

文章编号:1006-9941(2023)02-0114-07

五唑钠简便合成方法

张思宇¹,龙婷¹,刘天林²,黄明²,李金勇¹,杨海君¹

(1.西南科技大学材料与化学学院,四川绵阳621010;2.中国工程物理研究院化工材料研究所,四川绵阳621999)

摘要: 为了简便合成五唑钠,采用环化/C—N切断“一锅法”合成了五唑钠,并对其合成方法和条件进行了研究。采用红外、核磁、质谱或离子色谱等对氯化重氮盐**4a**、四氟硼酸重氮盐**4b**及五唑钠进行了表征分析。结果表明:采用环化/C—N切断“一锅法”可简便地合成五唑钠;以氯化重氮盐**4a**合成五唑钠的适宜反应条件为:NaHCO₃与2,6-二甲基-4-氨基苯酚(**1**)的摩尔比为0.6:1,环化温度-45℃,环化时间2h,C—N切断反应温度-35℃,C—N切断反应时间24h,*m*-CPBA与化合物**4a**的摩尔比为3:1;以四氟硼酸重氮盐**4b**合成五唑钠的适宜反应条件为:NaHCO₃与化合物**4b**的摩尔比为0.3:1,环化温度-45℃,环化时间7h,C—N切断反应温度-35℃,C—N切断反应时间24h,*m*-CPBA与化合物**4b**的摩尔比为4:1;采用乙醇提取法可简便分离得到五唑钠,纯度达98.87%(面积归一法)。

关键词: 重氮盐;一锅法;合成;表征

中图分类号:TJ55;O62

文献标志码:A

DOI:10.11943/CJEM2022042

0 引言

随着现代战争对武器装备要求的不断提升,世界各国对新型高能量密度材料(HEDMs)的研发高度重视。然而,传统CHON类含能材料的理论密度最高为2.2 g·cm⁻³,面临着能量密度不足等瓶颈问题^[1],亟需发展新一代高能量密度材料。全氮化合物具有理论能量密度高、生成焓高等特点,其储-释能机制也有别于传统的CHON类含能材料,有望突破传统CHON类含能材料所面临的能量瓶颈,成为含能材料研究前沿和热点^[2-3]。然而,除了氮气和稳定的叠氮化合物以外,合成室温稳定的全氮化合物一直是世界性难题,进展缓慢^[4]。1999年,Christe和Wilson^[5]等成功合成得到N₅正离子盐N₅⁺AsF₆⁻,其N₅正离子为线型结构。随后,Christe等^[6-8]又陆续报道了十几种N₅正离子盐。

收稿日期:2022-02-28;修回日期:2022-04-14

网络出版日期:2022-12-19

基金项目:国家自然科学基金面上项目(22075260);四川省自然科学基金面上项目(2022NSFSC0288);装备部基础科研项目(192ZW22002)
作者简介:张思宇(1997-),男,硕士研究生,主要从事含能材料合成研究。e-mail:310048563@qq.com

通信联系人:杨海君(1976-),男,教授,主要从事新型有机功能材料、新型含能材料合成及性能研究。e-mail:yanghaijun@swust.edu.cn

引用本文:张思宇,龙婷,刘天林,等.五唑钠简便合成方法[J].含能材料,2023,31(2):114-120.

ZHANG Si-yu, LONG Ting, LIU Tian-lin, et al. A Simple Synthesis Method of Sodium Pentazolate[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2023, 31(2):114-120.

这些N₅正离子盐生成焓高、能量高,但热分解温度低,合成难度大。此后,科学家相继检测到线型的N₄正离子^[9-10],以及环状的N₃化合物^[11-12]等,但它们在室温下不稳定,合成未能成功。

全氮五唑负离子(*cyclo*-N₅⁻)具有一定芳香性,结构比较稳定,在新型高能量密度材料(HEDM)方面显示出巨大潜能^[13]。2017年,我国科学家首次合成得到室温稳定的五唑负离子盐(N₅)₆(H₃O)₃(NH₄)₄Cl,实现全氮五唑负离子材料合成的里程碑式突破^[14]。此后,一系列五唑负离子金属盐或非金属盐相继被报道,例如五唑钠、五唑铵盐、五唑胍盐、五唑羟胺盐、NH₄N₅·1/2H₂O₂等^[15-19],促进了全氮五唑负离子含能材料和相关配位化学的蓬勃发展^[20-22]。五唑钠是新型五唑负离子含能材料合成的基础原料,主要以2,6-二甲基-4-氨基苯酚(**1**)为原料,通过重氮化、环化、C—N切断等反应来合成^[14-15]。文献方法需要低温过滤极不稳定的芳基五唑中间体(**2**),操作繁琐、安全性差、重复性差;需要柱层析分离纯化,存在成本高、效率低等问题,限制了五唑钠的合成工艺放大及新型五唑负离子含能材料研发。

在参考文献方法的基础上,针对中间体不稳定的问题^[14-15],本研究通过过滤较稳定的中间体氯化重氮盐**4a**和四氟硼酸重氮盐**4b**,采用环化/C—N切断“一

