \text{QUIN}$ 采取 4 配位单体的配位模式(图 4a)^[35], 而 $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{QUIN}$ 则采取二聚体的配位模式(图 4b)^[41]。与 TMA 相比, QUIN 具有更强的碱性, 因而 QUIN 的 2 种配合物具有比 TMA 配合物更高的熔点($\text{AlH}_3 \cdot \text{QUIN}$ 熔点: 108 °C; $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{QUIN}$ 熔点: 175 °C)^[53], 其中 $\text{AlH}_3 \cdot \text{QUIN}$ 的分解温度为 165 °C^[35]。

图4 $\text{AlH}_3 \cdot \text{QUIN}$ 和 $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{QUIN}$ 的分子结构图^[35, 41]Fig.4 Molecule structures of $\text{AlH}_3 \cdot \text{QUIN}$ and $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{QUIN}$ ^[35, 41]

N-烷基吡咯烷和 N-烷基哌啶的碱性适中(比 TMA 强, 但比 QUIN 弱), 分子具有较大的偶极, 二者与 AlH_3 的配合物在常温下为液态, 在空气中缓慢分解, 在低温条件下(<0 °C) 具有较好的储存稳定性。Li 等^[22] 的研究表明, N-甲基吡咯烷(NMPy) 与 AlH_3 的配合物具有 2 种化学计量比(1:1 和 1:2), 原料 LiAlH_4 与 NMPy 比例略高于 3:4 时得到 $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMPy}$, 比例略高于 3:8 时得到 $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{NMPy}$ 。Ni 等^[54] 发现, 无论 LiAlH_4 与 N-乙基吡咯烷(NEPy) 的比例如何, 只能得到配合物 $\text{AlH}_3 \cdot \text{NEPy}$ 。Veith 等^[55] 以 $\text{AlH}_3 \cdot n\text{Et}_2\text{O}$ 和 N-甲基哌啶(NMPi) 为原料成功制备了 $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMPi}$, 并通过单晶 X 射线衍射确定了其为二聚体配位体系。

4-二甲氨基吡啶(DMAP)是一种常见的碱催化剂, 4 号位上二甲氨基的 N 原子与吡啶环间有较强的

p-π共轭作用,N上的孤电子对不易给出,因此sp²杂化的吡啶N原子给出孤电子对与AlH₃配位。AlH₃·DMAP采取二聚体配位模式(图5),配合物有2个共振式(Scheme 5),其中II式能够有效分散电荷,因此AlH₃·DMAP的稳定较好,分解温度为102℃^[28]。

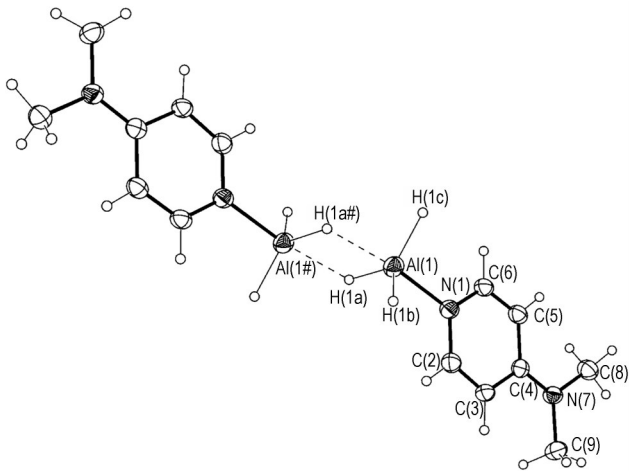
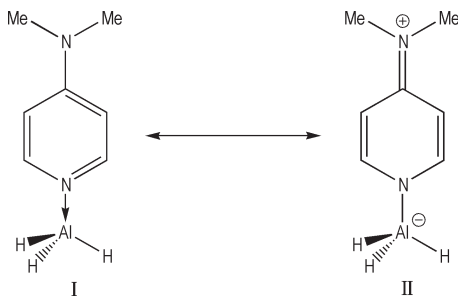


图5 AlH₃·DMAP的分子结构图^[28]

Fig.5 Molecule structure of AlH₃·DMAP^[28]



Scheme 5 Resonance structural formula of AlH₃·DMAP^[28]

随着对AlH₃叔胺配合物应用的探索,越来越多的叔胺配合物被制备出来并尝试应用于化学气相沉积、储能、AlH₃再生等领域中,这些化合物的结构也不断被单晶X射线衍射所证实^[27, 30, 42, 55-56]。

3.1.2 多齿叔胺配合物

分子结构中具有2个及以上N原子的多齿Lewis碱配合物,因其具有独有的聚合物配位体系,而显示出更高的稳定性。Davidson和Wartik^[57]采用2种方法首次合成N,N,N',N'-四甲基乙二胺(TMEDA)配合物AlH₃·TMEDA,并发现与其他AlH₃配合物相比,该配合物具有更高的蒸气压。因此,他们认为AlH₃·TMEDA是以氢键桥接的6配位二聚体形式存在(图6a)。1965年,Archie等^[58]推翻了前者的氢桥二聚体结构,提出了叔胺桥接的5配位环状聚合物结构模型(图6b)。同时他们合成了N,N,N',N'-四甲基丙二胺(TMPDA)

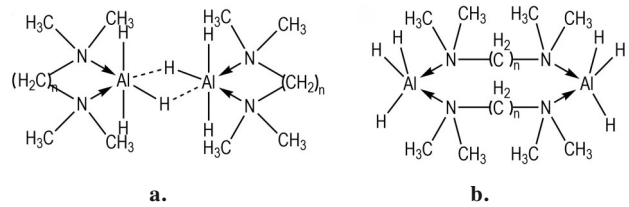


图6 AlH₃·TMEDA的结构式

Fig.6 Structural formulas of AlH₃·TMEDA

配合物AlH₃·TMPDA,并通过AlH₃·TMPDA的苯溶液红外光谱数据,证明了该结构的真实性。

Palenik^[44]采用单晶X射线衍射确定了AlH₃·TMEDA的晶体结构。AlH₃·TMEDA为无色针状晶体,空间群为P2₁2₁2₁。TMEDA的N原子与AlH₃的Al原子配位,形成链状聚合物体系。其中TMEDA采取反式构型与AlH₃配位,AlH₃的3个H原子位于赤道面。同样,AlH₃·TMPDA也采取聚合物配位模式^[45]。因聚合物配位模式的特殊稳定性,AlH₃·TMEDA和AlH₃·TMPDA的熔点均高于135℃^[46],而其同系物N,N,N',N'-四甲基亚甲二胺(TMMDA)的AlH₃配合物因采取单体整合模式,熔点只有25℃^[59]。

为探究由Al加氢制备AlH₃的可能性,Ashby^[36]发现在三乙烯二胺(TEDA)的存在下,Al与H₂在中等温度和压力下能够生成配合物AlH₃·TEDA。该物质具有极高的稳定性,200℃以上也可以稳定存在。Ortmeyer等^[37]采用配体交换法和铝粉氢化法同样合成了AlH₃·TEDA,并对其性质进行研究。通过粉末XRD模拟计算得,AlH₃·TEDA的空间群为Cmcm,配合物采取聚合物配位模式,晶体中AlH₃与TEDA交错排列。进一步的TGA-DSC-MS测试表明,AlH₃·TEDA的分解温度为229℃。

1,3,5-三甲基六氢-1,3,5-三嗪(TMTZ)是一种三齿叔胺,但其与AlH₃配位时只有2个配位位点^[45]。通过调节反应物AlH₃·TMA与TMTZ的比例,可以合成化学计量比为1:1的配合物AlH₃·TMTZ和1:2的配合物AlH₃·2TMTZ。AlH₃·TMTZ以聚合物配位模式存在(图7a),AlH₃·2TMTZ以5配位单体配位模式存在(图7b)。AlH₃·2TMTZ受热脱去1分子TMTZ,得到更稳定的AlH₃·TMTZ配合物;123℃左右AlH₃·TMTZ分解,表现为C—N键的断裂^[45]。

