

文章编号:1006-9941(2022)05-0475-08

五唑阴离子盐前驱体 2,6-二甲基-4-氨基苯酚盐酸盐晶体的制备及特性

王鹏飞¹,孙志营²,詹 森¹,郑金刚¹,孙呈郭^{1,3}

(1. 辽宁科技大学化学工程学院, 辽宁 鞍山 114051; 2. 辽宁庆阳特种化工有限公司研发中心, 辽宁 辽阳 111000; 3. 南京理工大学化学与化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 为改善 2,6-二甲基-4-羟基苯基五唑的产率和纯度问题,实验探讨了以 2,6-二甲基苯酚为原料,经亚硝化、还原、成盐三步反应制备芳基五唑的母体原料 2,6-二甲基-4-氨基苯酚盐酸盐(DMAPH)晶体的方法。采用红外光谱(IR)、X-射线单晶衍射(SCXRD)、扫描电镜(SEM)、X-射线粉末衍射(PXRD)、差示扫描量热分析(DSC)和理论计算对其化学结构、晶体结构、晶体形貌和稳定性能进行表征。结果表明:以亚硝酸钠和冰乙酸作为亚硝化试剂,亚硝化产率可达 90% 以上。通过改变析晶溶剂,可获得片状、针状、块状和板状形貌的盐酸盐晶体,而温度只会影响析出晶体的粒径大小。甲醇溶剂析出的 DMAPH 晶体主要占比晶面是(400)晶面,其他溶剂析出的主要占比晶面为(214)晶面。DMAPH 的分解峰温在 220~240 °C,具有良好的热稳定性,相比无定型的 DMAPH 粉末,晶体对空气的稳定性较好,比较适合长期储存。

关键词: 亚硝化; 2,6-二甲基-4-氨基苯酚盐酸盐; 五唑阴离子盐前驱体; 晶形调控; 芳基五唑前驱体

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2021245

1 引言

五唑阴离子盐,具有高氮、高生成焓且爆轰产物为无毒的氮气等特性,是第四代含能材料中最受关注的化合物之一^[1-12]。高能五唑阴离子盐制备路线主要包含四个合成反应,即从取代基的苯胺制备开始,经过[3+2]闭环合成芳基五唑,再选择性切断芳基五唑中 C—N 键获得稳定的五唑阴离子盐,最后与含能阳离子通过置换反应获得目标产物^[1,9]。目前,2,6-二甲基-4-氨基苯酚(DMAP)是制备芳基五唑的关键原料之一,芳环上的取代基对五唑阴离子的产率有重要影响。因此,2,6-二甲基-4-氨基苯酚的制备显得至关重要。目前是通过还原对应的偶氮化合物或芳香族亚硝基化合物的方法制备 DMAP,但是在还原过程中,反应不够彻底而且产率不高,导致 DMAP 纯度很低,同

时,由于取代基的影响使得整个芳香环电子云密度较高,氨基的碱性增强,易被空气氧化,进而影响后续芳基五唑合成过程中的重氮化和[3+2]环加成反应,严重制约合成产率的提高。将 2,6-二甲基-4-氨基苯酚酸化成为它的盐酸盐(DMAPH)可以保护氨基不被氧化,分子间的相互作用能够改善其对空气的稳定性,避免后续反应引入杂质,同时也会简化后处理步骤和提高目标产物的纯度。因此,制备高纯度的 2,6-二甲基-4-氨基苯酚盐酸盐具有重要意义。

当前,文献报道 2,6-二甲基-4-氨基苯酚的合成主要涉及两种方法:一是以对氨基苯磺酸和 2,6-二甲基苯酚为原料经过重氮化、偶氮化和还原反应^[13];二是以 2,6-二甲基苯酚为原料经过亚硝化和还原反应^[14-16]。综合比较,前一种方法工艺较为复杂,并且产率和纯度偏低,一定程度上限制了其扩大生产;后一种方法工艺简单且产率高,但是亚硝化过程中使用的浓硫酸腐蚀性严重,三废处理困难,增加了生产成本。此外,酸化成盐制备的 DMAPH 多为无定型粉末,一旦长期储存在空气环境中,颜色会变得暗黄甚至变黑。目前,关于 DMAPH 结晶的研究尚未见报道,所以,本研究从 2,6-二甲基-4-氨基苯酚的制备工艺优化入手,

收稿日期: 2021-09-15; 修回日期: 2021-12-18

网络出版日期: 2022-01-23

基金项目: 国家自然科学基金资助(11972178)

作者简介: 王鹏飞(1996-),男,硕士生,主要从事含能材料的合成研究。e-mail: wangjiaqifeifei@163.com

通信联系人: 孙呈郭(1983-),男,教授,主要从事含能材料及能源材料的制备研究。e-mail: sunyangguo2004@163.com

引用本文: 王鹏飞,孙志营,詹森,等. 五唑阴离子盐前驱体 2,6-二甲基-4-氨基苯酚盐酸盐晶体的制备及特性[J]. 含能材料, 2022, 30(5):475-482.

WANG Peng-fei, SUN Zhi-ying, ZHAN Miao, et al. Synthesis and Characterization of the Pentazolite Anion Precursor of 2,6-Dimethyl-4-aminophenol Hydrochloride Crystals[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2022, 30(5):475-482.

通过有机溶剂控制析晶过程获得 2,6-二甲基-4-氨基苯酚盐酸盐晶体。众所周知,析晶过程比较复杂,包含了传热和传质的热力学平衡,涉及吸附和扩散的动力学反应过程,同时,DMAPH自身的性质和生长环境都会影响其析出形貌^[17-20]。故本工作的重点是研究不同性质的溶剂,如质子性溶剂(甲醇和正丁醇)和非质子性溶剂(二氯甲烷,甲苯,乙酸乙酯及四氢呋喃)和不同温度的环境下,滴加盐酸控制析晶过程,以实现晶体形貌的差异调控,获得稳定性好且纯度高的 DMAPH 晶体,并通过 SEM、XRD、IR 和 DSC 等方法对 DMAPH 形貌和结构,及其与稳定性之间的联系进行了研究。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂:2,6-二甲基苯酚和亚硝酸钠,萨恩化学技术(上海)有限公司;连二亚硫酸钠、氢氧化钠,冰乙酸,天津市科密欧化学试剂有限公司;浓盐酸、乙酸乙酯、甲醇、乙醇、四氢呋喃、甲苯、二氯甲烷,国药集团化学试剂有限公司,以上试剂均为分析纯。