锅法”反应,乙醇提取法分离纯化,避免了极不稳定芳基五唑中间体的过滤、柱层析分离效率低等问题,简便地合成五唑钠,为五唑钠合成和工艺放大提供了参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:2,6-二甲基-4-氨基苯酚(自制),四氟硼酸(40%,阿拉丁试剂有限公司),叠氮化钠(分析纯,国药集团化学试剂有限公司),甘氨酸亚铁(98%,源叶生物),间氯过氧苯甲酸(75%,麦克林生化科技有限公司),36%盐酸、亚硝酸钠、碳酸氢钠、甲醇、乙醚、丙酮、四氢呋喃、乙酸乙酯、乙醇(分析纯,成都市科隆化学有限公司)。

仪器:Finnigan TSQ Quantumultra AM型质谱仪,美国Thermal公司;Avance III 600 MHz核磁共振仪,瑞士Bruker公司;Nicolet is-50傅立叶变换红外光谱仪,美国Thermal公司;IC-881型离子色谱,瑞士万通公司;5 L/80型低温恒温反应浴,巩义市予华仪器有限公司。

1.2 实验过程

1.2.1 3,5-二甲基-4-羟基氯化重氮苯(4a)的合成

将2,6-二甲基-4-氨基苯酚(1.232 g, 16.9 mmol)加入11 mL四氢呋喃中,搅拌至完全溶解。控温0~5 °C,滴加36%浓盐酸(1.48 mL, 17.8 mmol),然后滴加5 mL NaNO₂水溶液(1.23 g, 17.8 mmol)。搅拌反应30 min,过滤,得紫色固体2.63 g,粗产率89.7%。¹H NMR (Methanol-*d*₄, 600 MHz) δ: 8.30 (2H, s), 2.38 (6H, s); ¹³C NMR (Methanol-*d*₄, 600 MHz) δ: 167.14, 133.22, 129.02, 98.34, 15.41。

1.2.2 以3,5-二甲基-4-羟基氯化重氮苯(4a)合成五唑钠(3)

依次将3,5-二甲基-4-羟基氯化重氮苯(4a, 2.93 g, 16.9 mmol)、200 mL甲醇、2 mL去离子水和NaHCO₃ (0.86 g, 10.2 mmol)加入500 mL烧瓶中,搅拌均匀。冷却至-45 °C,加入固体NaN₃ (1.15 g, 17.8 mmol),搅拌反应2 h。升温至-35 °C,加入甘氨酸亚铁(6.90 g, 33.8 mmol)和*m*-CPBA (8.77 g, 50.7 mmol),反应24 h。将反应液过滤,减压旋蒸除去滤液的溶剂,在剩余物中加入乙酸乙酯,水萃取(3×20 mL)。合并水相,调节pH至3,乙酸乙酯萃取(3×50 mL),得到五唑钠水溶液。减压旋蒸除去五唑钠水溶液的溶剂,加入乙醇提取,过滤,低温旋蒸,甲醇/水重结晶,得到五唑钠

产品187 mg,产率为12.4%。ESI-MS(*m/z*, 6 eV): 70.01[M-H]⁻; IR(KBr, v/cm⁻¹): 1231。

1.2.3 3,5-二甲基-4-羟基四氟硼酸重氮苯(4b)的合成

将2,6-二甲基-4-氨基苯酚(1.500 g, 36.5 mmol)加入30 mL甲醇中,搅拌至完全溶解。冷却至-5 °C,加入40%四氟硼酸水溶液(12 mL, 190.1 mmol),滴加5 mL NaNO₂水溶液(2.64 g, 38.4 mmol),反应30 min,过滤,丙酮/乙醚重结晶,真空干燥,得黄色固体7.15 g,产率83.1%。¹H NMR (DMSO-*d*₆, 600 MHz) δ: 10.23 (1H, s), 8.19 (2H, s), 2.22 (6H, s); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 600 MHz) δ: 169.18, 132.88, 129.13, 95.42, 17.08; IR(KBr, v/cm⁻¹): 3020, 2231, 1642, 1474, 1451, 1382, 1283。

1.2.4 以3,5-二甲基-4-羟基四氟硼酸重氮苯(4b)合成五唑钠(3)

依次将3,5-二甲基-4-羟基四氟硼酸重氮苯(4b, 4.00 g, 16.9 mmol)、200 mL甲醇、2 mL去离子水和NaHCO₃ (0.43 g, 5.1 mmol)加入500 mL烧瓶中,搅拌均匀。冷却至-45 °C,加入固体NaN₃ (1.15 g, 17.8 mmol),搅拌反应7 h。升温至-35 °C,加入甘氨酸亚铁(6.90 g, 33.8 mmol)和*m*-CPBA (11.69 g, 67.6 mmol),反应24 h。将反应液过滤,减压旋蒸除去滤液的溶剂,在所得剩余物中加入乙酸乙酯,水萃取(3×20 mL)。合并水相,调节pH至3,乙酸乙酯萃取(3×50 mL),得到五唑钠水溶液。减压旋蒸除去五唑钠水溶液的溶剂,加入乙醇提取,过滤,低温旋蒸,甲醇/水重结晶,得到五唑钠产品251 mg,产率为15.7%。ESI-MS(*m/z*, 6 eV): 70.01[M-H]⁻; IR(KBr, v/cm⁻¹): 1231。

