

叠氮二乙基铝合成方法的改进

高占先 孙 渝 叶亚平 张爱丽 周科衍

(大连理工大学化工学院, 大连 116012)

李常青 夏中均

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 成都 610003)

摘要 叙述了新型含能材料叠氮二乙基铝(DEAA)的结构、性质、合成方法以及可能的应用前景,对以叠氮化钠、氯化二乙基铝为原料合成叠氮二乙基铝的方法进行了研究,对 Prince 等人的合成方法进行了较大的改进,使收率从 54% 提高到 75%,并顺利地进行了减压蒸馏,还测定了样品的某些基本性质和红外光谱。

关键词 叠氮二乙基铝(DEAA) 含能材料 自动点火

1 前言

有机叠氮化合物作为一类新型含能材料受到了广泛的重视,人们对其结构、性质、合成方法及应用已进行了大量的研究^[1~4],但对金属有机叠氮化合物,特别是叠氮二乙基铝(DEAA)的研究还很少。我们对 DEAA 的合成方法、结构、性质及应用进行了研究,取得了初步成果。

Dehnicke^[5]等人通过量子化学方法计算得到叠氮基($-N_3$)和叠氮酸(HN_3)中三个 N 原子上电荷分布及三个 N 原子间化学键的强度。由此可以推测 DEAA 中 $-N_3$ 基也有某种程度的不稳定性,但由于两个乙基的存在又使 DEAA 比叠氮化铝 $[Al(N_3)_3]$ 稳定得多。

DEAA 的分子式为 $(CH_3CH_2)_2AlN_3$,其结构既赋予它三乙基铝(Et_3Al)的性质,如接触空气能够自燃;又赋予它叠氮化物的性质,如受热时分解爆炸并放出大量的热和氮。这就为它开拓了新的应用领域,如可作为固体、液体推进剂的点火剂及石油开采的井下自动点火剂组分等,并能取得比 Et_3Al 更好的效果;由于 DEAA 的熔点($-130^\circ C$)非常低,与 Et_3Al ($-45.5^\circ C$)相比,可以在更低的温度下用作引火剂;作为有机合成试剂,用 DEAA 可以往其它母体分子中引进乙基或叠氮基。

在液相中,一般认为 DEAA 以三聚体形式存在,形成平面 Al-N 六元环结构, D_{3h} 对称,在气相中的结构至今尚不清楚^[6~8]。

关于 DEAA 的性质报道少且不尽一致,Mole 等^[7]认为它是非爆炸性的,但对空气和潮湿都高度敏感。

2 合成方法

根据文献报道,目前,DEAA 的合成方法主要有三种:

(1) 第一种方法^[10],以 Et_3Al 和 HN_3 为原料,在氯仿溶剂中于 -78°C 下反应制备 DEAA。没有分离出纯的题称产物,从反应混合物中蒸出溶剂后,直接进行 α,β -不饱和羰基化合物的叠氮基铝化反应。

(2) 第二种方法^[7],以 Et_3Al 和叠氮氯(ClN_3)为原料,在苯溶剂中于 0°C 反应制备 DEAA,减压蒸馏($63^\circ\text{C}/10^{-1}\text{Pa}$),得到无色透明、吸湿的液体 DEAA,收率为 50%,熔点为 -130°C ,用明火加热盛有 DEAA 的试管没有发生爆炸。在清洁的玻璃板上水解也没有自燃。

(3) 第三种方法^[11],以叠氮化钠(NaN_3)和氯化二乙基铝(Et_2AlCl)为原料,在溶剂苯中于室温下反应。反应结束后,过滤,得到不含氯的透明液体。减压蒸出溶剂,再过滤得到粘稠的液体 DEAA,收率 54%,Karl 等人^[12]将反应组分在苯中回流,再经减压蒸馏得到固态 DEAA,收率为 32%。