仪器:ALPHA II 傅里叶变换红外光谱仪(德国

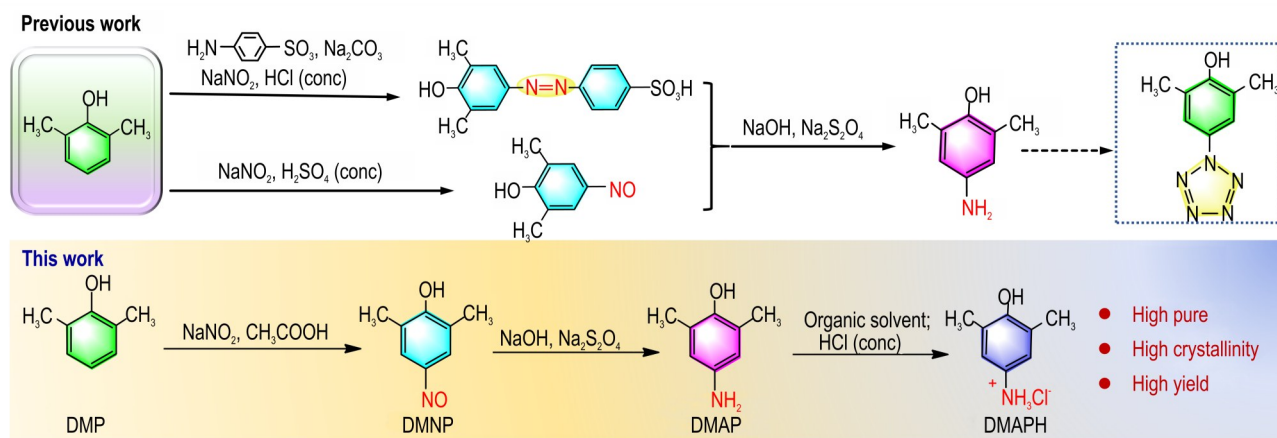
Bruker); Apreo s 热场发射扫描电子显微镜(美国 FEI); SDT-Q600 同步热分析仪(美国 TA 仪器); D8 ADVANCE X-射线衍射仪(德国 Bruker); D8 QUEST X-射线单晶衍射仪(德国 Bruker); Avance III 500 MHz 核磁共振仪(德国 Bruker); LC-20A 高效液相色谱仪(日本岛津)。

2.2 实验过程

2.2.1 2,6-二甲基-4-氨基苯酚的制备

通过亚硝化反应,在羟基的对位引入亚硝基(Scheme 1),具体步骤如下:称取 0.10 mol 2,6-二甲基苯酚置于三口烧瓶中,加入 50 mL 乙醇和一定量的冰乙酸,搅拌后使其溶解,然后滴加 24 mL 的 $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 亚硝酸钠溶液,控制整个反应体系温度不超过 $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$,滴加完毕后,继续保温反应 1 h。待反应结束后,将反应体系降温到 $5 \text{ }^{\circ}\text{C}$,随后趁冷减压抽滤,冷水洗涤后的滤饼加入 500 mL 三口烧瓶。

向上述烧瓶中加入 90 mL 氢氧化钠溶液($2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)并升温至 $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$,搅拌下逐渐加入 0.21 mol 连二亚硫酸钠,控制温度不超过 $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$,整个过程中溶液由红黑色变成淡黄色,保温反应约 40 min 后变成乳白色,进行减压过滤,滤饼待用。



Scheme 1 Synthetic route of 2,6-dimethyl-4-aminophenol hydrochloride

2.2.2 2,6-二甲基-4-氨基苯酚盐酸盐(DMAPH)晶体的制备

将上述滤饼快速加入 500 mL 三口烧瓶,然后分别加入乙酸乙酯、四氢呋喃、甲醇、甲苯、二氯甲烷和正丁醇等溶剂使其溶解,控制乙酸乙酯溶剂反应体系温度为 $10 \sim 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$,其它溶剂反应体系为室温(约 $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$),逐滴加入浓盐酸,收集析出的晶体,真空干燥后得固体质量为 $14.37 \sim 14.85 \text{ g}$,产率为 $90\% \sim 93\%$,纯度为 $98.53\% \pm 0.3\%$ (HPLC法,流动相是甲醇和水, $V_{\text{甲醇}}/V_{\text{水}}$

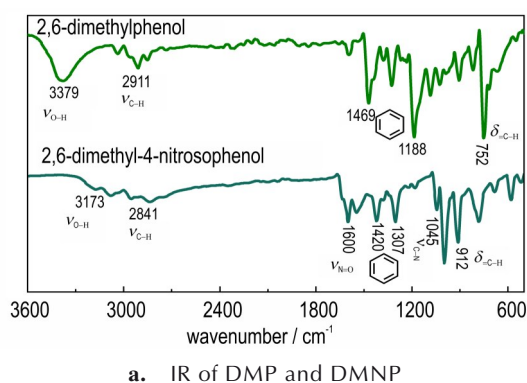
$=7/3$,流速是 $0.8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)。 m/z (ESI⁺-MS): 137.90 [M-Cl]⁺; ¹H NMR(500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 2.16(s, 6H, 2CH₃), 6.91(s, 2H, m-Ph-H), 8.59(s, 3H, NH₃⁺), 10.06(s, 1H, OH)。

