

文章编号:1006-9941(2022)09-0966-05

五唑金属盐分离纯化方法

龙婷¹,张思宇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:为解决五唑金属盐合成中分离纯化困难等问题,以芳基五唑C—N切断反应后处理所得五唑钠水溶液为研究对象,采用沉淀法对五唑金属盐进行了分离纯化研究。结果表明,五唑钠水溶液中含有大量有机酸盐,以及硝酸钠、氯化钠等无机盐杂质。与 N_5^- 负离子相比,有机酸根更易与金属离子形成沉淀,从而影响五唑金属盐析出。将五唑钠水溶液调节为酸性,萃取除去有机酸盐后加入氯化钴,成功沉淀得到五唑钴金属盐。研究发现,pH值越低,有机酸盐的去除效率越高,五唑钴纯度越好。确定了五唑钴的适宜分离纯化条件:pH值为3,氯化钴与原料4-氨基-2,6-二甲基苯酚(1)的摩尔比为0.26:1。离子色谱表明,所得五唑钴经简单重结晶后纯度高达97.9%。在此基础上,研究了沉淀法对其它五唑金属盐的适用性。结果表明,沉淀法亦适用于五唑铁、五唑亚铁和五唑铜等金属盐的分离纯化。

关键词:含能材料;五唑金属盐;合成;沉淀法;工艺;分析表征

中图分类号:TJ55;O62

文献标志码:A

DOI:10.11943/CJEM2022041

0 引言

含能材料是武器装备实现“远程打击”和“高效毁伤”的关键材料之一。随着现代战争对武器装备要求的不断提高,武器系统对作为能量载体的含能材料要求越来越高^[1]。随着含能材料学科发展的不断深入,传统CHON类含能材料的发展面临能量密度不足等瓶颈问题^[2]。含N—N单键或N=N双键的全氮化合物具有能量密度高、生成焓高、爆轰产物清洁无污染等优点^[3],已成为含能材料研究前沿和热点之一。然而除了氮气和稳定的全氮 N_3^- 以外,室温稳定的全氮材料合成一直以来是世界性难题,进展十分缓慢,严重限制了全氮含能材料的研发与应用。

1999年,Christe和Wilson^[4]等成功合成得到一种白色固体状的 N_5^+ 离子盐 $N_5^+AsF_6^-$,其 N_5^+ 离子为线状结构。研究发现, N_5^+ 离子盐具有生成焓高和能量高等

特点,但其热分解温度低,合成条件十分苛刻。此后,科学家相继检测到线型的 N_4 化合物同分异构体 $N_4^{+[5-6]}$,以及环状的 N_3 化合物^[7-8]等,但均无法实现它们的室温稳定和合成。理论计算表明, N_5^- 离子表现出一定的芳香性,结构比较稳定。2017年,我国科学家先后在《Science》^[9]和《Nature》^[10]报道了室温稳定的五唑盐,实现 N_5^- 离子材料合成的里程碑式突破。此后,一系列五唑金属盐或非金属盐相继被报道,例如 $Co(N_5)_2(H_2O)_4 \cdot 4H_2O$ ^[11]、五唑铵盐、五唑羟胺盐^[12-13]、 $NH_4N_5 \cdot \frac{1}{2}H_2O_2$ ^[14]等,促进了五唑含能材料和相关配位化学的蓬勃发展^[15-18]。

目前, N_5^- 离子含能材料的研究才刚刚拉开帷幕,有待深入。五唑金属盐是新型 N_5^- 离子含能材料合成和性能等研究的基础原料。然而,五唑金属盐的合成往往需要用柱层析分离纯化^[9-10,18-19],成本高,效率低,工艺放大困难,限制了新型 N_5^- 离子含能材料的合成和性能等研究。