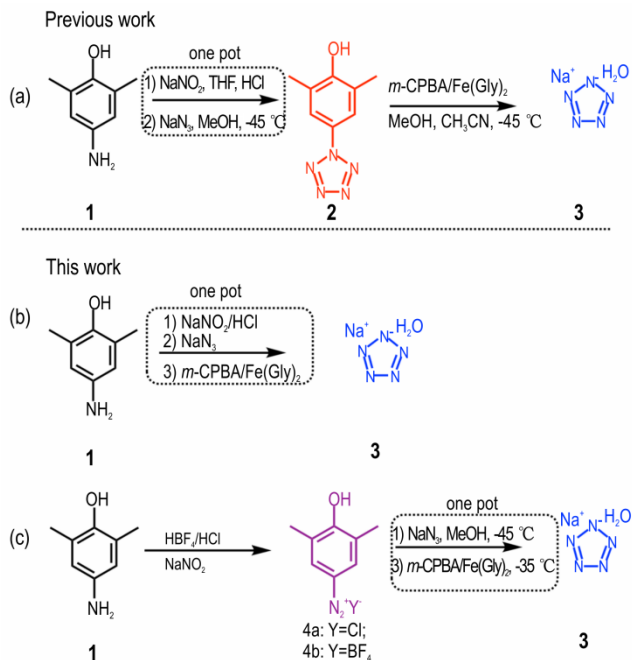
2 结果与讨论

2.1 五唑钠“一锅法”合成方法

目前,文献主要以2,6-二甲基-4-氨基苯酚(1)为原料,通过重氮化/环化“一锅法”合成芳基五唑中间体(2),经C—N切断反应来合成五唑钠(3)^[14-15](Scheme 1a)。文献方法需要低温过滤极不稳定的芳基五唑中间体(2),操作繁琐、安全风险大、重复性差;且后处理需要柱层析分离纯化,成本高、效率低,限制了五唑钠的合成工艺放大及新型五唑负离子含能材料研发。

由于重氮化反应体系中大量无机盐和水会影响后续C—N切断等反应,重氮化/环化/C—N切断“一锅

法”无法用于五唑钠合成(Scheme 1b)。事先过滤较稳定的氯化重氮盐 **4a** 或四氟硼酸重氮盐 **4b**, 通过环化/C—N 切断“一锅法”可简便合成五唑钠(Scheme 1c)。



Scheme 1 Synthesis of sodium pentazolate (**3**)

2.2 反应条件

2.2.1 氯化重氮盐 **4a** 合成五唑钠 (**3**)

(1) HCl 或 NaHCO_3 与 2,6-二甲基-4-氨基苯酚 (**1**) 的摩尔比对五唑钠产量的影响

环化体系的酸碱性对芳基五氮烯中间体的稳定性及其环化有较大影响^[23-24]。为此,在 $-45\text{ }^\circ\text{C}$,反应时间 2 h 的条件下,考察了不同 HCl 或 NaHCO_3 与 2,6-二甲基-4-氨基苯酚 (**1**) 摩尔比对五唑钠合成的影响,结果见图 1 和图 2。

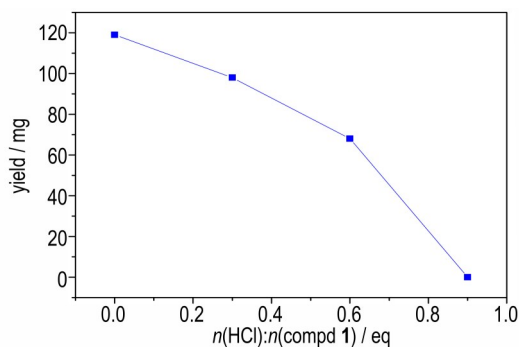


图 1 HCl 与 2,6-二甲基-4-氨基苯酚 (**1**) 的摩尔比对 $\text{Na}(\text{N}_5)(\text{H}_2\text{O})_3$ 产量的影响

Fig.1 Effects of the molar ratios of HCl to 2,6-dimethyl-4-aminophenol (**1**) on the yields of $\text{Na}(\text{N}_5)(\text{H}_2\text{O})_3$

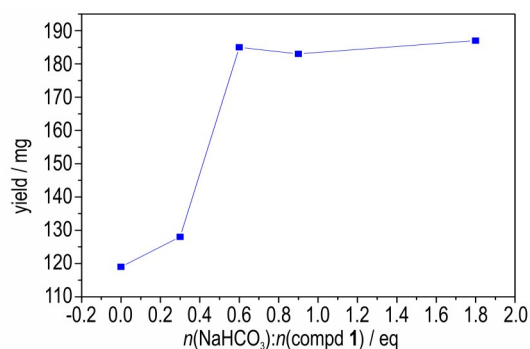


图 2 NaHCO_3 与 2,6-二甲基-4-氨基苯酚 (**1**) 的摩尔比对 $\text{Na}(\text{N}_5)(\text{H}_2\text{O})_3$ 产量的影响

Fig.2 Effects of the molar ratios of NaHCO_3 to 2,6-dimethyl-4-aminophenol (**1**) on the yields of $\text{Na}(\text{N}_5)(\text{H}_2\text{O})_3$

由图 1 可知,盐酸量越大,五唑钠产量越低。这是因为酸性越强,叠氮负离子浓度越低,进而影响芳基五氮烯的形成和环化速率等^[24]。由图 2 可知,加入一定量 NaHCO_3 有助于提高五唑钠的产量,当 NaHCO_3 与化合物 **1** 的摩尔比达 0.6 后,产量无明显变化。原因在于加入 NaHCO_3 会将酚羟基转化为酚氧负离子,从而提高芳基五氮烯中间体的稳定性,降低其环化能垒^[23]。因此, NaHCO_3 与化合物 **1** 最适宜的摩尔比为 0.6。