3 结果与讨论

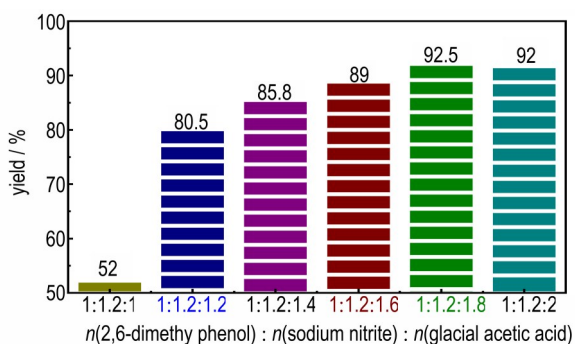
3.1 2,6-二甲基-4-亚硝基苯酚的红外表征、产率和机理分析

为验证亚硝基是否已经引入到苯环上,采用红外

光谱对中间产物 2,6-二甲基-4-亚硝基苯酚(DMNP)进行分析,如图 1a 所示,DMNP 的红外谱图仍保留了 2,6-二甲基苯酚官能团的特征吸收峰,其中主要的区别是 1600 cm^{-1} 处出现了亚硝基特征吸收峰, 1045 cm^{-1} 处出现了 C—N 的伸缩振动峰。详细对比原料 2,6-二甲基苯酚谱图,DMNP 羟基的伸缩振动峰发生了明显的红移,由 3379 cm^{-1} 移动到了 3173 cm^{-1} 处,芳环上 Ph—H 的特征吸收峰发生了蓝移,由 780 cm^{-1} 移动到了 920 cm^{-1} 处,可能是由于亚硝基的引入,降低了羟基周围的电子云密度,增加了亚硝基周围的电子云密度,进而使芳环上 Ph—H 周围的电子云密度增加,从侧面证明了亚硝基成功地引入到苯环上。



a. IR of DMP and DMNP

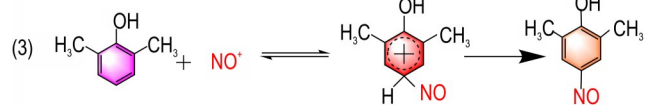


b. Effect of the materials mole ratio on the yield of DMNP

图 1 DMP 和 DMNP 的红外光谱和产率分析

Fig.1 IR spectrum and yield analysis of 2,6-dimethylphenol (DMP) and 2,6-dimethyl-4-nitrosophenol (DMNP)

在亚硝化反应过程中,亚硝酸盐与酸形成亚硝酸,然后生成 NO^+ ,发生双分子亲电取代反应,亚硝基加到苯环上(Scheme 2)。以冰乙酸和亚硝酸钠作为亚硝化试剂,考察了冰乙酸对 2,6-二甲基-4-亚硝基苯酚合成产率的影响。由图 1b 可知,随着冰乙酸用量的增加,产率随之提高,说明酸的量加入过少,会影响反应的过程;当冰乙酸的摩尔用量大于原料的 1.8 倍时,产率增加不明显,说明冰乙酸的用量达到最优。相比于硫酸或盐酸,冰乙酸是弱酸,产生相同反应效果 NO^+



Scheme 2 Mechanism of nitrosation reaction

所需的量应更多,所以当 $n(2,6\text{-二甲基苯酚}):n(\text{亚硝酸钠}):n(\text{冰乙酸})$ 为 1:1.2:1.8 时,2,6-二甲基-4-亚硝基苯酚的产率最高(92.5%)。

3.2 DMAPH 晶体结构及空间作用特点

采用 X-射线单晶衍射仪在 100 K 温度下对所得晶体(乙酸乙酯溶液析出)进行测试,晶体结构直接由程序 SHELXS-97 直接法解出,DMAPH 晶体数据经过全矩阵最小二乘法修正,最终偏差因子 $R_1=0.0243$, $wR_2=0.0714$, $GOF=1.116$ 。数据分析表明 DMAPH 晶体属于正交晶系,空间群是 $Pbca$,晶胞系数 $a=13.9174$, $b=8.1902$, $c=17.1397$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 。图 2a 为 DMAPH 晶体分子的椭球图,除 Cl^- 外还有结合了一个 H_2O 分子。通过主要原子的扭转角判定可知, $\text{O}(1)-\text{C}(3)-\text{C}(2)-\text{C}(8)$ 和 $\text{N}(1)-\text{C}(7)-\text{C}(6)-\text{C}(4)$ 的扭转角分别为 -179.31° 和 177.15° ,与苯环上的碳原子的 $\text{C}(5)-\text{C}(4)-\text{C}(3)-\text{C}(2)$ (178.78°), $\text{C}(4)-\text{C}(3)-\text{C}(2)-\text{C}(1)$ (179.29°) 的扭转角非常接近,充分说明 2,6-二甲基-4-氨基苯酚盐酸盐分子中 C、N、O 原子处于同一个平面结构,未发生平面扭曲结构,这种平面结构更有利于分子晶胞的紧密堆积;图 2b 为 DMAPH 分子间的氢键网络,可以看出 Cl^- 和 H_2O 分子处于比较特殊的位置,其中 Cl^- 是三种氢的受体,既能与氨基形成氢键($\text{Cl}\cdots\text{H}$ 键长为 2.28 \AA , $\text{Cl}\cdots\text{H}-\text{N}$ 键角为 172.26°),又能与酚羟基形成氢键($\text{Cl}\cdots\text{H}$ 键长为 2.38 \AA , $\text{Cl}\cdots\text{H}-\text{O}$ 键角为 143.27°),也能与水分子形成氢键($\text{Cl}\cdots\text{H}$ 键长为 2.27 \AA , $\text{Cl}\cdots\text{H}-\text{O}$ 键角为 173.85°); H_2O 分子中的 O 作为与氨基形成氢键的受体($\text{O}\cdots\text{H}$ 键长为 1.85 \AA , $\text{O}\cdots\text{H}-\text{N}$ 键角为 167.18°),而 H 又是与酚羟基形成氢键的给予体($\text{O}\cdots\text{H}$ 键长为 2.07 \AA , $\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ 键角为 163.01°)。对比氢键的角度和大小,水分子参与形成的氢键能够组成多重氢键的作用,更有利于分子的稳定性和堆积密度。

图 2c 和图 2d 为 DMAPH 晶胞的堆积结构,具有典型的层状堆积模式。沿 c 轴的堆积是明显的波状堆积,分子层间距为 3.66 \AA 。为了验证 DMAPH 的稳定性,使用 Multiwfn 绘制了 DMAP 和 DMAPH 填色图(图 3),