为此,本研究以芳基五唑C—N切断反应后处理所得五唑钠水溶液为研究对象,除去有机酸盐杂质后,加入氯化钴、氯化铁、氯化亚铁或氯化铜等金属盐,通过沉淀法简便地分离得到五唑钴、五唑铁、五唑亚铁或五唑铜等五唑金属盐。该方法避免了柱层析分离,简便而高

收稿日期:2022-02-28;修回日期:2022-04-30

网络出版日期:2022-05-23

基金项目:国家自然科学基金资助(22075260)

作者简介:龙婷(1995-),女,硕士,主要从事含能材料的合成研究。e-mail:1462031856@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、新型含能材料的合成及性能研究。e-mail:65818933@qq.com

引用本文: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 Pentazolates[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2022, 30(9):966-970.

效,为相关五唑金属盐的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:4-氨基-2,6-二甲基苯酚(自制),盐酸(36%)、亚硝酸钠、甲醇、石油醚、乙腈、四氢呋喃、乙酸乙酯、乙醇(分析纯,成都市科隆化学品有限公司),叠氮化钠(分析纯,上海泰坦科技股份有限公司),间氯过氧苯甲酸(75%,武汉拉那白医药化工有限公司),甘氨酸亚铁(98%,源叶生物科技有限公司)。

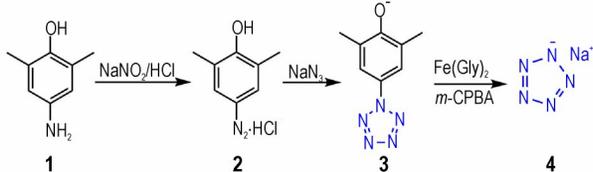
仪器:5 L/80型低温恒温反应浴,巩义市予华仪器有限责任公司;SPECTRUM ONE AUTOIMA 傅里叶变换红外光谱仪,美国PE公司;IC-881型离子色谱,瑞士万通公司。

1.2 实验过程

注意:五唑金属盐等五唑化合物均是较敏感的含能材料,具有爆炸风险。实验中应规范操作,加强安全防控。

1.2.1 五唑钠合成反应

参考文献[20]合成五唑钠(Scheme 1)。在500 mL烧瓶中加入4-氨基-2,6-二甲基苯酚(8.6 g,62.8 mmol)和四氢呋喃,低温冷却至 -5°C ,滴加浓盐酸(12.6 mL,36%)。将亚硝酸钠(4.6 g,66.6 mmol)溶于水(8.6 mL)中,在 $0\sim 5^{\circ}\text{C}$ 下缓慢滴加所得亚硝酸钠水溶液,滴加完毕后搅拌反应30 min。加入冷却的甲醇和石油醚混合溶剂,降温至 -45°C 。将叠氮化钠(5.2 g,80.0 mmol)溶于水(13.0 mL)中,在 -45°C 下滴加所得叠氮化钠水溶液,滴加完毕后搅拌反应2 h。然后低温过滤,小心地将所得芳基五唑中间体转移至500 mL烧瓶中,加入冷却的甲醇和乙腈混合溶剂。在 -45°C 下加入甘氨酸亚铁固体(14.8 g,72.4 mmol),搅拌15 min后加入间氯过氧苯甲酸(33.2 g,192.0 mmol),反应24 h,得到五唑钠合成反应液。



Scheme 1 Synthesis of sodium pentazolate

将五唑钠合成反应液过滤,滤饼用甲醇洗涤,合并滤液,低温减压旋蒸除去溶剂,在所得剩余物中加入乙酸乙酯(500 mL),水萃取(3×40 mL),合并水相,低温减压旋蒸浓缩至30 mL左右,得到五唑钠水溶液。

1.2.2 五唑金属盐的分离纯化

将五唑钠水溶液均分为5份,用盐酸调节pH值为3,乙酸乙酯萃取(3×20 mL),在水相中分别加入氯化钴(3.27 mmol)、氯化铁(2.18 mmol)、氯化亚铁(3.27 mmol)、氯化铜(3.27 mmol)或氯化锌(3.27 mmol)。搅拌15 min,过滤,少量冰水洗涤,真空干燥,分别得到五唑钴(333.1 mg)、五唑铁(387.2 mg)、五唑亚铁(293.4 mg)、五唑铜(216.6 mg)或五唑锌(88.2 mg)。