与单齿叔胺配合物相比,多齿叔胺配合物更倾向于以聚合物配位模式存在,因此具有更高的稳定性。但目前多齿叔胺配合物的种类较少,配体多为非含能

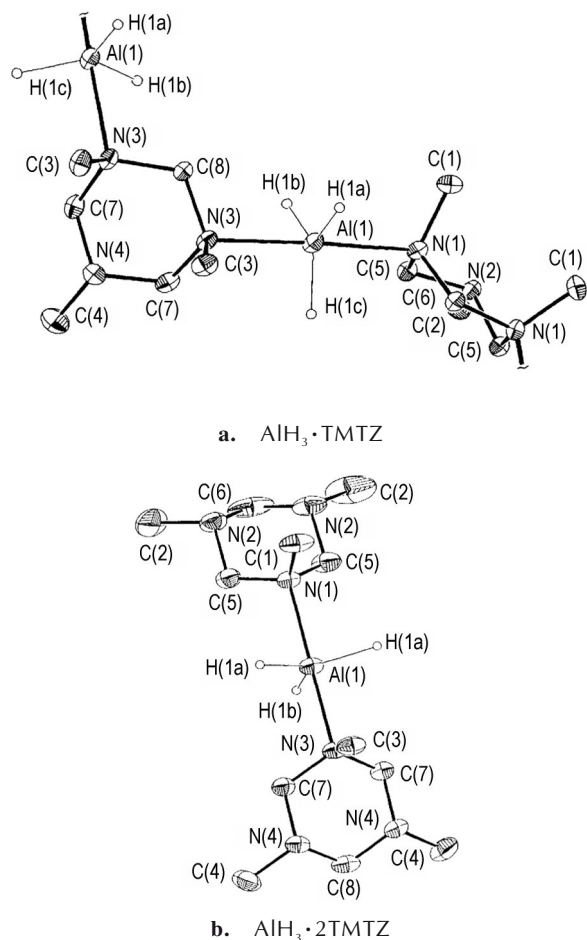


图7 $\text{AlH}_3 \cdot \text{TMTZ}$ 和 $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{TMTZ}$ 的分子结构图^[45]

Fig.7 Molecule structures of $\text{AlH}_3 \cdot \text{TMTZ}$ and $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{TMTZ}$ ^[45]

分子, 燃烧性能研究仍未起步。制备含能分子的 AlH_3 配合物势在必行。

3.2 叔膦配合物

叔膦与叔胺类似, 都是 Lewis 碱, 但叔膦的碱性要弱于叔胺。相较于 AlH_3 叔胺配合物而言, AlH_3 叔膦配合物的稳定性无疑要弱得多, 例如 $\text{AlH}_3 \cdot \text{PET}_3$ 的分解温度只有 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ ^[60]。从软硬酸碱理论^[61-62] 角度上看, AlH_3 是硬酸, 叔胺是硬碱, 而叔膦是软碱。根据“硬亲硬, 软亲软”的原则, 同为“硬”的 AlH_3 叔胺配合物稳定性更佳; 而“软”“硬”结合的 AlH_3 叔膦配合物稳定性差的现象得到了合理的解释^[46]。

为了得到能稳定存在的 AlH_3 叔膦配合物, 空间位阻较大的叔膦 Lewis 碱在研究中被广泛采用。Atwood 等^[23] 以三叔丁基膦 (TTBP) 为配体, 得到了化学计量比为 1:1 的 4 配位单体型配合物 $\text{AlH}_3 \cdot \text{TTBP}$, 该配合物的熔点为 $103\sim 105\text{ }^\circ\text{C}$, 分解温度为 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 。

Bennett 等^[31] 采用空间位阻更大的环己基 (Cy) 代

替 TTBP 的叔丁基 ('Bu) 作为烷基取代基, 以三环己基膦 (TCP) 和 1,2-双(二环己基膦基)乙烷 (DCPE) 为配体得到了配合物, 二者均采用四配位单体的配位模式 (图 8a, 8b), 分解温度为 $163\sim 165\text{ }^\circ\text{C}$ 。但当配体为 1,2-双(二异丙基膦基)乙烷 (DIPE) 时, 配合物 $\text{AlH}_3 \cdot \text{DIPE}$ 采取聚合物配位模式 (图 8c), 分解温度为 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 。

Anders 等^[63] 以常见的三苯基膦 (TPP) 为配体, 得到了首个化学计量比为 1:2 的 5 配位单体模式的膦配合物 $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{TPP}$ (图 9)。该配合物具有良好的水氧稳

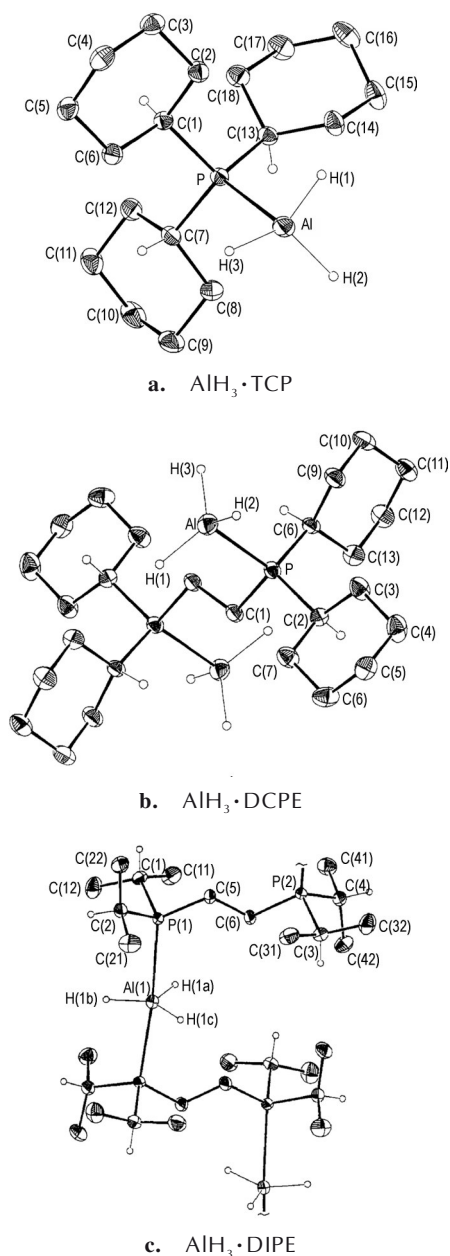
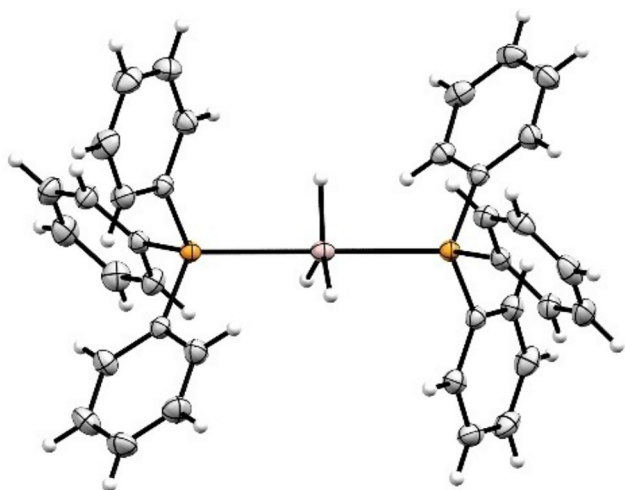


图8 $\text{AlH}_3 \cdot \text{TCP}$ 、 $\text{AlH}_3 \cdot \text{DCPE}$ 和 $\text{AlH}_3 \cdot \text{DIPE}$ 的分子结构图^[31]

Fig.8 Molecule structures of $\text{AlH}_3 \cdot \text{TCP}$, $\text{AlH}_3 \cdot \text{DCPE}$ and $\text{AlH}_3 \cdot \text{DIPE}$ ^[31]

图9 AlH₃·TPP的分子结构图^[63]Fig.9 Molecule structure of AlH₃·TPP^[63]