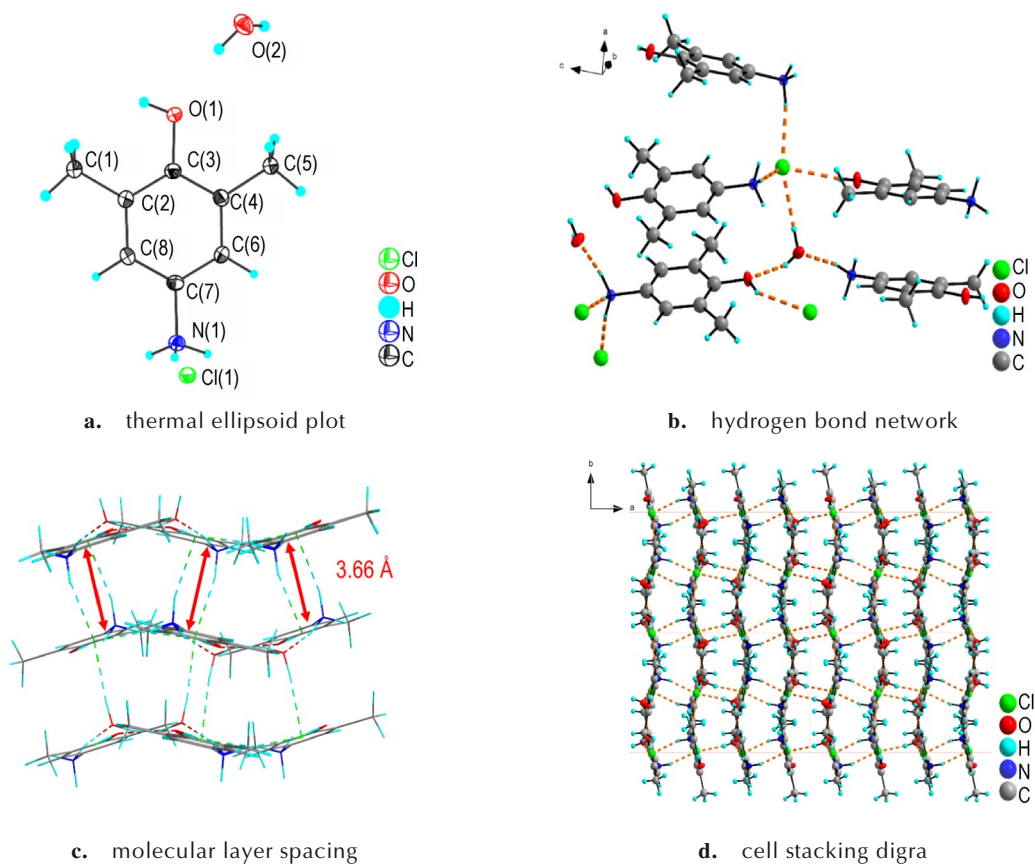


图2 2,6-二甲基-4-氨基苯酚盐酸盐的晶体结构

Fig.2 Crystal structure of 2,6-dimethyl-4-aminophenol hydrochloride

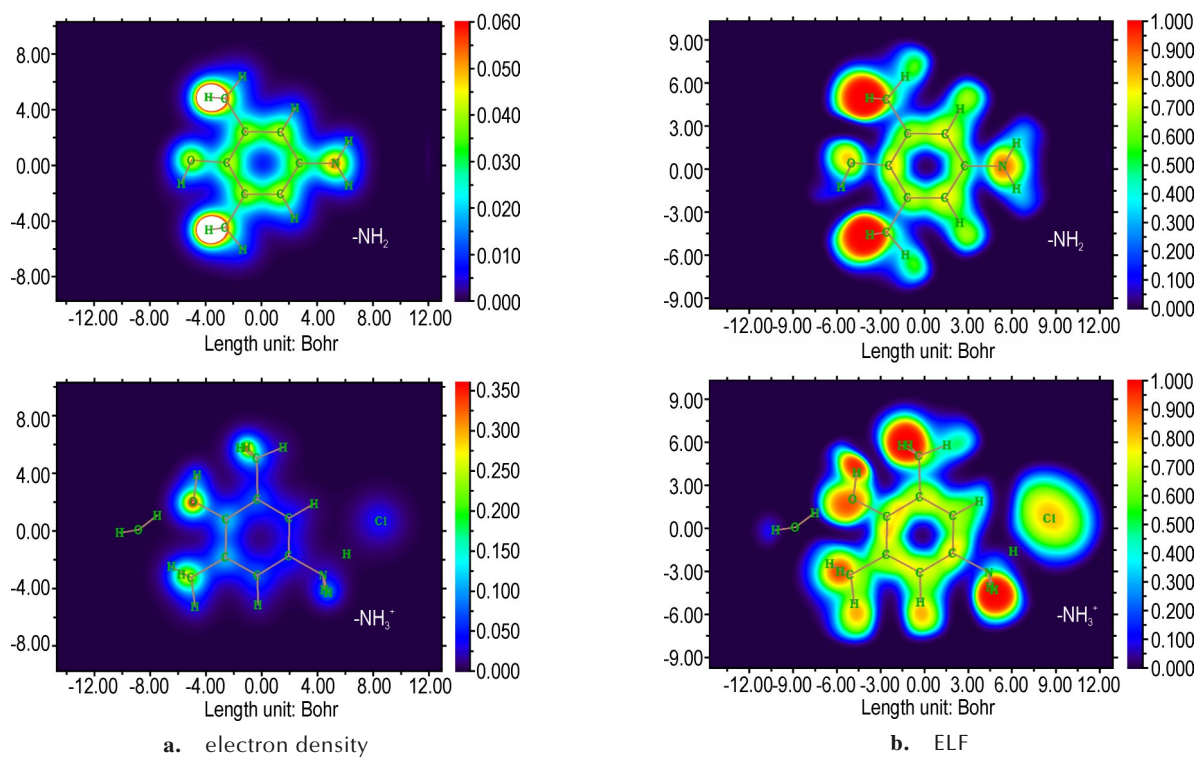


图3 2,6-二甲基-4-氨基苯酚和DMAPH电子云密度填充图和DMAPH电子定域化函数图

Fig.3 Electron density and ELF images of 2,6-dimethyl-4-aminophenol and DMAPH

从 3a 图可知, DMAP 成盐后, 氨基周围相对电子云密度明显降低, 说明氨基发生氧化反应的可能性降低; 电子定域化函数(ELF)是个三维实空间函数, 数值范围在 0~1 之间, 数值较高的 ELF 等值面包围的区域, 电子在里面定域性较强, 从图 3b 平面填色图(ELF)可以看到, DMAPH 中氨基周围的红色区域更深, 说明成盐后氨基周围电子不易离域, 与氮相连的氢之间的共价键更强, 不易断键而发生氧化反应^[21-23]。