(2) C—N 切断反应温度对五唑钠产量的影响

由于 C—N 切断反应的 $[\text{Fe}(\text{O})(\text{Gly})_2]$ 高铁氧化物关键中间体极不稳定,只能在低温 ($<-30\text{ }^\circ\text{C}$) 下存在^[25-26],加之芳基五唑中间体 (**2**) 不稳定^[27]。为此,在反应 24 h 的条件下,考察了 $-60, -45, -35, -25, -15\text{ }^\circ\text{C}$ 等不同 C—N 切断反应温度对五唑钠合成的影响,结果见图 3。

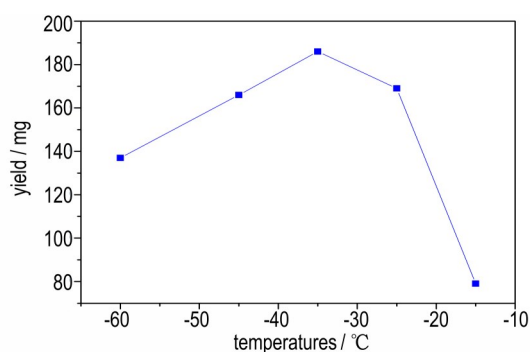


图 3 C—N 切断温度对 $\text{Na}(\text{N}_5)(\text{H}_2\text{O})_3$ 产量的影响

Fig.3 Effects of C—N cleavage temperatures on the yields of $\text{Na}(\text{N}_5)(\text{H}_2\text{O})_3$

由图 3 可知,随着反应温度增加,五唑钠产量逐渐升高,到 $-35\text{ }^\circ\text{C}$ 时达到最大值;温度继续升高,则产量逐渐降低。这是因为升高温度可提高 $[\text{Fe}(\text{O})(\text{Gly})_2]$ 高铁氧化物的生成速率和反应活性;而温度过高则会

加速 $[\text{Fe}(\text{O})(\text{Gly})_2]$ 高铁氧化物和芳基五唑中间体(2)的分解,降低C—N切断选择性降低。因此,适宜的C—N键切断温度为 $-35\text{ }^\circ\text{C}$ 。

(3) *m*-CPBA用量对五唑钠合成的影响

m-CPBA用量会影响 $[\text{Fe}(\text{O})(\text{Gly})_2]$ 高铁氧化物关键中间体的生成速率和浓度^[25]。为此,在 $-35\text{ }^\circ\text{C}$,反应时间24 h的条件下,考察了*m*-CPBA用量对五唑钠合成的影响,结果如图4所示。由图4可知,*m*-CPBA与化合物1的摩尔比越大,产量越高;当摩尔比达3后,产量没有明显提高。因此确定适宜的摩尔比为3。

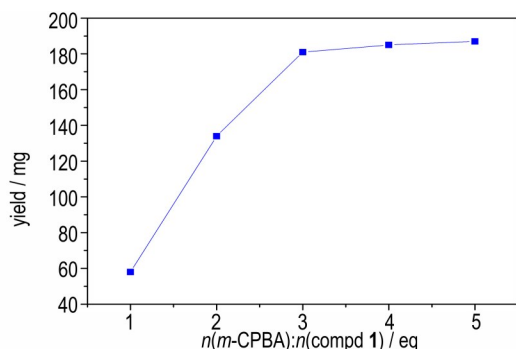


图4 *m*-CPBA用量对 $\text{Na}(\text{N}_5)(\text{H}_2\text{O})_3$ 产量的影响

Fig.4 Effects of *m*-CPBA dosages on the yields of $\text{Na}(\text{N}_5)(\text{H}_2\text{O})_3$

2.2.2 四氟硼酸重氮盐4b合成五唑钠(3)

与氯化重氮盐4a相比,四氟硼酸重氮盐4b更稳定,也更易于制备与分离纯化^[28-29]。在氯化重氮盐4a合成五唑钠研究基础之上,进一步开展了四氟硼酸重氮盐4b合成五唑钠的研究。

(1) HCl或 NaHCO_3 与四氟硼酸重氮盐4b的摩尔比对五唑钠产量的影响

与氯化重氮盐4a类似,由四氟硼酸重氮盐4b合成芳基五唑(2)时,反应体系的酸碱性的影响也较大。为此,以四氟硼酸重氮盐4b为原料,在 $-45\text{ }^\circ\text{C}$,反应时间7 h的条件下,考察了HCl或 NaHCO_3 与四氟硼酸重氮盐4b的摩尔比对五唑钠合成的影响,结果如图5和图6所示。由图5可知,HCl量越大,五唑钠产量越低。由图6所示加入一定量 NaHCO_3 有助于提高五唑钠的产量,当 NaHCO_3 与化合物4b的摩尔比达0.3后,产量无明显变化。因此, NaHCO_3 与化合物4b的最佳摩尔比为0.3。

(2) 环化反应时间对五唑钠合成的影响

四氟硼酸重氮盐4b与氯化重氮盐4a的反应活性可能不同。为此,在 $-45\text{ }^\circ\text{C}$, NaHCO_3 与化合物4b的摩尔比为0.3的条件下,考察了环化反应时间对五唑钠合成的影响,结果如图7所示。由图7可知,随着环