定性,在溶液中能够解离1分子TPP,得到具有还原活性的AlH₃·TPP。

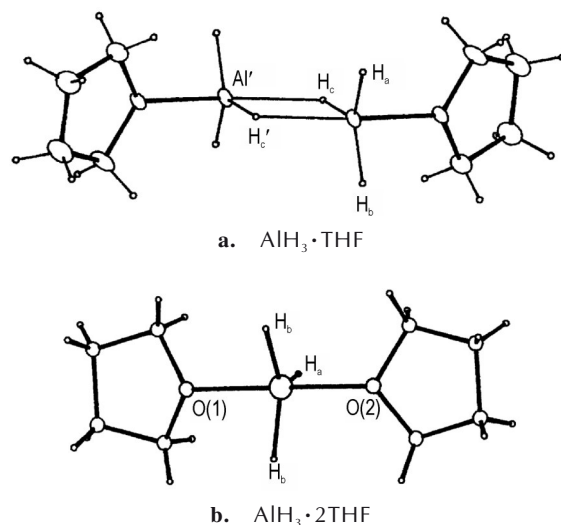
AlH₃叔膦配合物的稳定性主要由叔膦配体的空间位阻提供,虽然庞大的配体为AlH₃配合物提供了足够的稳定性,但也极大的稀释了配合物整体能量。

3.3 醚配合物

AlH₃乙醚(Et₂O)配合物AlH₃·nEt₂O是人们最早研究的AlH₃配合物之一。由于配体乙醚非常容易脱去,AlH₃·nEt₂O经常用于液相法合成AlH₃^[10, 20, 64]和配体交换制备其他AlH₃配合物^[37, 63, 65]。AlH₃·nEt₂O的性质非常不稳定,常温条件下遇见空气即可自燃。朱朝阳等^[66-67]研究表明,AlH₃·nEt₂O的储存稳定性较差,在储存过程中会发生自脱醚现象,转变为γ相或α'相的AlH₃,TGA-DSC进一步证实了AlH₃·nEt₂O在25~120℃的脱醚过程。在动态真空的条件下,AlH₃·nEt₂O的乙醚/甲苯溶液在70~80℃可转晶得到不同晶型的AlH₃^[68]。

Gorrell等^[24]将溶剂轻油加入到AlH₃的四氢呋喃(THF)溶液中,成功制备了AlH₃·THF和AlH₃·2THF。AlH₃·THF在加入大量溶剂轻油时得到,采取4配位二聚体配位模式(图10a);而AlH₃·2THF在加入少量轻油时得到,采取5配位单体配位模式(图10b)。二者的稳定性较低,AlH₃·2THF在氩气环境中可失1分子THF生成AlH₃·THF,AlH₃·THF在真空条件下60℃即可分解生成AlH₃。

Humphries等^[47]以1,4-二氧六环(DIOX)为配体制备了AlH₃·DIOX,并对该配合物进行了晶体学分析。AlH₃·DIOX采取聚合物配位模式,空间群为P2₁/c。该配合物具有良好的热稳定性,熔点为82.4℃,分解温

图10 AlH₃·THF和AlH₃·2THF的分子结构图^[24]Fig.10 Molecule structures of AlH₃·THF and AlH₃·2THF^[24]

度为125.2~150.5℃^[46]。

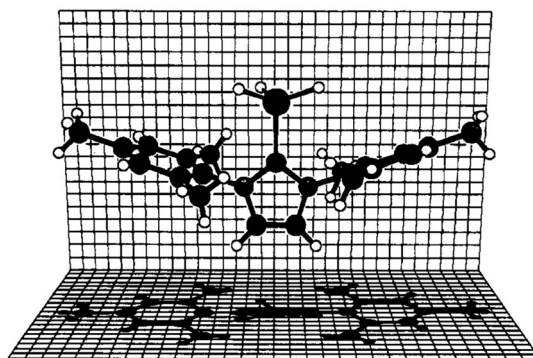
AlH₃醚配合物的稳定性通常较差,易脱去醚配体得到AlH₃,通过控制脱醚条件可实现α-AlH₃的制备。

3.4 卡宾配合物

卡宾的性质非常活泼,很难分离得到稳定存在的卡宾。1991年,第一个具有极高稳定性的N杂环卡宾(NHCs)——1,3-二(1-金刚烷基)咪唑-2-亚基(BAIY)成功合成,该卡宾是单线态卡宾,无水无氧条件下稳定存在,熔点为240~241℃^[69]。

与胺、膦、醚类似,NHCs具有一对孤电子对,具有高度亲核性质,是一种Lewis碱。基于这一性质,NHCs在配位化学中得到了极大的应用。第一个NHCs的AlH₃配合物是1,3-二均三甲苯基咪唑-2-亚基(BMIY)配合物AlH₃·BMIY,该配合物采取4配位单体配位模式(图11),具有极高的热稳定性,熔点为246~247℃^[33]。

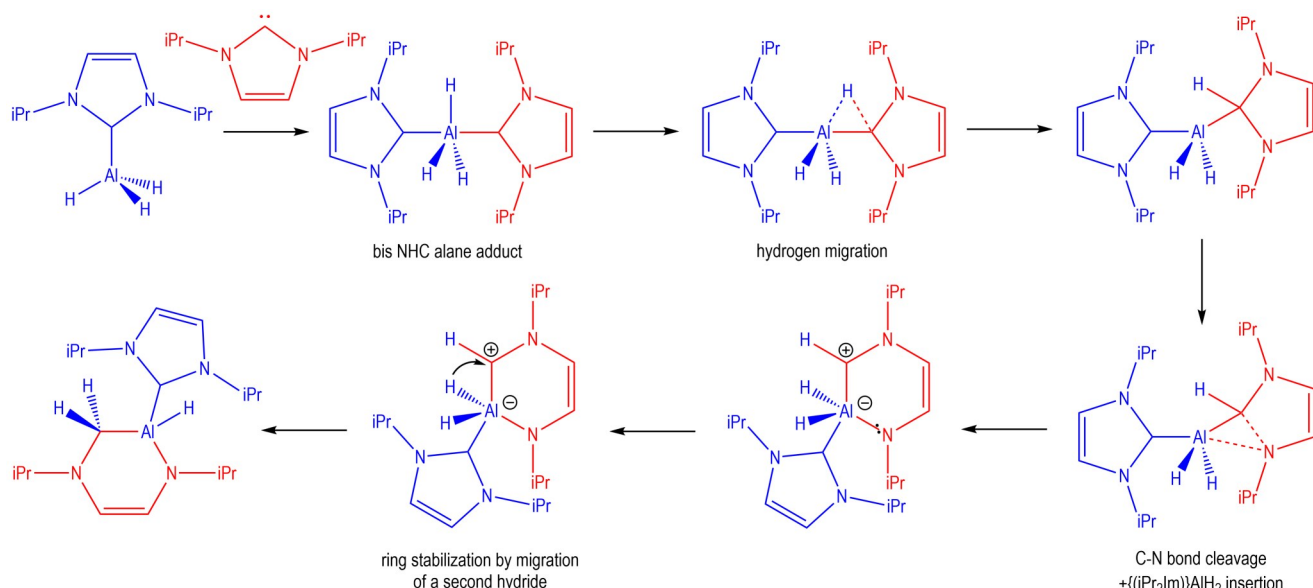
Schneider等^[65]研究了AlH₃·NHCs的化学反应性

图11 AlH₃·BMIY的分子结构图^[33]Fig.11 Molecule structure of AlH₃·BMIY^[33]

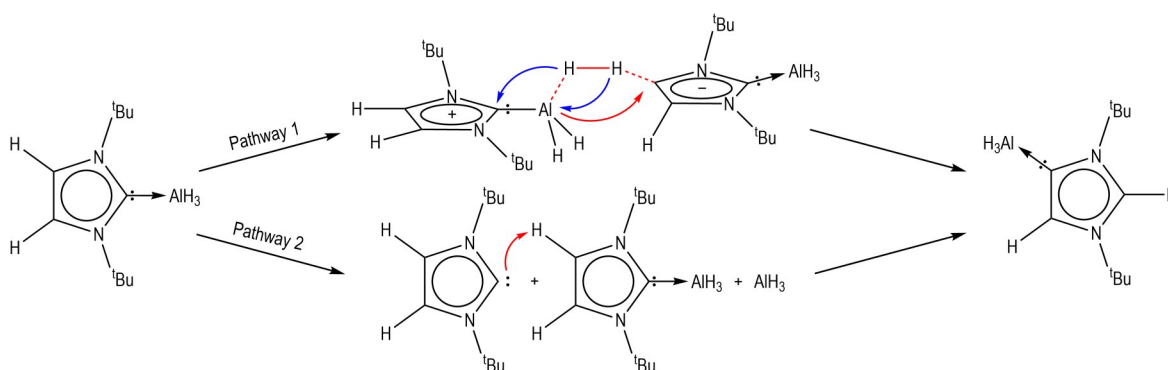
质,发现 $\text{AlH}_3 \cdot \text{BPIY}$ (BPIY: 1,3-二异丙基咪唑-2-亚基) 可以与 1 分子 BPIY 继续反应生成化学计量比为 1:2 的配合物,但 $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{BPIY}$ 的稳定性较差,70 °C 就会缓慢转化为扩环产物, Scheme 6 为扩环反应机理。