3.3 DMAPH 晶体的形貌分析

为了进一步探索温度对析出晶体形貌的影响, 实验以乙酸乙酯为溶剂, 控制晶体在 10~40 °C 析出, 不同温度下析出晶体的扫描电镜(SEM)测试结果如图 4a~4d 所示, 乙酸乙酯溶剂中获得的晶体为细长针状, 随温度的升高, 晶体粒径随之变大, 但整体形貌不会发生变化, 考虑温度的可控性及 2,6-二甲基-4-氨基苯酚自身的稳定性关系, 将 20 °C 作为后续实验探索的最佳温度。由于不同溶剂对有机晶体不同晶面的作用力不同, 导致各个晶面生长速率不同, 进而影响晶体析

出的形貌, 因此, 实验研究了其它 5 种溶剂对盐酸盐晶体析出形貌的影响。如图 4e~4i 所示, 正丁醇溶剂中获得的晶体为层状堆积的板状, 甲醇溶剂中为堆积的块状, 而四氢呋喃、二氯甲烷中主要为长条片状, 甲苯溶剂中趋向六边形的片状, 表面粗糙, 粒径大小不一。呈现片状可能由于这几种溶剂对大多数晶面作用力较强, 生长速率较快, 导致裸露面较少, 甚至消失; 呈现堆积的结构可能由于盐酸盐在醇类中溶解, 析出晶体的时间较长。在甲苯溶液中, 溶剂与晶面作用力相对较弱, 生长速率较慢, 最终导致粒径较小。SEM 数据表明, 温度会影响析出晶体的粒径大小, 溶剂种类则会影响析出晶体的形貌。

3.4 DMAPH 晶体的 IR 和 XRD 比较分析

利用红外对 DMAPH 晶体进行分析, 如图 5a 所示。从图 5a 中可以得出不同溶剂析出的 DMAPH 晶体红外特征峰基本一致, 其中, 3390, 3171 cm^{-1} 处附近是 O—H 的对称、非对称伸缩振动峰, 1327 cm^{-1} 处附近出现了 O—H 的弯曲振动, 1248 cm^{-1} 处附近为 C—O

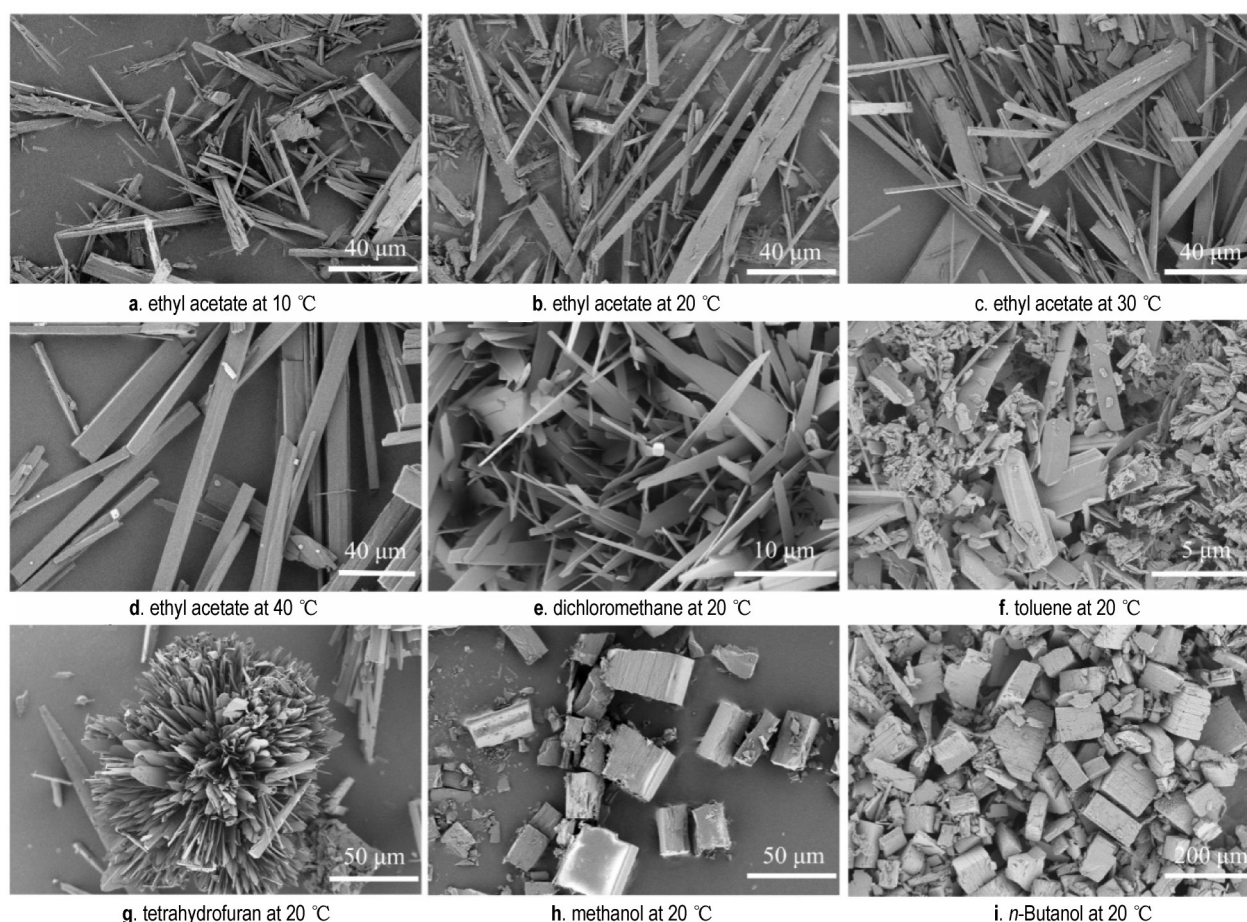


图 4 在不同温度和溶剂条件下 2,6-二甲基-4-氨基苯酚盐酸盐析出晶体的扫描电镜图

Fig.4 SEM images of 2,6-dimethyl-4-aminophenol hydrochloride crystal in different temperatures and solvents