方法(1)、(2)所用的原料 HN_3 和 ClN_3 是气体,有毒,对人体有害,受刺激易爆炸。用 HN_3 与 Et_3Al 在氯仿溶剂中反应时,除得到 DEAA 外,还生成易爆炸的 $\text{EtAl}(\text{N}_3)_2$ 和 $\text{Al}(\text{N}_3)_3$ 。从原料供应、安全操作和环境保护方面考虑,选用第三种方法进行合成反应以制备大量的 DEAA 是合适的。我们采用第三种方法,在用精氮进行全过程保护下用苯作溶剂,合成出了无色透明的 DEAA 液体,其红外光谱(图 1),与文献谱图^[6,13]一致,并用改良的佛尔哈德法^[14]测定了产物中的氯含量,都证明是题称产物。

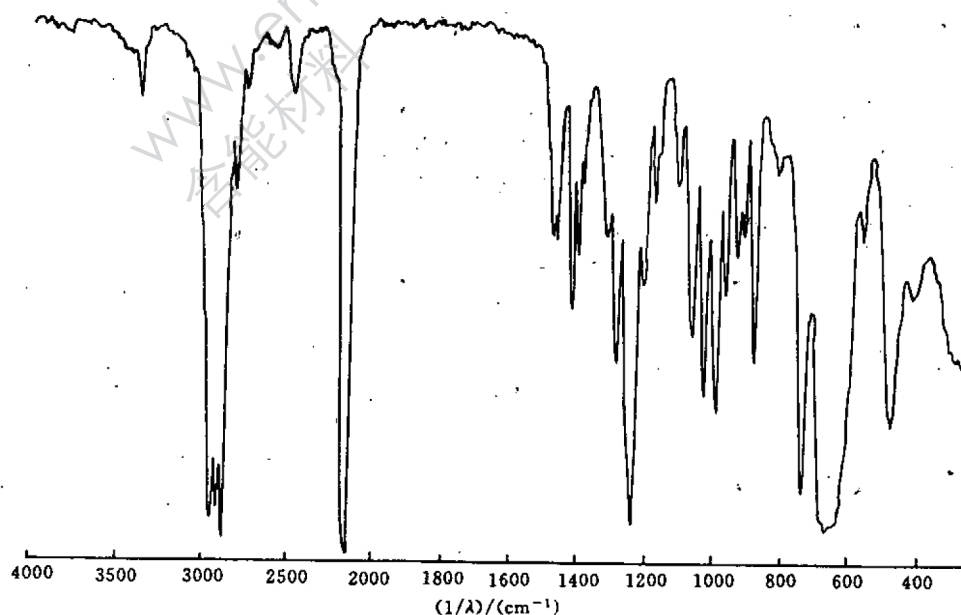


图 1 DEAA 的红外光谱

Fig. 1 Infrared spectrum of DEAA

若在室温下合成时,原料的摩尔比为 $\text{NaN}_3 : \text{Et}_2\text{AlCl} = 1.5 : 1$,其结果如表 1 所示。

表 1 反应时间与收率的关系

Table 1 Relationship between reaction time and yield

时间/(h)	收率/(%)	Et_2AlCl 残留量/(% mol)
2	40.6	6.90
12	47.5	4.16
18	50.6	2.46
24	52.6	0.05
48	53.6	0.11

根据表 1 所示实验结果,对反应中的投料比、时间及温度等条件进行了优化,使收率达到 75%,比文献值^[11](约 54%)提高了 21%,而且投入的 NaN_3 量也比文献报道的少得多,产物中 Et_2AlCl 残留量低于 1% mol。

不仅 DEAA 的合成过程是固液两相反应,而且对产物还需进行两相分离。由于 DEAA 和 Et_2AlCl 都是对空气和潮湿敏感的物质,而且缺少有关 DEAA 热稳定性的数据,所以文献中很少见蒸馏纯化 DEAA 的报道,多采用两次过滤后直接用于下一步有机合成,仅有文献[7]报道过在 0.1Pa 和 63℃ 蒸出了 DEAA。我们采取了特殊方法,当不用油扩散泵时,进行不同蒸馏压力和温度下的试验,结果(表 2)表明,即使在 266~333Pa 和 108~112℃ 下,也能顺利地蒸馏出 DEAA,这是一个很大的技术突破,并为 DEAA 的热稳定性和可生产性提供了佐证。