Chernysheva 等^[70]在研究 LiAlH_4 与 1,3-二叔丁基

咪唑-2-亚基(BBIY)时发现 NHC 的异构现象。在非极性溶剂甲苯中,反应生成正常的 2 号位配合物 $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{-BBIY}$;但在极性溶剂 THF 中,生成了异构化的 4 号位配合物 $\text{AlH}_3 \cdot 4\text{-BBIY}$ 。他们认为极性溶剂能够促进 $\text{AlH}_3 \cdot \text{NHCs}$ 的异构化, Scheme 7 异构化机理。



Scheme 6 Mechanism for the ring-expansion reaction of $\text{AlH}_3 \cdot \text{BPIY}$ ^[65]



Scheme 7 Isomerization pathways of $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{-BBIY}$ into $\text{AlH}_3 \cdot 4\text{-BBIY}$ ^[70]

3.5 混合配体配合物

混合配体配合物,即含有不同配位原子的 Lewis 碱与 AlH_3 形成的配合物。若按配体组成不同分类,可分为多配体混配物和单一配体混配物两类。

配合物结构单元中含有多种不同配体,是多配体混配物的特点。例如, $\text{AlH}_3 \cdot \text{TMA}$ 与 1,2-双(二甲基膦)乙烷(DMPE)反应生成配合物 $2(\text{TMA} \cdot \text{AlH}_3) \cdot \text{DMPE}$, 2 个 AlH_3 均采取 5 配位单体配位模式,每个 AlH_3 与 1 分子 TMA 和 1 分子 DMPE 的一端连接^[35]。该配合物的熔点为 35~36 °C,真空条件下 50 °C 时明显升华但没有任何分解。

在配体交换法制备 $\text{AlH}_3 \cdot \text{TTBP}$ 的过程中,若采用 $\text{AlH}_3 \cdot \text{TMA}$ 为前体,则得到配合物 $\text{TMA} \cdot \text{AlH}_3 \cdot \text{TTBP}$ ^[23]。该配合物采取 5 配位单体配位模式,熔点为 61~64 °C,分解温度为 150 °C。但在真空条件下,该配合物 40 °C 即可分解,生成 1 分子 TMA 和 1 分子 $\text{AlH}_3 \cdot \text{TTBP}$ 。导致这种现象的可能原因是三甲胺的挥发性和叔膦的空间位阻,使得化学平衡向分解为 $\text{AlH}_3 \cdot \text{TTBP}$ 的方向移动。

N-烷基吗啉中 N 和 O 原子均能与 AlH_3 配位,所形成的配合物为单一配体混配物。*N*-烷基吗啉与 AlH_3 的配合物均采取聚合物配位模式,但不同的是 *N*-甲基

吗啉(NMM)与AlH₃能够形成化学计量比为1:1的配合物AlH₃·NMM,该配合物中Al原子只有1种化学环境即N—Al—O(图12)^[35]。AlH₃·NMM的熔点为123~125℃,分解温度为145℃。

N-乙基吗啉(NEM)与AlH₃能够形成2种化学计量比(2:1和1.5:1)配合物^[25]。2AlH₃·NEM可以看做若干个二聚体单元组成的聚合物链,其中NEM有头对头和尾对尾2种排列方式,因此2AlH₃·NEM中Al原子有2种化学环境(图13a)。1.5AlH₃·NEM中Al原子有

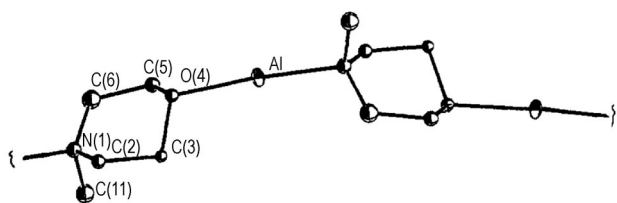
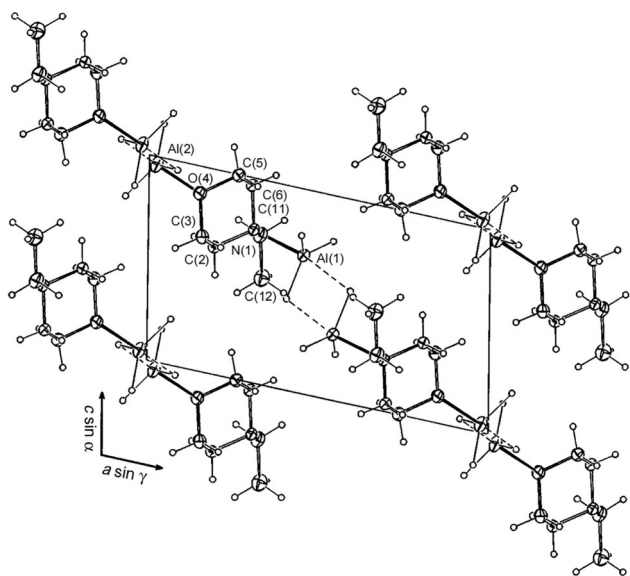
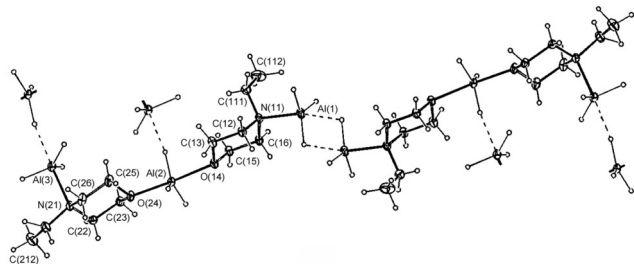


图12 AlH₃·NMM的分子结构图^[35]

Fig.12 Molecule structure of AlH₃·NMM^[35]



a. 2AlH₃·NEM



b. 1.5AlH₃·NEM

图13 2AlH₃·NEM和1.5AlH₃·NEM的分子结构图^[25]

Fig.13 Molecule structures of 2AlH₃·NEM and 1.5AlH₃·NEM^[25]

3种化学环境(图13b),其中1种与2AlH₃·NEM相同,另外2种环境分别为O—Al—O和N—Al—H。

总的来说,AlH₃可以与叔胺、叔膦、醚、卡宾等电子供体配位形成稳定的配合物(表1)。卡宾和叔膦的给电子能力较弱,不能满足AlH₃的电子需求,因此需要空间位阻较大的配体提供额外的稳定性,以保证AlH₃配合物稳定存在。但配体分子越大,对配合物的能量稀释越高,限制了卡宾和叔膦配合物在含能材料领域的应用。叔胺的给电子能力最强,形成配合物的稳定性也最好,其中能够形成聚合物配位模式的配合物具有优异的热稳定性。同时,有机配体的存在使得AlH₃配合物具有很好的界面相容性,能够有效防止界面脱湿现象的发生,在含能材料领域具有巨大的应用潜力。

4 AlH₃配合物应用

AlH₃配合物中H显负价,具有很强的还原能力,可以作为化学反应中的还原剂。不同配体的AlH₃配合物熔点和分解温度差异较大,分解产物也各不相同。若配合物的分解温度较高,分解产物通常为Al,可作为金属有机化学气相沉积的底物;反之,分解温度低则易解配位生成AlH₃,可用作AlH₃的再生。其中热稳定性和空气稳定性均较高的AlH₃配合物具有含能材料的应用价值。

4.1 化学反应还原剂

AlH₃中H的化合价为-1价,具有较强的还原能力。 α -AlH₃稳定性较好,但制备工艺复杂、不溶于有机溶剂,难以参与液相反应; β -AlH₃和 γ -AlH₃虽能溶于有机溶剂,但稳定性差,很难作为还原剂在有机反应中应用。AlH₃配合物稳定性相对较好,保留了AlH₃的还原性,且对多种官能团具有较高的选择性和良好的收率。