2 结果与讨论

2.1 五唑钠水溶液成分分析

参考文献[20]的方法,以4-氨基-2,6-二甲基苯酚(1)为原料,通过重氮化、环化、C—N切断等反应合成五唑钠(Scheme 1)。反应完毕后,后处理得到五唑钠水溶液。将五唑钠水溶液低温旋干,得到黑红色固体S1。采用KBr压片,表征得到固体S1的IR图谱(图1)。图1中,除了 1232 cm^{-1} 处明显的 N_5^- 离子特征峰以外,还有C—H伸缩振动峰($2800\sim 3100\text{ cm}^{-1}$)、苯环骨架振动峰($1650\sim 1450\text{ cm}^{-1}$)、羧酸盐特征吸收峰(1560 cm^{-1} 和 1399 cm^{-1})、苯环间位取代特征峰(762 cm^{-1} 和 732 cm^{-1})等,表明固体S1中还存在大量间氯苯甲酸钠等有机酸盐。固体S1离子色谱图中,除 $t=36.0\text{ min}$ 处的 N_5^- 离子峰外,还有 NO_3^- ($t=6.5\text{ min}$)、 Cl^- ($t=8.4\text{ min}$)等离子峰,说明固体S1中还存硝酸钠、氯化钠等无机盐杂质(图2)。红外和离子色谱数据表明,所得五唑钠水溶液中含有大量有机酸盐及硝酸钠、氯化钠等无机盐杂质。

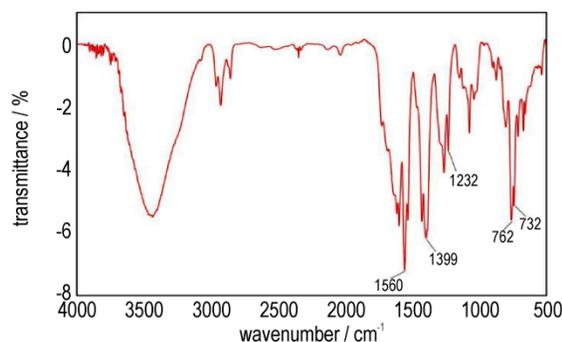


图1 固体S1的IR图谱

Fig.1 IR spectra of precipitation S1

2.2 五唑金属盐分离纯化方法

参考文献[11]合成得到五唑钴,发现其难溶于水。因此,在五唑钠水溶液中加入适量氯化钴,可望通过沉淀法分离得到五唑钴。在后处理得到的五唑钠水溶液中加入氯化钴,确实沉淀析出红棕色固体S2。采用KBr压片,得到沉淀物S2的IR图谱(图3)。图3中,存在明显的有