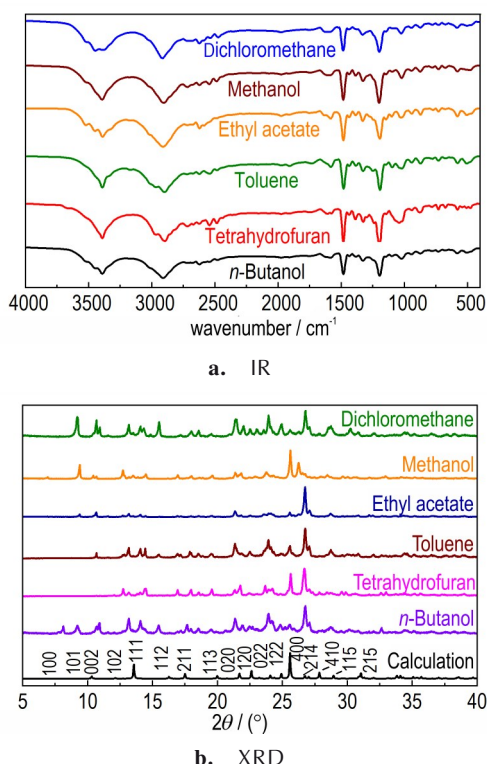


图5 2,6-二甲基-4-氨基苯酚盐酸盐晶体的红外光谱和XRD图谱

Fig.5 IR and XRD spectra of 2,6-dimethyl-4-aminophenol hydrochloride crystals

的伸缩振动吸收峰,证明羟基的存在;873 cm^{-1} 处附近为 $-\text{CH}_3$ 的弯曲振动峰,1582,1482,1436 cm^{-1} 处附近为芳环的骨架振动,表明芳环存在;2900 cm^{-1} 处附近是N—H的伸缩振动吸收峰,2624,2542 cm^{-1} 处附近为铵盐分子倍频和和频吸收峰,1194 cm^{-1} 处附近为C—N的伸缩振动峰,说明氨基的存在。但是由于晶体结构的不同,二氯甲烷、乙酸乙酯和正丁醇溶剂析出晶体的红外谱图在3500 cm^{-1} 处附近谱带发生了明显的裂分,四氢呋喃和甲苯溶剂析出晶体的红外谱图在3000 cm^{-1} 处附近谱带发生了明显的裂分。

为了进一步研究晶型的不同,采用Diamond软件对DMAPH晶体进行了XRD模拟,如图5b所示,DMAPH晶体具备很多晶面,不同的优势晶面对应不同的形貌特征。随后,利用XRD图谱对不同溶剂析出的盐酸盐晶体分析,由图5b可知,盐酸盐晶体与单晶衍射实验数据模拟的XRD图谱的衍射角基本一致,但是衍射峰强度的相对强弱有所变化,这是因为盐酸盐晶体的形貌发生了显著变化,使各个晶面所占面积的比例发生了变化,导致衍射图中各个衍射峰强度的相对强弱发生了变化^[19]。所有晶体的衍射

峰窄且高,说明盐酸盐在结晶过程中进行了有序排列,析出的物质晶型较好,晶化程度较高^[20]。除甲醇溶剂外,盐酸盐在其他溶剂中,都属于类长方体形貌,对应XRD图中的(214)晶面;乙酸乙酯属于针状,主要优势晶面是(214)晶面,其他晶面较弱;甲醇的形貌是块状的,主要优势晶面是(400)晶面;甲苯的形貌趋向于六边形长板状,但趋向程度不同,导致裸露的晶面较多;由于二氯甲烷的形貌是不规则排列的长片状,导致裸露的晶面较多;四氢呋喃的形貌是较为规则排列的长片状,裸露的晶面较少一些;正丁醇属于层层堆积的板状,导致裸露的晶面较多,XRD与SEM数据有较好的符合。析晶溶剂只会影响析出DMAPH晶体的形貌,使检测到的优势晶面略有不同,从而导致了DMAPH晶体的XRD衍射峰强度发生变化。

3.5 DMAPH晶体的稳定性

对不同溶剂中析出DMAPH晶体的热稳定性进行DSC测试,升温温度范围是40~400 $^{\circ}\text{C}$,升温速率为10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,氮气流速为100 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。如图6a所示,DMAPH晶体DSC曲线的吸热峰都在220~240 $^{\circ}\text{C}$ 。其中乙酸乙酯、四氢呋喃、甲苯中析出的晶体热稳定性较好,分解吸热峰都在240 $^{\circ}\text{C}$,正丁醇中析出的晶体分解峰在230 $^{\circ}\text{C}$,而二氯甲烷和甲醇中析出的晶体分解吸热峰在220 $^{\circ}\text{C}$,甲醇和正丁醇析出的DMAPH晶体呈现为块状,粒径较大的分解吸热峰值更高一些,二氯甲烷析出的DMAPH晶体呈现为分散的长薄片状,受热面积多,并且其两端较为尖锐,较为脆弱,导致分解吸热峰值更低一些;100~110 $^{\circ}\text{C}$ 左右有一个弱的吸热峰,是游离水挥发导致的,不同溶剂析出晶体的游离水数量可能不同,由于分子间作用力强弱有所不同,导致其吸热峰值略有不同。

由于供电子基团对苯环电子云密度的影响,2,6-二甲基-4-氨基苯酚暴露在空气中,颜色会发生变化,如图6b所示,仅仅5 min,颜色由白色变成粉红色,最后变成黑色。为了进一步探索晶体抗稳定性的能力,采用了高温老化处理。首先将盐酸酸化的2,6-二甲基-4-氨基苯酚粉末在50 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中加速氧化,经过8 h,表面明显变得暗黑色(图6c),说明抗氧化能力不是很强。作为对比,乙酸乙酯和甲苯溶剂析出的DMAPH晶体在加热72 h后,颜色几乎无差别(图6d和图6e),说明DMAPH晶体对空气的稳定性最好,比较适合长期储存。