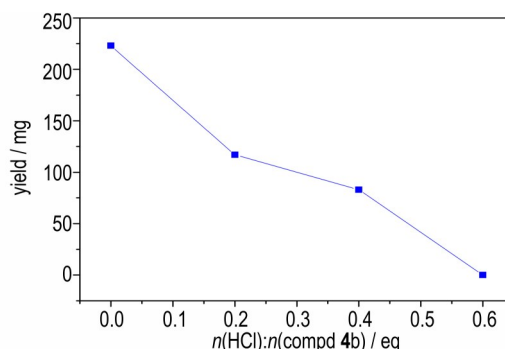


图5 HCl与化合物4b的摩尔比对 $\text{Na}(\text{N}_5)(\text{H}_2\text{O})_3$ 产量的影响

Fig.5 Effects of the molar ratios of HCl to compound 4b on the yields of $\text{Na}(\text{N}_5)(\text{H}_2\text{O})_3$

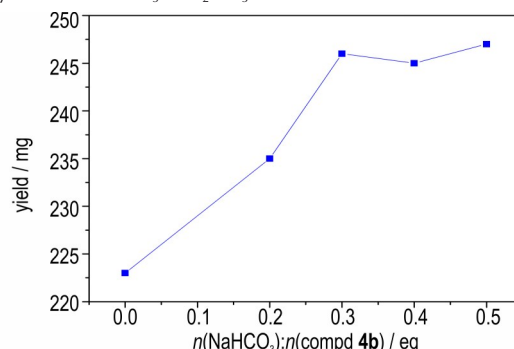


图6 NaHCO_3 与化合物4b的摩尔比对 $\text{Na}(\text{N}_5)(\text{H}_2\text{O})_3$ 产量的影响

Fig.6 Effects of the molar ratios of NaHCO_3 to compound 4b on the yields of $\text{Na}(\text{N}_5)(\text{H}_2\text{O})_3$

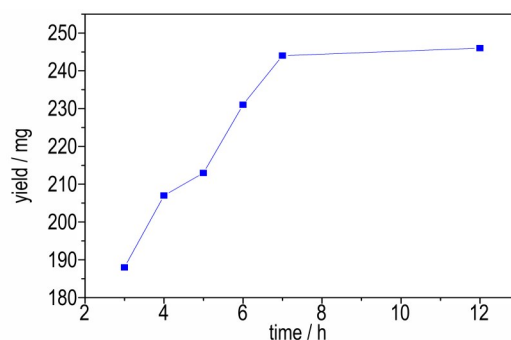


图7 环化反应时间对 $\text{Na}(\text{N}_5)(\text{H}_2\text{O})_3$ 产量的影响

Fig.7 Effects of cyclization reaction time on the yields of $\text{Na}(\text{N}_5)(\text{H}_2\text{O})_3$

化反应时间加长,五唑钠产量逐渐增加;当环化反应时间达7 h后,五唑钠产量没有明显提高。因此,适宜的环化反应时间为7 h。

(3) C—N切断反应温度对五唑钠合成的影响

与氯化重氮盐4a类似,以四氟硼酸重氮盐4b为原料时,C—N键切断温度对五唑钠的产量影响较大。为此,在反应时间24 h的条件下,考察了 $-60, -45, -35, -25, -15\text{ }^\circ\text{C}$ 等不同反应温度对五唑钠合成的影响,结

果如图8所示。由图8可知,随着反应温度增加,五唑钠产量逐渐升高,到 $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时达到最大值;温度继续升高,则产量逐渐降低。因此,适宜的C—N键切断温度为 $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

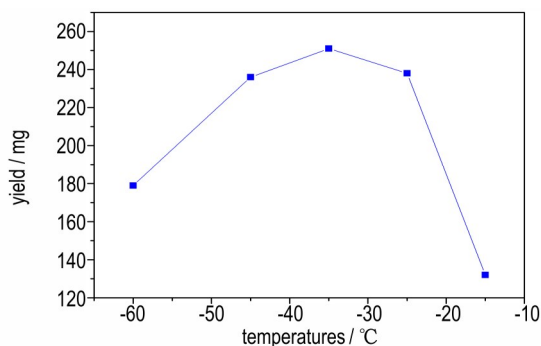


图8 C—N切断反应温度对 $\text{Na}(\text{N}_5)(\text{H}_2\text{O})_3$ 产量的影响

Fig.8 Effects of C—N cleavage temperatures on the yields of $\text{Na}(\text{N}_5)(\text{H}_2\text{O})_3$

(4) *m*-CPBA用量对五唑钠合成的影响

与氯化重氮盐**4a**类似,在 $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$,反应时间24 h的条件下,考察了*m*-CPBA加料量对五唑钠合成的影响,结果如图9所示。由图9可知,*m*-CPBA与化合物**4b**的摩尔比越大,产量越高;当摩尔比达4后,产量没有明显提高。因此确定适宜的摩尔比为4。