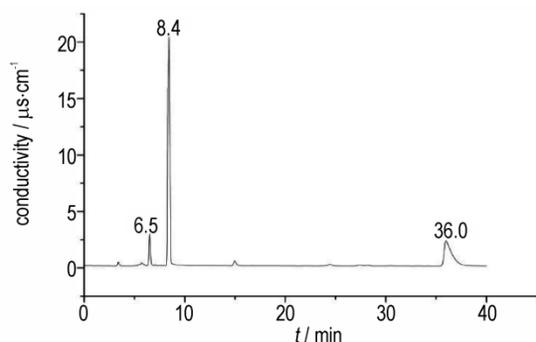


图2 固体S1的离子色谱图谱

Fig.2 Ion chromatography of precipitation S1

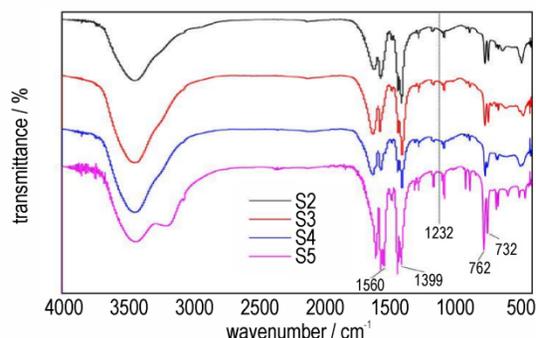


图3 S2~S5的IR图谱

Fig.3 IR spectra of precipitations S2-S5

机酸盐特征吸收峰,而 1232 cm^{-1} 附近并没有 N_5^- 离子特征吸收峰。由此可见,五唑钠水溶液中的有机酸根更易与 Co^{2+} 结合而沉淀析出。采用同样的思路,加入氯化铁、氯化铜或氯化锌等进行沉淀,仍然只得到对应的有机金属盐沉淀S3~S5,并未得到所需的五唑金属盐(图3)。

由于有机酸根会影响五唑金属盐的沉淀析出,拟调节pH为酸性,将有机酸盐转化为有机酸后经有机溶剂萃取去除,以消除有机酸盐对沉淀分离方法的影响。实验中,将五唑钠水溶液均分为5份,分别调节pH值为2,3,4,5和6,乙酸乙酯萃取除去有机物,加入氯化钴进行沉淀,分别沉淀得到固体S6~S10(表2)。采用KBr压片,得到固体S6~S10的IR谱图(图4)。图4中,随着pH值的降低,有机酸盐特征峰($1650\sim 1450$ 、 1560 、 1399 、 762 、 732 cm^{-1} 等)逐渐减弱,表明较低的pH值有利于有机酸盐去除。将沉淀物S6~S10重结晶(乙醇/水)后发现,随着pH值的降低,重结晶所得五唑钴的量先升高后降低,重结晶前后质量差则逐渐减少(表2)。由此可见,沉淀物的纯度随pH值的降低而增加,较高pH值下沉淀物量虽较大,但有机酸盐杂质也相应较多。当pH值低于4后,重结晶前后质量差已很小,所得固体S6和S7的纯度较高。综合评估后确定适宜的pH值为3,在该pH值下有机酸盐去除率较好,

表2 不同pH值对五唑钴制备的影响

Table 2 Influence of pH values on the preparation of cobalt pentazolate

pH	precipitations	$m_1^{1)}/\text{mg}$	$m_2^{2)}/\text{mg}$
2	S6	320.8	318.6
3	S7	331.2	328.9
4	S8	335.7	315.1
5	S9	360.5	301.4
6	S10	394.9	297.7

Note: 1) m_1 is the mass of precipitations S6-S10; 2) m_2 is the mass of S6-S10 after recrystallization.

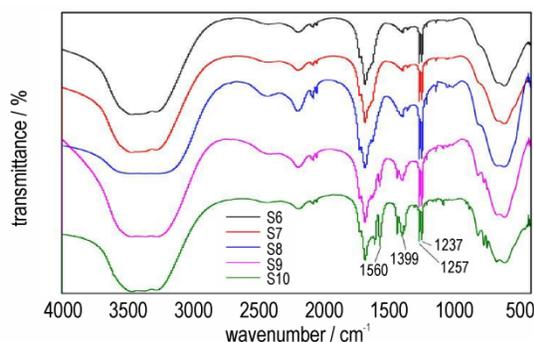


图4 S6~S10的IR图谱

Fig.4 IR spectra of precipitations S6-S10

五唑钴得率最大。

在pH值为3的条件下,氯化钴与原料摩尔比为0.14,0.18,0.22,0.26或0.30时,分别沉淀得到固体S11~S15。结果表明,随着氯化钴与原料摩尔比增大,沉淀量先增加后降低;当摩尔比为0.26时,沉淀量最大,达到333.1 mg(表3);当摩尔比超过0.26时,沉淀量反而减少,推测过多的氯化钴会与五唑钴形成复合盐而溶于水,导致沉淀减少。采用KBr压片,得到固体S11~S15的IR谱图(图5)。重结晶(乙醇/水)后,发现重结晶前后质量差很少,表明固体S11~S15的纯度均较好。当氯化钴与原料摩尔比为0.26时,离子色谱测试重结晶后五唑钴的纯度高达97.9%(面积归一法)(图6)。