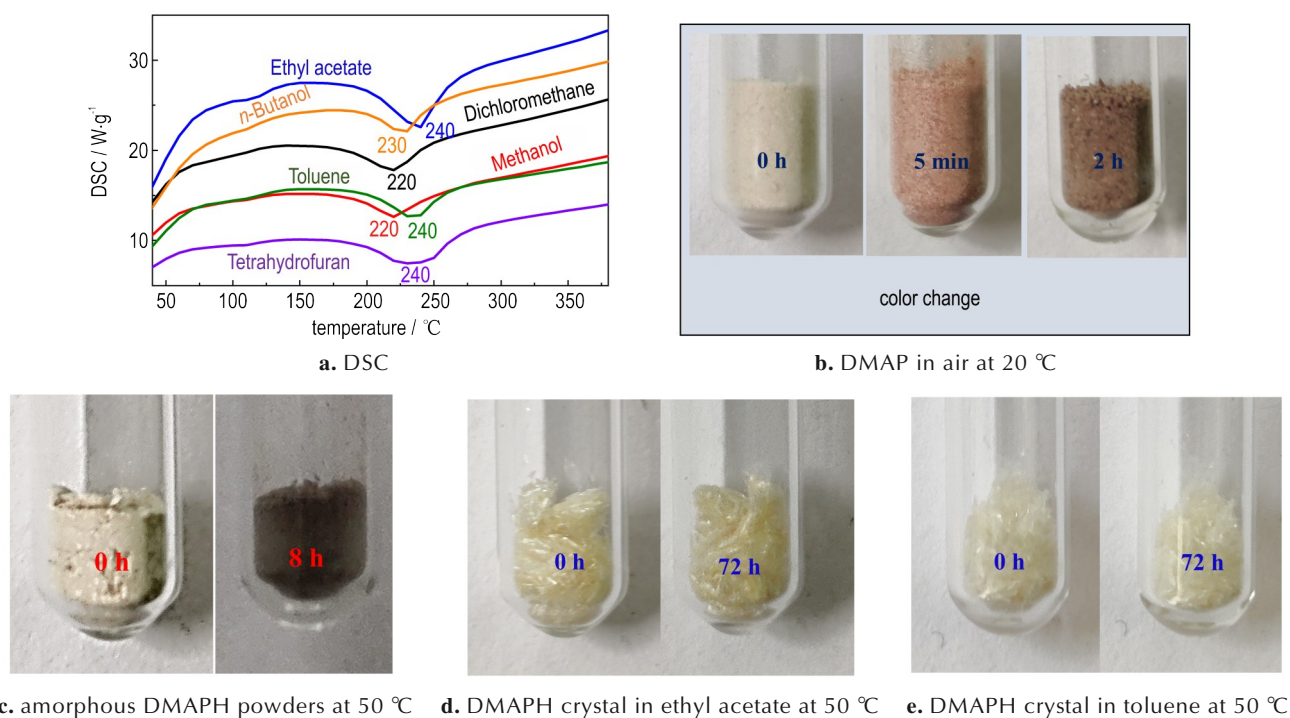


图6 2,6-二甲基-4-氨基苯酚盐酸盐晶体的DSC图和DMAP、DMAPH的颜色变化

Fig.6 DSC curves of DMAPH crystals and color changes of DMAP and DMAPH

4 结论

(1)以2,6-二甲基苯酚为原料,冰乙酸和亚硝酸钠为亚硝化试剂,经过亚硝化反应,制备了2,6-二甲基-4-亚硝基苯酚,当 $n_{(2,6-二甲基苯酚)} : n_{(亚硝酸钠)} : n_{(冰乙酸)}$ 为1:1.2:1.8时,亚硝化产率高达92.5%。

(2)以乙酸乙酯为溶剂,采用缓慢挥发法得到DMAPH晶体,属正交晶系,空间群是 $Pbca$,量子计算表明酸化后的DMAPH稳定性更高。

(3)用二氯乙烷、甲醇、乙酸乙酯、甲苯、四氢呋喃和正丁醇作为析晶溶剂,获得了针状、片状、块状和板状的DMAPH晶体,甲醇溶剂析出的DMAPH晶体最优暴露面是(400)晶面,其他溶剂析出的最优暴露面为(214)晶面。

(4)DMAPH晶体DSC曲线的分解峰温在220~240 °C,特定晶型的DMAPH晶体的热稳定性和抗氧化性能最好,适合长期保存。

致谢:感谢南京理工大学化学与化工学院胡炳成、章冲、高超及杜杨老师给予的实验指导和帮助。

参考文献:

- [1] ZHANG Chong, SUN Cheng-guo, HU Bing-cheng, et al. Synthesis and characterization of the pentazolate anion cyclo- N_5^- in $(N_5^-)_6(H_3O)_3(NH_4)_4Cl$ [J]. *Science*, 2017, 355(6323): 374-376.
- [2] XU Yuan-gang, WANG Qian, SHEN Cheng, et al. A series of energetic metal pentazolate hydrates [J]. *Nature*, 2017, 549(7670): 78-81.
- [3] ZHANG Chong, YANG Chen, HU Bing-cheng, et al. A symmetric $Co(N_5)_2(H_2O)_4 \cdot 4 H_2O$ high-nitrogen compound formed by cobalt (II) cation trapping of a Cyclo- N_5^- anion[J]. *Angewandte Chemie*, 2017, 129(16): 4583-4585.
- [4] SUN Cheng-guo, ZHANG Chong, JIANG Chao, et al. Synthesis of AgN_5 and its extended 3D energetic framework [J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 1-7.
- [5] 邢晓玲, 赵省向, 肖川. 全氮与多氮高能材料结构与能量性能分析及展望 [J]. *化工新型材料*, 2015, 43(10): 240-243. XING Xiao-ling, ZHAO Sheng-xiang, XIAO Chuan. Research on the structure and energy analysis of all/poly nitrogen high energetic materials [J]. *New Chemical Materials*, 2015, 43(10): 240-243.
- [6] DONG Zhen, YE Zhi-wen. Synthesis and properties of salts derived from $C_4N_{18}^{2-}$, $C_4N_{18}H^{3-}$ and $C_4N_{18}H_3^-$ anions [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(47): 25035-25039.
- [7] ZHOU Miao, SUI Ming-hong, SHI Xu-han, et al. Lithium pentazolate synthesized by laser heating-compressed lithium azide and nitrogen [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020, 124(22): 11825-11830.
- [8] JIAO Fang-bao, ZHANG Chao-yang, XIE Wei-yu. High-pressure FeN_5 : Stability, phase transition, and energetic characteristic [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020, 124(37): 19953-19961.
- [9] 张文志. 五唑胍盐的制备、表征及性能研究 [D]. 鞍山: 辽宁科