Marlett等^[38]对二乙基甲胺(DEMA)配合物AlH₃·DEMA的还原性进行了研究,在THF和甲苯的混合溶液中,AlH₃·DEMA能够在0℃将羧酸和酰氯选择性还原为醇,在25℃将腈和酰胺还原为胺,对卤素和硝基没有还原活性,且还原产率高达90%以上(表2)。

4.2 金属有机化学气相沉积

Al作为集成电路中连接金属之一,在微电子器件制备过程中具有广泛的应用。以金属有机化合物为沉积原料,采用金属有机化学气相沉积(MOCVD)的方法,可以得到覆盖率更高且更贴合Si基片的Al薄

表1 不同配体的 AlH_3 配合物性质汇总Table 1 Properties of AlH_3 complexes with different ligands

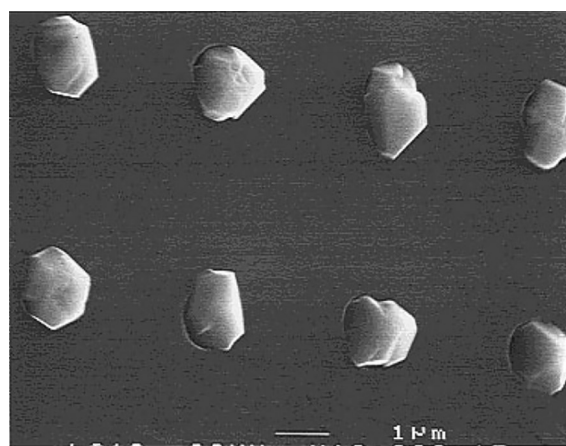
ligands	complexes	coordination system	melting point / °C	decomposition temperature / °C
TMA	$\text{AlH}_3 \cdot \text{TMA}$	dimeric ^[29]	76 ^[39] , 68.6 ^[46]	140.2–142.2 ^[46]
	$\text{AlH}_3 \cdot 2\text{TMA}$	5-coordination monomeric ^[43]	95 ^[39] , 94.0 ^[46]	115.6–139.0 ^[46]
TEA	$\text{AlH}_3 \cdot \text{TEA}$	4-coordination monomeric ^[47]	18.0 ^[47]	122.4–140.3 ^[47]
DMEA	$\text{AlH}_3 \cdot \text{DMEA}$	4-coordination monomeric ^[46]	3.2 ^[46]	131.4–150.8 ^[46]
QUIN	$\text{AlH}_3 \cdot \text{QUIN}$	4-coordination monomeric ^[35]	108 ^[53] , 110–112 ^[35]	165 ^[35]
	$\text{AlH}_3 \cdot 2\text{QUIN}$	5-coordination monomeric ^[41]	175 ^[53]	–
DMAP	$\text{AlH}_3 \cdot \text{DMAP}$	dimeric ^[28]	102 ^[28]	102 ^[28]
TMEDA	$\text{AlH}_3 \cdot \text{TMEDA}$	polymeric ^[44]	139.5 ^[46]	142.7 ~ 167.7 ^[46]
TMPDA	$\text{AlH}_3 \cdot \text{TMPDA}$	polymeric ^[45]	137.3 ^[46] , 135 ^[58]	140 ~ 169 ^[46]
TEDA	$\text{AlH}_3 \cdot \text{TEDA}$	polymeric ^[37]	–	229 ^[37]
TMTZ	$\text{AlH}_3 \cdot \text{TMTZ}$	polymeric ^[45]	109–112 ^[45]	123 ^[45]
	$\text{AlH}_3 \cdot 2\text{TMTZ}$	5-coordination monomeric ^[45]	93–94 ^[45]	–
TTBP	$\text{AlH}_3 \cdot \text{TTBP}$	4-coordination monomeric ^[23]	103–105 ^[23]	180 ^[23]
TCP	$\text{AlH}_3 \cdot \text{TCP}$	4-coordination monomeric ^[31]	161–163 ^[31]	163 ^[31]
DCPE	$\text{AlH}_3 \cdot \text{DCPE}$	4-coordination monomeric ^[31]	–	165 ^[31]
DIPE	$\text{AlH}_3 \cdot \text{DIPE}$	polymeric ^[31]	46–48 ^[31]	160 ^[31]
DIOX	$\text{AlH}_3 \cdot \text{DIOX}$	polymeric ^[46]	82.4 ^[46]	125.2–150.5 ^[46]
BMIY	$\text{AlH}_3 \cdot \text{BMIY}$	4-coordination monomeric ^[33]	246–247 ^[33]	–
NMM	$\text{AlH}_3 \cdot \text{NMM}$	polymeric ^[35]	123–125 ^[35]	145 ^[35]
NEM	$2\text{AlH}_3 \cdot \text{NEM}$	unique ^[25]	66–67 ^[25]	137 ^[25]
	$1.5\text{AlH}_3 \cdot \text{NEM}$	unique ^[25]	–	150 ^[25]

表2 $\text{AlH}_3 \cdot \text{DEMA}$ 还原选定的有机化合物^[38]Table 2 Reduction of selected organic compounds with $\text{AlH}_3 \cdot \text{DEMA}$ ^[38]

compound	temperature / °C	ratio	time / h	product	yield / %
caproic acid	0	1.33	3.00	1-hexanol	99
ethyl 3-chloropropionate	0	1.00	0.25	3-chloro-1-propanol	99
p-nitrobenzoyl chloride	0	1.00	0.50	p-nitrobenzyl alcohol	90
N,N-dimethylbenzamide	25	1.33	0.50	dimethylbenzylamine	98
benzonitrile	25	1.33	1.00	benzylamine	98

层^[71]。烷基铝和 AlH_3 配合物均可作为MOCVD的沉积源,但 AlH_3 配合物在应用中更具有优势。相较于烷基铝中的Al—C键, AlH_3 配合物中的Al—N键更容易裂解,因此能极大减少沉积Al膜中的碳含量^[60]。 AlH_3 配合物分解过程为解配位、失氢、形成金属Al 3个步骤,通过筛选配位能力不同的配体,控制MOCVD的操作温度,优化Al薄层沉积的工艺。

Frigo等^[21]采用复分解法在戊烷中制备了 $\text{AlH}_3 \cdot \text{DMEA}$,避免了含氧化合物的污染,具有极高的纯度,室温下为挥发性液体,0~40 °C挥发未见分解。Neo等^[71]进一步研究了 $\text{AlH}_3 \cdot \text{DMEA}$ 在Si(1 0 0)晶面的生长情况,在150~250 °C范围内,生长速率与Si衬底温度有关,并实现了在Si表面的选择性生长(图14)。

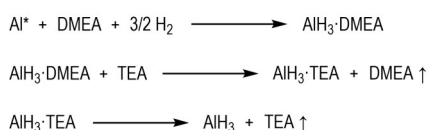
图14 1.5 μm通孔中选择性沉积的Al的SEM图^[71]Fig. 14 SEM images of selectively deposited Al in 1.5 μm via-holes^[71]

4.3 AlH₃储氢材料再生

AlH₃的含氢质量百分数为10.1%,储氢密度为148 kg·m⁻³,具有极高的氢含量。但AlH₃的再生却十分困难,若在室温条件下,由Al和H₂再生AlH₃需要的H₂分压至少为710 MPa^[72]。由此可见,直接氢化再生AlH₃不是一个可行的方案。

1964年,Ashby^[36]发现,TEDA存在下Al与H₂在中等温度和压力的条件下即可再生为AlH₃,该工艺的具体条件为35 MPa的H₂分压、70 °C加热6 h。配体与AlH₃之间相互作用,能够在较温和的条件下生成AlH₃配合物。Graetz等^[72]研究表明,在Al粉中掺加少量Ti能够降低再生温度和压力。

AlH₃储氢材料再生的先决条件是AlH₃配合物能够在AlH₃不分解的情况下脱除配体。Lacina等^[73-75]采取“氢化/配位-转胺-脱胺/分离”策略,由Al粉制备AlH₃·DMEA和AlH₃·TMA,配体交换转胺得到AlH₃·TEA(脱胺温度:70 °C),继而脱除配体TEA得到AlH₃(Scheme 8)。Ni等^[54,76]沿用该策略,以NMPy为加氢配体、NEPi为转胺配体也实现了AlH₃储氢材料的再生,其中配合物AlH₃·NEPi的脱胺温度为60~70 °C。