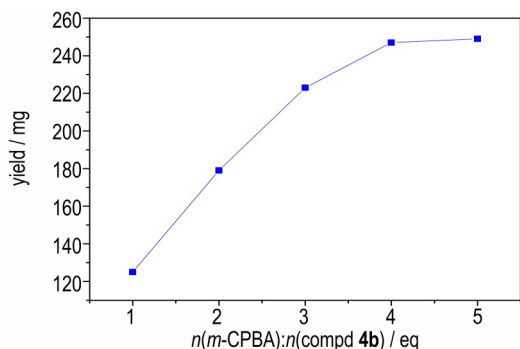


图9 *m*-CPBA用量对 $\text{Na}(\text{N}_5)(\text{H}_2\text{O})_3$ 产量的影响

Fig.9 Effects of *m*-CPBA dosages on the yields of $\text{Na}(\text{N}_5)(\text{H}_2\text{O})_3$

2.2.3 五唑钠分离纯化及表征

反应完成后,后处理得到五唑钠水溶液,调节其pH值为3,乙酸乙酯萃取除去有机酸盐^[30],低温旋蒸得到五唑钠粗品。五唑钠粗品中硝酸钠、氯化钠等无机盐杂质^[30]难溶于醇,因而有望通过醇提法将五唑钠分离出来。采用甲醇、乙醇、异丙醇和叔丁醇等低沸点的醇进行提取,经过滤,旋蒸,分别得到固体s1-s4。固体s1-s4的离子色谱如图10所示。由图10可以看出,除 $t=36.0\text{ min}$ 处的 N_5^- 峰外,还存在很强的 Cl^- ($t=8.3\text{ min}$)、 NO_3^- ($t=14.6\text{ min}$)等离子峰,表明固体s1-s4中还存在大量氯化钠、硝酸钠等无机盐杂质。固体s1-s4经甲

醇/水重结晶后的质量如表1所示。由表1可以看出,采用甲醇和乙醇提取时,五唑钠产量较高;采用乙醇提取时,重结晶前后的质量差较小,杂质含量少,处理简单。因此,根据产量和后处理简易程度选用乙醇提取五唑钠。

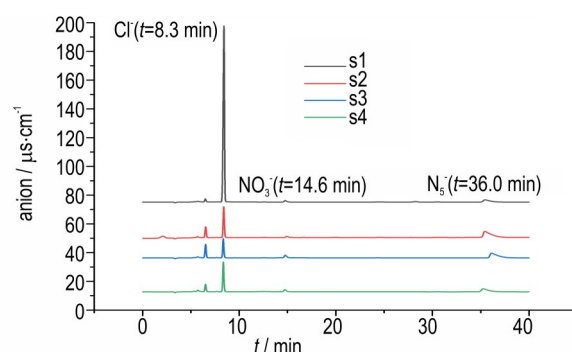


图10 固体s1-s4的离子色谱图谱

Fig.10 The ion chromatograms of solids s1-s4

表1 不同醇对 $\text{Na}(\text{N}_5)(\text{H}_2\text{O})_3$ 产量的影响

Table 1 Effects of different alcohols on the yields of $\text{Na}(\text{N}_5)(\text{H}_2\text{O})_3$

alcohol	solid	m_1/mg	m_2/mg
methanol	s1	1421	177
ethanol	s2	603	176
isopropyl alcohol	s3	311	119
<i>tert</i> -Butanol	s4	45	24

Note: m_1 is the mass of solids s1-s4; m_2 is the mass of s1-s4 after recrystallization.

以氯化重氮盐**4a**或四氟硼酸重氮盐**4b**为原料,采用环化/C—N切断“一锅法”反应,经调酸除去有机酸盐杂质,通过醇提法,分别得到五唑钠s5和s6。采用KBr压片,得到s5和s6的IR图谱,如图11所示。由图11可以看出,s5和s6的IR图谱均在 1231 cm^{-1} 处出现明显的五唑负离子特征峰,与文献一致^[15]。s5和s6的离子色谱如图12所示。通过面积归一法计算,由图12可得,五唑钠s1和s2的纯度分别为91.2%和98.87%;除 $t=36.0\text{ min}$ 处的 N_5^- 峰外,还有 Cl^- ($t=8.3\text{ min}$)、 NO_3^- ($t=14.6\text{ min}$)等离子峰,表明五唑钠s5和s6中还存在少量氯化钠、硝酸钠等无机盐杂质。可见,采用乙醇提取法可以简便地分离得到较纯的五唑钠产品。