- 技大学, 2020.
- ZHANG Wen-zhi. Synthesis, characterization and performance of guanidinium pentazolate[D]. Anshan: University of Science and Technology Liaoning, 2020.
- [10] YANG Chen, ZHANG Chong, ZHENG Zhan-sheng, et al. Synthesis and characterization of cyclo-pentazolate salts of NH_4^+ , NH_3OH^+ , N_2H_5^+ , $\text{C}(\text{NH}_2)_3^+$, and $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(48): 16488–16494.
- [11] ZHANG Wen-quan, WANG Kang-cai, LI Jue-cheng, et al. Stabilization of the pentazolate anion in a zeolitic architecture with $\text{Na}_{20}\text{N}_{60}$ and $\text{Na}_{24}\text{N}_{60}$ nanocages [J]. *Angewandte Chemie*, 2018, 130(10): 2622–2625.
- [12] LUO Jin, XIA Hong-lei, ZHANG Wen-quan, et al. A promising hydrogen peroxide adduct of ammonium cyclopentazolate as a green propellant component [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(25): 12334–12338.
- [13] 李珏成. 新型全氮五唑离子材料合成探索研究 [D]. 绵阳: 中国工程物理研究院, 2019.
- LI Jue-cheng. Study on the synthesis of a new type of total nitrogen pentazole ionic material[D]. Mianyang: China Academy of Engineering Physics, 2019.
- [14] 祁世宇. 2,6-二甲基-4-亚硝基苯酚的合成研究 [J]. 合成材料老化与应用, 2019, 48(3): 64–66.
- QI Shi-yu. The synthesis research of 2,6-dimethyl-4-nitrosophenol [J]. *Synthetic Materials Aging and Application*, 2019, 48(3): 64–66.
- [15] 柯中炉, 蒋军荣, 徐峰, 等. 2,6-二叔丁基-4-氨基苯酚的合成工艺研究 [J]. 应用化工, 2014, 43(10): 1835–1839.
- KE Zhong-lu, JIANG Jun-rong, XU Feng, et al. Studies on synthetic process for 2,6-ditert-butyl-4-aminophenol [J]. *Applied Chemical Industry*, 2014, 43(10): 1835–1839.
- [16] FERNANDO C R, CALDER I C, HAM K N. Studies on the mechanism of toxicity of acetaminophen. Synthesis and reactions of N-acetyl-2,6-dimethyl- and N-acetyl-3,5-dimethyl-p-benzoquinone imines [J]. *Journal of Medicinal Chemistry*, 1980, 23(11): 1153–1158.
- [17] 王蕾, 陈东, 李洪珍, 等. 八种溶剂体系中 HMX 晶体形貌的分子动力学模拟和实验研究(英文)[J]. 含能材料, 2020, 28(4): 317–329.
- WANG Lei, CHEN Dong, LI Hong-zhen, et al. Crystal morphology of β -HMX under eight solvents system using molecular dynamics simulation and experiment [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(4): 317–329.
- [18] 樊思琪, 顾晓飞, 段晓惠, 等. FOX-7 在八种不同溶剂体系下的晶体形貌预测 [J]. 含能材料, 2021, 29(11): 1132–1141.
- FAN Si-qi, GU Xiao-fei, DUAN Xiao-hui, et al. Crystal morphology prediction of FOX-7 in eight different solvent systems [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(11): 1132–1141.
- [19] 杨静, 陈明洋, 许史杰, 等. 无机盐晶体形貌调控研究进展 [J]. 无机盐工业, 2018, 50(8): 11–15.
- YANG Jing, CHEN Ming-yang, XU Shi-jie, et al. Progress on crystal shape control of inorganic salts [J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2018, 50(8): 11–15.
- [20] 李洪珍. 炸药晶体结构形态调控——研究进展及发展建议 [J]. 含能材料, 2020, 28(9): 874–888.
- LI Hong-zhen. Research progress and suggestion for the modification the explosive crystal characteristics [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(9): 874–888.
- [21] LU Tian, CHEN Fei-wei. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2012, 33(5): 580–592.
- [22] YI Wen-cai, JIANG Xin-gang, YANG Tao, et al. Crystalline structures and energetic properties of lithium pentazolate under ambient conditions [J]. *ACS Omega*, 2020, 5(38): 24946–24953.
- [23] HE Xiao-hui, ZHANG Tiantian, ZHANG Quan, et al. Iron pentazolate complex: Isoelectronic species of ferrocene but with a planer structure [J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2021, DOI:10.1002/ejic.202100588.

Synthesis and Characterization of the Pentazolate Anion Precursor of 2,6-Dimethyl-4-aminophenol Hydrochloride Crystals

WANG Peng-fei¹, SUN Zhi-ying², ZHAN Miao¹, ZHENG Jin-gang¹, SUN Cheng-guo^{1,3}

(1. School of Chemical Engineering, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China; 2. Scientific research, Liaoning Qingyang Special Chemical Co., Ltd, Liaoyang 111000, China; 3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: To improve the yield and purity of 2,6-dimethyl-4-hydroxyphenylpentazole, the preparation method of 2,6-dimethyl-4-hydroxyphenylpentazole (DMAPH) crystal, the raw material of arylpentazole, was investigated through three steps including nitration, reduction and salification from 2,6-dimethylphenol (DMP). The structure, crystal morphology and stability were characterized with infrared spectroscopy (IR), single crystal X-ray diffraction (SCXRD), scanning electron microscopy (SEM), powder X-ray diffraction (PXRD), differential scanning calorimetry (DSC) and theoretical calculation. The results reveal that the yield of 2,6-dimethyl-4-nitrosophenol is up to 90% in the presence of glacial acetic acid and sodium nitrite. The different shapes of DMAPH crystal including sheet, needle, block and plate morphology can be obtained by changing the solvent, while the temperature only affect the particle size of precipitated crystals. The (400) face is the main crystal face of DMAPH crystal from methanol, while in other solvents it is the (214) face. The DMAPH crystals exhibit good thermal stability with decomposition peak temperature ranging from 220–240 °C. In contrast to amorphous DMAPH powders, the crystalline DMAPH solids have better stability in air, and are more suitable for long-term storage.

Key words: nitrosation; 2,6-dimethyl-4-aminophenol hydrochloride; pentazolate anion precursor; crystal shape control; arylpentazole precursor

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2021245

(责编: 王艳秀)