Scheme 8 Regeneration procedure with AlH₃·DMEA and AlH₃·TEA^[73]

4.4 推进剂含能组分

复合固体推进剂的主要成分为氧化剂、黏结剂、固化剂、金属燃料等。其中Al粉作为推进剂的金属燃料具有密度高、生成焓高、耗氧量低、成本低、资源丰富等特点,被广泛应用于推进剂和火炸药中。为了满足军事战略的需要,具有更高能量水平的AlH₃引起了研究者的关注。但AlH₃制备工艺复杂、转晶过程危险度高、不稳定杂相难以分离、储存稳定性差,难以满足其作为含能组分的应用要求,因此采用各种方法稳定AlH₃的研究应运而生^[5,77-78]。

若采用AlH₃配合物作为含能组分,无需经历转晶步骤,可以有效降低操作风险。同时,可以采用重结晶的方法提纯AlH₃配合物,从而避免了不稳定杂质对配合物稳定性的影响。杨玉林课题组^[79]采用具有含能性质的有机配体TMTZ合成AlH₃配合物,并进行了燃烧性能和稳定性分析。配合物的燃烧热为37284.39 kJ·kg⁻¹,与α-AlH₃的燃烧热(38012.42 kJ·kg⁻¹)

接近。AlH₃·TMTZ的燃烧过程见图15a,与α-AlH₃的燃烧行为^[80](图15b)相比,AlH₃·TMTZ的燃烧速度更快,火焰更稳定。该配合物热稳定性好(分解温度>140 °C),室温、空气条件下储存30 d几乎没有任何分解。

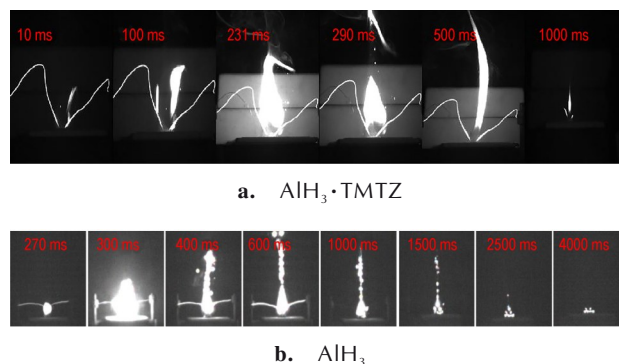


图 15 空气条件下AlH₃·TMTZ和AlH₃的燃烧过程^[79-80]

Fig. 15 Combustion processes of AlH₃·TMTZ and AlH₃ in air^[79-80]

5 总结与展望

AlH₃可以与Lewis碱形成各种各样的配合物,并且有着各种应用。但归根结底,AlH₃配合物的应用与其热性质是密不可分的。MOCVD应用要求AlH₃配合物具有挥发性,AlH₃再生时要求配合物的分解温度不能太高,作为含能组分时必须要有足够的稳定性和能量。通过对现有文献的归纳和总结,AlH₃配合物的稳定性与Lewis碱的种类、碱度、空间位阻以及配位方式有关。众多的AlH₃配合物中,AlH₃叔胺配合物无疑是最稳定的;同时Lewis碱的碱度越强,配合物的稳定性越好;具有较大空间位阻的配体有助于AlH₃膦配合物的稳定;聚合物配位体系的配合物具有更高的稳定性。

目前,AlH₃配合物在含能材料领域的研究依旧处于初级阶段,具有足够稳定性的AlH₃配合物的种类较少,配合物的感度较高,配体的添加会稀释AlH₃自身的能量。综上所述,未来AlH₃配合物的发展可以围绕以下几个方向深入研究:

(1)探索合成更多种类的AlH₃配合物,归纳整理各种配体对AlH₃配合物的稳定性及感度的影响,建立理论模型,通过理论计算,对AlH₃配合物的物化性能进行合理的预测。

(2)开展AlH₃含能配合物的研究。选用含能的

Lewis 碱配体或在 Lewis 碱配体中引入含能基团,合成稳定的、能量密度更高的 AlH_3 配合物。

(3) 目前 AlH_3 配合物的合成方法主要有复分解法和配体交换法,开发更加安全、绿色的配合物合成路径具有很大的现实意义。

(4) 开展 AlH_3 配合物作为含能组分的应用研究。 AlH_3 叔胺配合物具有较高的燃烧热值和良好的热稳定性,满足作为复合固体推进剂填料的要求,有望部分取代 Al 粉提高推进剂性能。

参考文献:

- [1] 杨建兴, 杨伟涛, 马方生, 等. RDX 粒度对硝胺发射药力学性能及燃烧性能的影响[J]. 含能材料, 2017, 25(9): 706-711.
YANG Jian-xing, YANG Wei-tao, MA Fang-sheng, et al. Effect of RDX particle size on the mechanical and combustion properties of nitramine gun propellant[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(9): 706-711.
- [2] 李苗苗, 郑亭亭, 陈静静, 等. HMX 含量对 HTPB 推进剂热安全性的影响[J]. 固体火箭技术, 2020, 43(2): 229-236.
LI Miao-miao, ZHENG Ting-ting, CHEN Jing-jing, et al. Influence of HMX content on thermal safety characteristics of HTPB propellant[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*. 2020, 43(2): 229-236.
- [3] 周晓杨, 姜文, 雷晓龙, 等. GAP/CL-20 高能推进剂燃烧性能调节研究[J]. 固体火箭技术, 2022, 45(1): 103-108.
ZHOU Xiao-yang, JIANG Wen, LEI Xiao-long, et al. Research on adjustment of combustion property of GAP/CL-20 high-energy propellant[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2022, 45(1): 103-108.
- [4] MAGGI F, GARIANI G, GALFETTI L, et al. Theoretical analysis of hydrides in solid and hybrid rocket propulsion[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2012, 37(2): 1760-1769.
- [5] YU M, ZHU Z, LI H-P, et al. Advanced preparation and processing techniques for high energy fuel AlH_3 [J]. *Chem Eng J*, 2021, 421.
- [6] DELUCA L T, GALFETTI L, SEVERINI F, et al. Physical and ballistic characterization of AlH_3 -based space propellants[J]. *Aerospace Science and Technology*, 2007, 11(1): 18-25.
- [7] CHEN S, TANG Y, YU H, et al. The rapid H_2 release from AlH_3 dehydrogenation forming porous layer in AlH_3 /hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB) fuels during combustion[J]. *J Hazard Mater*, 2019, 371: 53-61.
- [8] GRAETZ J, REILLY J J, YARTYS V A, et al. Aluminum hydride as a hydrogen and energy storage material: Past, present and future[J]. *J Alloys Compd*, 2011, 509: S517-S528.
- [9] CHIZINSKY G, EVANS G G, GIBB T R P, et al. Non-solvated aluminum hydride[J]. *J Am Chem Soc*, 1955, 77(11): 3164-3165.
- [10] BROWER F M, MATZEK N E, REIGLER P F, et al. Preparation and properties of aluminum hydride[J]. *J Am Chem Soc*, 1976, 98(9): 2450-2453.
- [11] BULYCHEV B M, VERBETSKII V N, STOROZHENKO P A. "Direct" synthesis of unsolvated aluminum hydride involving Lewis and Bronsted acids[J]. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2008, 53(7): 1000-1005.
- [12] BRINKS H W, ISTAD-LEM A, HAUBACK B C. Mechanochemical synthesis and crystal structure of α' - AlD_3 and α - AlD_3 [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(51): 25833-25837.
- [13] SARTORI S, ISTAD-LEM A, BRINKS H W, et al. Mechanochemical synthesis of alane[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2009, 34(15): 6350-6356.
- [14] PASKEVICIUS M, SHEPPARD D A, BUCKLEY C E. Characterisation of mechanochemically synthesised alane (AlH_3) nanoparticles[J]. *J Alloys Compd*, 2009, 487(1-2): 370-376.
- [15] BARANOWSKI B, TKACZ M. The equilibrium between solid aluminium hydride and gaseous hydrogen[J]. *Z Phys Chem*, 1983, 135(135): 27-38.
- [16] SAITOH H, OKAJIMA Y, YONEDA Y, et al. Formation and crystal growth process of AlH_3 in Al-H system[J]. *J Alloys Compd*, 2010, 496(1-2): L25-L28.
- [17] MCGRADY G S. *Hydrogenation of aluminum using a supercritical fluid medium*, US7931887B2[P]. 2011.
- [18] ZIDAN R, GARCIA-DIAZ B L, FEWOX C S, et al. Aluminium hydride: a reversible material for hydrogen storage[J]. *Chem Commun (Camb)*, 2009, (25): 3717-3719.
- [19] STECHER O, WIBERG E. Über einen nichtflüchtigen, polymeren aluminiumwasserstoff (AlH_3)_x und einige flüchtige verbindungen des monomeren AlH_3 [J]. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, 1942, 75(12): 2003-2012.
- [20] FINHOLT A E, BOND A C, SCHLESINGER H I. Lithium aluminium hydride, aluminum hydride and lithium gallium hydride, and some of their applications in organic and inorganic chemistry[J]. *J Am Chem Soc*, 1947, 69(5): 1199-1203.
- [21] FRIGO D M, VAN EIJDEN G J M, REUVERS P J, et al. Preparation and properties of alane dimethylethylamine, a liquid precursor for MOCVD[J]. *Chem Mater*, 1994, 6(2): 190-195.
- [22] LI H, MEZIANI M J, KITAYGORODSKIY A, et al. Preparation and characterization of alane complexes for energy applications[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(7): 3318-3322.
- [23] ELMS F M, GARDINER M G, KOUTSANTONIS G A, et al. Tertiary phosphine adducts of alane and gallane[J]. *J Organomet Chem*, 1993, 449(1): 45-52.
- [24] GORRELL I B, HITCHCOCK P B, SMITH J D. Preparation and crystal structures of aluminium hydride adducts with tetrahydrofuran [$\text{AlH}_3 \cdot \text{OC}_4\text{H}_8$]₂ and $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{OC}_4\text{H}_8$ [J]. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1993, (2): 189-190.
- [25] ANDREWS P C, RASTON C L, SKELTON B W, et al. Self-assembling polymeric mixed donor(O/N) N-ethylmorpholine adducts of alane (AlH_3)[J]. *Chem Commun*, 1997, (2): 245-246.
- [26] DÜMICHEN U, GELBRICH T, SIELER J. Hydroaluminierung: Synthese, struktur und eigenschaften von 1-Methyl-cis-1-azonia-5-alabicyclo [3.3.0] octan und des alan-triallylamin-adduktes[J]. *Z Anorg Allg Chem*, 2001, 627(8): 1915-1920.
- [27] ATWOOD J L, BENNETT F R, ELMS F M, et al. Tertiary amine stabilized dialane[J]. *J Am Chem Soc*, 1991, 113(21): 8183-8185.
- [28] THOMAS F, BAUER T, SCHULZ S, et al. Vergleichende untersuchungen zur struktur von 4-dimethylaminopyridin-addukten[J]. *Z Anorg Allg Chem*, 2003, 629(11): 2018-2027.