表 2 DEAA 分离精制条件的选择

Table 2 Relationship between boiling range of DEAA and pressure

压力/(Pa)	0.5	2.1	3.2	3.7	213.3	266.6	333.3
沸程/(℃)	76	76~78	74~78	72~80	94~102	108	102~112

在蒸馏前将反应混合物过滤,得到无色透明液体,先蒸出溶剂,再减压蒸馏出 DEAA,蒸馏瓶中残留有过滤时未除尽的 NaN_3 和 NaCl 。将蒸馏出的 DEAA 真空密封于安瓶中,用液氮冷却可转变为白色固体。通入氮气后又转化为液体,在常温下保存数十天未出现异常现象。

将盛有液态 DEAA 的容器静置并曝露于空气中不自燃,但将它滴落时会自动点火并剧烈燃烧,产生明亮的火焰并形成白色的 Al_2O_3 粉末。在 100~108℃ 能顺利减压蒸馏出 DEAA 的事实,说明 DEAA 在氮气环境中不会自动点火和爆炸。

3 结 论

DEAA 是一种在远低于 0℃ 的温度下都可以自动点火的金属有机含能材料。本实验室对国外文献所报道的合成方法作了一些重要改进,显著减少了 NaN_3 的消耗,将收率提高了 21%,并且在 100~108℃、266.6Pa 的条件下首次实现了安全蒸馏,为 DEAA 的可

生产性和热稳定性提供了佐证。

参 考 文 献

- 1 Fair H D, et al. *Energetic Materials*. Vol. 1 and 2, New York, 1977.
- 2 Eric F V. Sciren, et al. *Chem. Rev.*, 1988, 88(2):2299
- 3 施明达. 火炸药, 1992, (4):24
- 4 欧育湘. 兵工学报(火炸药分册), 1992, (2):11
- 5 王乃兴. 火炸药, 1992, (1):39
- 6 Dehnicke K, et al. *J. Organometal. Chem.*, 1966, (3):298
- 7 Mueller J, et al. *Z. Anorg Allg. Chem.*, 1966, 384(5-6):261
- 8 Boyd D C, et al. *Chem. Mater.*, 1989, 1(1):119
- 9 Mole T, et al. *Organoaluminium Compounds*. New York:Elsevier, 1972. 41
- 10 Bong Young Chung, et al. *Bull. Korean. Chem. Soc.*, 1988, 9(4):269
- 11 Prince M I, et al. *J. Organometal. Chem.*, 1966, 5(6):584.
- 12 Karl W, et al. U. S. Dept. Con., Office Tech. Sev., AD 274499, 1961.
- 13 Miller J, et al. *J. Organometallic Chem.*, 1968, 12(37)
- 14 Crompton T R. *Chemical Analysis of Organometallic Compounds*. Vol 5. San Francisco:Academic Press, 1973. 124

MODIFIED SYNTHESIS OF DIETHYLALUMINIUM AZIDE

Gao Zhanxian Sun Yu Ye Yaping Zhang Aili Zhou Keyan

(*Dalian University of Technology, Dalian 116012*)

Li Changqing Xia Zhongjun

(*Institute of Chemical Materials, CAEP, Chengdu 610003*)

ABSTRACT The structure, properties, synthesis and application of diethylaluminium azide (DEAA), are reviewed. The preparation method of DEAA from sodium azide and diethylaluminium chloride was modified in reactant ratio, reaction time and temperature, and the yield was increased from 54% up to 75% compared with that reported in the literature. Furthermore, DEAA was smoothly distilled at 100~108°C under a pressure of 266.6 Pa. The final product was identified by infrared spectra and some properties were analysed as well.

KEYWORDS diethylaluminium azide (DEAA), energetic material, self-ignition.



作者简介 高占先(Gao Zhanxian), 1945年1月生, 辽宁盖州人, 1970年毕业于大连工学院化工系; 1982年获工学硕士学位, 现为大连理工大学教授, 国家教委第三届高等学校工科本科基础化学课程教学指导委员会委员, 从事有机化学、金属有机化学和催化化学的教学与科研。与周科衍教授合作指导了本论文所述的研究工作。