3 结论

(1) 采用环化/C—N切断“一锅法”,简便地实现了五唑钠的合成。该方法避免了不稳定芳基五唑过滤等问题,具有操作简便、安全风险较低、重复性好等优

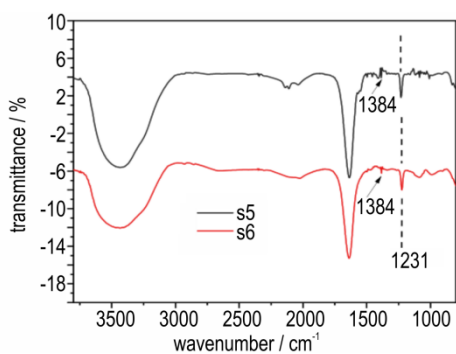


图 11 五唑钠 s5 和 s6 的 IR 图谱

Fig. 11 The IR spectra of sodium pentazolate s5 and s6

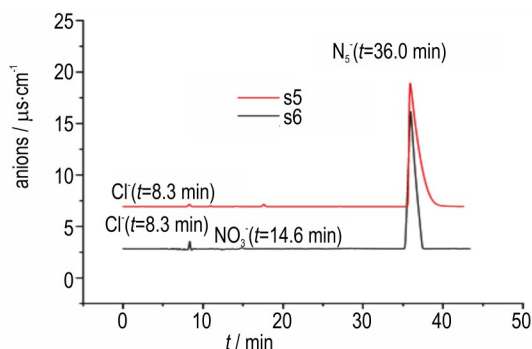


图 12 五唑钠 s5 和 s6 的离子色谱图谱

Fig. 12 The ion chromatograms of sodium pentazolate s5 and s6

点,为五唑钠合成工艺放大提供了参考。

(2) 条件优化研究发现,以氯化重氮盐 **4a** 合成五唑钠的适宜反应条件为:NaHCO₃与2,6-二甲基-4-氨基苯酚摩尔比为0.6:1,环化温度-45℃,环化时间2 h,C—N切断反应温度-35℃,C—N切断反应时间24 h,m-CPBA与2,6-二甲基-4-氨基苯酚摩尔比为3:1;以四氟硼酸重氮盐 **4b** 合成五唑钠的适宜反应条件为:NaHCO₃与四氟硼酸重氮盐摩尔比为0.3:1,环化温度-45℃,环化时间7 h,C—N切断反应温度-35℃,C—N切断反应时间24 h,m-CPBA与四氟硼酸重氮盐摩尔比为4:1。

(3) 后处理中,调节五唑钠水溶液pH至3,乙酸乙酯萃取,可以有效除去五唑钠水溶液中的有机酸盐杂质,进一步采用乙醇提取法即可简单而高效地分离得到五唑钠,避免了柱层析分离纯化成本高、效率低等问题。

致谢:感谢中国工程物理研究院化工材料研究所项目(20zh0109)支持。

参考文献:

[1] 许诚,毕福强,葛忠学,等.全氮阴离子N₅⁻的研究进展[J].化工进展,2012,31(9):2019-2023.

XU Cheng, BI Fu-qiang, GE Zhong-xue, et al. Research progress of polynitrogen anion N₅⁻[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2012, 31(9): 2019-2023.

[2] 徐冰韬,王鹏程,王乾,等.甲醇溶液中五氮唑负离子的制备与表征[J].含能材料,2017,25(3):215-220.

XU Bing-tao, WANG Peng-cheng, WANG Qian, et al. Synthesis and characterization of pentazole anion in methanol[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(3): 215-220.

[3] 李珏成,靳云鹤,邓沐聪,等.全氮五唑化合物研究进展[J].含能材料,2018,26(11):991-998.

LI Yu-cheng, JIN Yun-he, DENG Mu-cong, et al. Recent advances in full-nitrogen pentazole compounds[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(11): 991-998.

[4] WANG P, XU Y, et al. Recent advances in the syntheses and properties of polynitrogen pentazolate anion *cyclo-N₅⁻* and its derivatives [J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47(20): 7522-7538.

[5] CHRISTE K O, WILSON W W, SHEEHY J A, et al. N₅⁺: A novel homoleptic polynitrogen ion as a high energy density material[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 1999, 38(13): 2004-2009.

[6] ASHWANI V, WILSON W W, et al. Polynitrogen chemistry: synthesis, characterization, and crystal structure of surprisingly [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2001, 123(40): 6308-6313.

[7] WILSON W W, et al. Polynitrogen chemistry: preparation and characterization of (N₅)₂SnF₆, N₅SnF₅, and N₅B(CF₃)₄ [J]. *Chemistry—A European Journal*, 2003, 9(12): 2839-2844.

[8] RALF H, STEFAN S, et al. High-energy-density materials: Synthesis and characterization of N₅⁺[P(N₃)₆]⁻, N₅⁺[B(N₃)₄]⁻, N₅⁺[HF₂]⁻·nHF, N₅⁺[BF₄]⁻, N₅⁺[PF₆]⁻, and N₅⁺[SO₃F]⁻ [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43(37): 5027-5032.

[9] BECKE A D. Density-functional thermochemistry. III. the role of exact exchange[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1993, 98(7): 5648-5652.

[10] CURTIUS T, RADENHAUSEN R. 7. zur kenntniss der stickstoffwasserstoffsäure[J]. *Journal Fur Praktische Chemie*, 1891, 43(1): 207-208.

[11] LARSON C, JI Y, SAMARTZIS P C, et al. Observation of photochemical C—N bond cleavage in CH₃N₃: a new photochemical route to cyclic N₃ [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2008, 112(6): 1105-1111.

[12] QUINTO-HERNANDEZ A, LEE Y Y, HUANG T P, et al. Dissociative photoionization of ClN₃ using high-resolution synchrotron radiation: the N—Cl bond energy in ClN₃ [J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2007, 265(2-3): 261-266.

[13] 李玉川,庞思平.全氮型超高能含能材料研究进展[J].火炸药学报,2012,35(1):1-8.

LI Yu-Chuan, PANG Si-ping. Progress of all-nitrogen ultrahigh-energetic materials[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2012, 35(1): 1-8.

[14] ZHANG C, SUN C, HU B, et al. Synthesis and characterization of the pentazolate anion *cyclo-N₅⁻* in (N₅)₆(H₃O)₃(NH₄)₄Cl [J]. *Science*, 2017, 355(6323): 374-376.