- [29] RUFF J K, HAWTHORNE M F. The amine complexes of aluminum hydride. I[J]. *J Am Chem Soc*, 1960, 82(9): 2141–2144.
- [30] ANDREWS P C, GARDINER M G, RASTON C L, et al. Structural aspects of tertiary amine adducts of alane and gallane[J]. *Inorg Chim Acta*, 1997, 259(1): 249–255.
- [31] BENNETT F R, ELMS F M, GARDINER M G, et al. Stable tertiary phosphine adducts of alane [J]. *Organometallics*, 1992, 11(4): 1457–1459.
- [32] FRANCIS M D, HIBBS D E, HURSTHOUSE M B, et al. Carbene complexes of Group 13 trihydrides: synthesis and characterisation of $[MH_3\{CN(Pr^i)C_2Me_2N(Pr^i)\}]$, M=Al, Ga or In [J]. *J Chem Soc, Dalton Trans*, 1998, (19): 3249–3254.
- [33] ARDUENGO A J, DIAS H V R, CALABRESE J C, et al. A stable carbene-alane adduct [J]. *J Am Chem Soc*, 1992, 114(24): 9724–9725.
- [34] BAKER R J, COLE M L, JONES C, et al. Bidentate N-heterocyclic carbene complexes of Group 13 trihydrides and trihalides [J]. *J Chem Soc, Dalton Trans*, 2002, (9): 1992–1996.
- [35] ATWOOD J L, BUTZ K W, GARDINER M G, et al. Mixed-donor and monomeric N-donor adducts of alane [J]. *Inorg Chem*, 1993, 32(16): 3482–3487.
- [36] ASHBY E C. The direct synthesis of amine alanes [J]. *J Am Chem Soc*, 1964, 86(9): 1882–1883.
- [37] ORTMEYER J, BODACH A, SANDIG-PREDZYMIŃSKA L, et al. Direct hydrogenation of aluminum via stabilization with triethylenediamine: a mechanochemical approach to synthesize the triethylenediamine AlH₃ adduct [J]. *Chemphyschem*, 2019, 20(10): 1360–1368.
- [38] MARLETT E M, PARK W S. Dimethylethylamine alane and N-methylpyrrolidine alane. a convenient synthesis of alane, a useful selective reducing agent in organic synthesis [J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 1990, 55(9): 2968–2969.
- [39] WIBERG E, GRAF H, SCHMIDT M, ET al. Über eine monomere und dimer form des aluminiumwasserstoffs AlH₃ [J]. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 1952, 7(9–10): 578–579.
- [40] WIBERG E, GRAF H, USÓN R. Über monomeren aluminiumwasserstoff AlH₃ [J]. *Z Anorg Allg Chem*, 1953, 272(1–4): 221–232.
- [41] HARLAN C J, BOTT S G, BARRON A R. Molecular structure of AlH₃[N(CH₂CH₂)₃CH]₂ [J]. *J Chem Crystallogr*, 1998, 28(8): 649–651.
- [42] LOBKOVSKII É B, SEMENENKO K N. Crystal and molecular structure of tributylaluminum [J]. *J Struct Chem*, 1975, 16(1): 138–140.
- [43] HEITSCH C W, NORDMAN C E, PARRY R W. The crystal structure and dipole moment in solution of the compound AlH₃·2N(CH₃)₃ [J]. *Inorg Chem*, 1963, 2(3): 508–512.
- [44] PALENIK G J. The crystal structure of the aluminum hydride-N, N, N', N'-tetramethylethylenediamine adduct [J]. *Acta Crystallographica*, 1964, 17(12): 1573–1580.
- [45] ATWOOD J L, BENNETT F R, JONES C, et al. Polydentate tertiary amine aluminium hydride adducts: monomeric versus polymeric species [J]. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1992, (7): 541–543.
- [46] HUMPHRIES T D, MUNROE K T, DECKEN A, et al. Lewis base complexes of AlH₃: Prediction of preferred structure and stoichiometry [J]. *Dalton Transactions*, 2013, 42(19): 6965–6978.
- [47] HUMPHRIES T D, MUNROE K T, DECKEN A, et al. Lewis base complexes of AlH₃: Structural determination of monomeric and polymeric adducts by X-ray crystallography and DFT calculations [J]. *Dalton Transactions*, 2013, 42(19): 6953–6964.
- [48] JANA B. Synthesis, characterization and crystal structure determination of aluminum hydride complexes of N, N'-Diisopropylethylenediamine ligand [J]. *J Mol Struct*, 2021, 1225.
- [49] BARAL M, SAHOO S K, KANUNGO B K. Tripodal amine catechol ligands: A fascinating class of chelators for aluminium (III) [J]. *J Inorg Biochem*, 2008, 102(8): 1581–1588.
- [50] BAUER T, SCHULZ S, HUPFER H, et al. Reactions between base-stabilized AlH₃ and diisopropylphenylamine: syntheses and X-ray structures of amino- and iminoalanes [J]. *Organometallics*, 2002, 21(14): 2931–2939.
- [51] ATWOOD J L, KOUTSANTONIS G A, LEE F-C, et al. A thermally stable alane - secondary amine adduct: [H₃Al(2,2,6,6-tetramethylpiperidine)] [J]. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1994, (1): 91–92.
- [52] GARDINER M G, KOUTSANTONIS G A, LAWRENCE S M, et al. A synthetic and theoretical study of the aggregation of amidoaluminum hydrides: Solid-state structure of the trimethylamine adduct [(Me₃Si)₂Al(Cl)(H)·NMe₃] [J]. *Chem Ber*, 1996, 129(5): 545–549.
- [53] GREENWOOD N N, THOMAS B S. Investigation of the properties and thermochemistry of some complexes of aluminium hydride with tertiary amines and diamines [J]. *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*, 1971, (0): 814–817.
- [54] NI C, YANG L, MUCKERMAN J T, et al. N-alkylpyrrolidine-alane compounds for energy applications [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(6): 2628–2634.
- [55] VEITH M, KIRS T, HUCH V. Mit N-methylpiperidin stabilisierte halogenalane [J]. *Z Anorg Allg Chem*, 2013, 639(2): 312–318.
- [56] NLATE S, HERDTWECK E, BLÜMEL J, et al. Coordination of alane and aluminum alkyls to the N-donor atom of side chain functionalized cyclopentadienyl iron and nickel complexes; structure of $[(C_5H_5)(C_5H_4CH_2NMe_2)]Fe_2AlH_3$ [J]. *J Organomet Chem*, 1997, 545–546: 543–548.
- [57] DAVIDSON J M, WARTIK T. A new type of aluminum hydride adduct [J]. *J Am Chem Soc*, 1960, 82(20): 5506–5506.
- [58] YOUNG A R, EHRLICH R. The chemistry of alane. V. N, N, N', N'-tetramethylpropanediamine alane [J]. *Inorg Chem*, 1965, 4(9): 1358–1360.
- [59] GREENWOOD N N, STRAUGHAN B P, THOMAS B S. A spectroscopic investigation of some five-coordinate adducts of aluminium hydride with tetramethylmethylenediamine and tetramethylpropanediamine [J]. *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*, 1968, (0): 1248–1250.
- [60] JONES C, KOUTSANTONIS G A, RASTON C L. Lewis base adducts of alane and gallane [J]. *Polyhedron*, 1993, 12(15): 1829–1848.
- [61] PEARSON R G. Hard and soft acids and bases, HSAB, part 1: fundamental principles [J]. *J Chem Educ*, 1968, 45(9): 581–587.
- [62] PEARSON R G. Hard and soft acids and bases, HSAB, part II: underlying theories [J]. *J Chem Educ*, 1968, 45(10): 643–648.

- [63] ANDERS M, SCHWARZER A, BRENDLER E, et al. Bis-(triphenylphosphane) aluminum hydride: A simple way to provide, store, and use non-polymerized alane for synthesis[J]. *Chempluschem*, 2021, 86(8): 1193–1198.
- [64] LIU H, MA H, ZHANG L, et al. Wet chemical synthesis of non-solvated rod-like α' -AlH₃ as a hydrogen storage material[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2020, 7.
- [65] SCHNEIDER H, HOCK A, BERTERMANN R, et al. Reactivity of NHC alane adducts towards N-heterocyclic carbenes and cyclic (alkyl) (amino) carbenes: Ring expansion, ring opening, and Al-H bond activation[J]. *Chemistry*, 2017, 23(50): 12387–12398.
- [66] 庞爱民, 朱朝阳, 徐星星. 三氯化铝合成及应用评价技术进展[J]. 含能材料, 2019, 27(4): 317–325.
PANG Ai-min, ZHU Zhao-yang, XU Xing-xing, et al. Recent Progresses on Synthesis and Evaluation of AlH₃ [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2019, 27(4): 317–325.
- [67] 朱朝阳, 姜艾锋, 夏德斌, 等. 三氯化铝乙醚配合物的稳定性及其固相转晶制备 α -三氯化铝(英文)[J]. 应用化学, 2019, 36(9): 1069–1075.
ZHU Zhao-yang, JIANG Ai-feng, XIA De-bin, et al. Stability of aluminum hydride etherates and its solid-state conversion to alpha-aluminum hydride[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2019, 36(9): 1069–1075.
- [68] BULYCHEV B M, VERBETSKII V N, SIZOV A I, et al. Non-solvated aluminum hydride. crystallization from diethyl ether-benzene solutions[J]. *Russ Chem Bull*, 2007, 56(7): 1305–1312.
- [69] ARDUENGO A J, HARLOW R L, KLINE M. A stable crystalline carbene[J]. *J Am Chem Soc*, 1991, 113(1): 361–363.
- [70] CHERNYSHEVA A M, WEINHART M, SCHEER M, et al. Normal to abnormal ¹Bu·AlH₃ isomerization in solution and in the solid state[J]. *Dalton Trans*, 2020, 49(15): 4665–4668.
- [71] NEO Y, NIWANO M, MIMURA H, et al. Growth of aluminum on Si using dimethyl-ethyl amine alane[J]. *Appl Surf Sci*, 1999, 142(1): 443–446.
- [72] GRAETZ J, CHAUDHURI S, WEGRZYN J, et al. Direct and reversible synthesis of AlH₃-triethylenediamine from Al and H₂ [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(51): 19148–19152.
- [73] LACINA D, WEGRZYN J, REILLY J, et al. Regeneration of aluminum hydride using dimethylethylamine[J]. *Energy & Environmental Science*, 2010, 3(8): 1099–1105.
- [74] LACINA D, REILLY J, CELEBI Y, et al. Regeneration of aluminum hydride using trimethylamine[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(9): 3789–3793.
- [75] LACINA D, REILLY J, JOHNSON J, et al. The reversible synthesis of bis(quinuclidine) alane[J]. *J Alloys Compd*, 2011, 509: S654–S657.
- [76] NI C, WEGRZYN J E, ZHOU W, et al. N-alkylpiperidine·alane compounds and their applications in alane regeneration[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2013, 38(23): 9779–9785.
- [77] 蒋周峰, 赵凤起, 张明, 等. 三氯化铝稳定化方法研究进展[J]. 火炸药学报, 2020, 43(2): 107–115.
JIANG Zhou-feng, ZHAO Feng-qi, ZHANG Ming, et al. Research progress in the stabilization of aluminum hydride[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2020, 43(2): 107–115.
- [78] SU W, ZHAO F, MA L, et al. Synthesis and stability of hydrogen storage material aluminum hydride[J]. *Materials (Basel)*, 2021, 14(11).
- [79] 尤胜杰. 电化学法制备 α -AlH₃及AlH₃胺类加合物的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.
YOU Sheng-jie. Electrochemical synthesis of α -AlH₃ and research of alane adduct[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019.
- [80] 商菲. 含能材料 α -AlH₃的稳定化及燃烧性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2020.
SHANG Fei. The stabilization of energetic material α aluminum hydride and its combustion performance [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2020.

Research Progress on AlH₃ based Complexes

CUI Zhong-yu, XIA De-bin, LIN Kai-feng, ZHANG Jian, YANG Yu-lin

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: Aluminum hydride (AlH₃) is a new energetic material with higher energy density than aluminum. A large amount of hydrogen produced in the combustion of AlH₃, which significantly reduced the average molecular weight of gas products. AlH₃ can be used as an energetic component of explosives. However, the crystal transformation process of AlH₃ is extremely dangerous and the unstable impurity phase is difficult to separate, thus it is challenge to obtain the pure stable phase α -AlH₃. The preparation of AlH₃ complexes can avoid the danger of crystal transformation of AlH₃, AlH₃ complexes retain the structural unit of AlH₃, avoid the dangerous crystal transformation process, and can be purified by recrystallization, which has a broad application prospect. This paper reviews the synthesis methods, coordination modes, types and applications of AlH₃ complexes, and focuses on the effects of different ligands, such as tertiary amine, tertiary phosphine, ether and carbene, and different coordination structures on the thermochemical properties of AlH₃ complexes. The future research direction of AlH₃ complexes is clarified.

Key words: AlH₃ complexes; Lewis base ligand; synthesis method; coordination mode; energetic complexes

CLC number: TJ55; O614.3+1

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2023008

Grant support: Natural Science Foundation of Heilongjiang Youth Fund (No. YQ2021B002)

(责编: 王馨逸)