[15] ZHANG Q, ZHANG W, WANG K, 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.
- [16] YANG C, ZHANG C, ZHENG Z, 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.
- [17] XU Y, TIAN L, LI D, et al. A series of energetic *cyclo*-pentazolate salts: rapid synthesis, characterization and promising performance [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(20): 12468–12479.
- [18] TIAN L, XU Y, LIN Q, et al. Syntheses of energetic *cyclo*-pentazolate salts [J]. *Chemistry—An Asian Journal*, 2019, 14(16): 2877–2882.
- [19] LUO J, XIA H, ZHANG W, 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.
- [20] LIN Q, WANG P, XU Y, et al. Pentazolate anion *cyclo*- N_5^- : Development of a new energetic material [J]. *Engineering*, 2020, 6(9): 964–966.
- [21] YAO Y, LIN Q, ZHOU X, et al. Recent research on the synthesis pentazolate anion *cyclo*- N_5^- [J]. *FirePhysChem*, 2021, 1(1): 33–45.
- [22] XIA H, ZHANG W, CAO Y, et al. Recent advances in synthesis and crystal structures of metal pentazolate salts [J]. *CrystrEngComm*, 2021, 23, 5551–5559.
- [23] REN G, LIU R, ZHOU P W, et al. Theoretical perspective on the reaction mechanism from arylpentazenes to arylpentazoles: New insights into the enhancement of *cyclo*- N_5 -production [J]. *Chemical Communications*, 2019, 55: 2628–2631.
- [24] EK S, RRRHN S, WAHISTRM L Y, et al. Synthesis and characterization of eight arylpentazoles [J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 2013, 50(2): 261–267.
- [25] SHANG F, LIU R, LIU J, et al. Unraveling the mechanism of *cyclo*- N_5^- production through selective C—N bond cleavage of arylpentazole with ferrous bisglycinate and *m*-chloroperbenzoic acid: A theoretical perspective [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020, 11(3): 1030–1037.
- [26] MA J, WU X, ZHAO X, et al. Methane activation by $\text{V}_3\text{PO}_{10}^{\cdot+}$ and $\text{V}_4\text{O}_{10}^{\cdot+}$ clusters: a comparative study [J]. *Physical Chemistry Chemistry Physics*, 2010, 12(38): 12223–12228.
- [27] ZHANG C, CHONG C, HU B, et al. Investigation on the stability of multisubstituted arylpentazoles and the influence on the generation of pentazolate anion [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2016, 34(1): 103–111.
- [28] PATAI, Saul. [The Chemistry of Functional Groups] [M], The Chemistry of Amino, Nitroso, Nitro and Related Groups II Diazotization of Amines and Dediazonation of Diazonium Ions. 1996: 627–663.
- [29] BONIN H, FOUQUET E, Felpin F X. Aryl diazonium versus iodonium salts: preparation, applications and mechanisms for the suzuki-miyaura cross-coupling reaction [J]. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2011, 353(17): 3063–3084.
- [30] 龙婷, 张思宇, 刘天林, 等. 五唑金属盐分离纯化方法 [J]. 含能材料, 2022, 30(9): 966–970.
- LONG Ting, ZHANG Si-yu, LIU Tian-lin, et al. Separation and purification of metal pentazoles [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(9): 966–970.

A Simple Synthesis Method of Sodium Pentazolate

ZHANG Si-yu¹, LONG Ting¹, LIU Tian-lin², HUANG Ming², LI Jin-yong¹, YANG Hai-jun¹

(1. School of Materials and Chemistry, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621999, China)

Abstract: In order to easily synthesize sodium pentazolate, the synthesis method and conditions of sodium pentazolate were studied. Diazoniums **4a–b** and sodium pentazolate were characterized by infrared (IR), nuclear magnetic resonance (NMR), mass spectrometry (ESI-MS), or ion chromatography (IC). Results show that sodium pentazolate can be easily synthesized via the cyclization/C—N cleavage one-pot method; the appropriate reaction conditions for the synthesis of sodium pentazoles from diazonium chloride **4a** are as follows: the molar ratio of NaHCO_3 to 2,6-dimethyl-4-aminophenol is 0.6, the cyclization temperature is $-45\text{ }^\circ\text{C}$, the cyclization time is 2 h, the C—N cleavage temperature is $-35\text{ }^\circ\text{C}$, the C—N cleavage reaction time is 24 h, and the molar ratio of *m*-CPBA to 2,6-dimethyl-4-aminophenol is 3:1; the suitable reaction conditions for synthesizing sodium pentazolate from diazonium tetrafluoroborate **4b** are as follows: the molar ratio of NaHCO_3 to diazonium tetrafluoroborate is 0.3, the cyclization temperature is $-45\text{ }^\circ\text{C}$, the cyclization time is 7 h, the C—N cleavage temperature is $-35\text{ }^\circ\text{C}$, the C—N cleavage reaction time is 24 h, and the molar ratio of *m*-CPBA to diazonium tetrafluoroborate is 4:1; sodium pentazolate can be easily isolated by ethanol extraction, of which the purity is up to 98.87% (area normalization).

Key words: diazonium salt; one pot method; synthesis; characterization

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2022042

Grant support: National Natural Science Foundation of China (No. 22075260); Natural Science Foundation of Sichuan Province (No. 2022NSFSC0288); Equipment Department Scientific Research (No. 192ZW22002)

(责编: 王馨逸)