表3 不同量的氯化钴对五唑钴制备的影响

Table 3 Influence of CoCl_2 dosages on the preparation of cobalt pentazolate

$n/n(1)^{1)}$	precipitations	$m_1^{2)}/\text{mg}$	$m_2^{3)}/\text{mg}$
0.14	S11	328.6	326.3
0.18	S12	329.3	327.0
0.22	S13	331.2	328.9
0.26	S14	333.1	330.8
0.30	S15	225.2	223.6

Note: 1) $n/n(1)$ is the molar ratio of CoCl_2 to compound 1; 2) m_1 is the mass of precipitations S11-S15; 3) m_2 is the mass of S11-S15 after recrystallization.

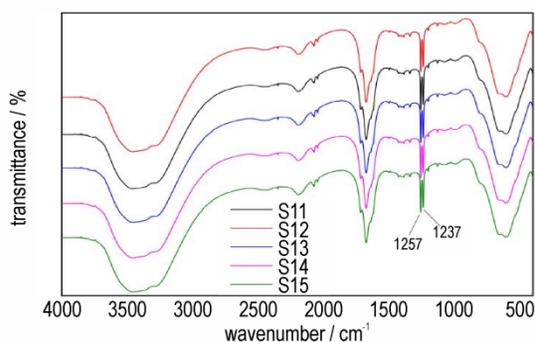


图5 S11~S15的IR图谱

Fig.5 IR spectra of precipitations S11-S15

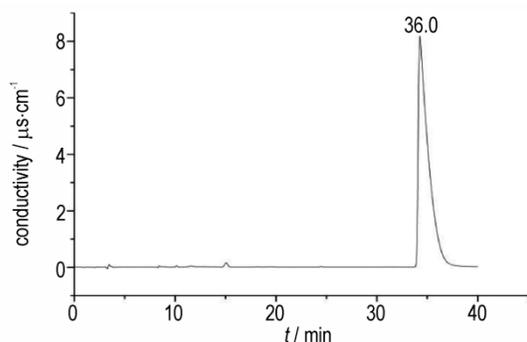


图6 五唑钴的离子色谱图谱

Fig.6 Ion chromatography of cobalt pentazolate

上述实验表明,沉淀法可以较好地用于五唑钴的分离纯化。采用五唑钴的适宜沉淀条件,进一步考察了该沉淀法对其它五唑金属盐的适用性(表4)。结果表明,加入LiCl、MgCl₂、AlCl₃、CaCl₂、MnCl₂、NiCl₂或BaCl₂时并未沉淀得到对应的五唑金属盐,而加入FeCl₃、FeCl₂、CuCl₂或ZnCl₂等时,则沉淀得到固体S16~S19。采用KBr压片,得到固体S16~S19的IR谱图(图7)。图中,

表4 沉淀法分离纯化不同五唑金属盐

Table 4 Separation and purification of metal pentazolates via precipitation method

metal salts	$n/n(1)^{1)}$	metal pentazolates	$m_1^{2)}/\text{mg}$
FeCl ₃	0.17	S16	387.2
FeCl ₂	0.26	S17	293.4
CuCl ₂	0.26	S18	216.6
ZnCl ₂	0.26	S19	88.2
LiCl	0.52	-	-
MgCl ₂	0.26	-	-
AlCl ₃	0.17	-	-
CaCl ₂	0.26	-	-
MnCl ₂	0.26	-	-
NiCl ₂	0.26	-	-
BaCl ₂	0.26	-	-

Note: 1) $n/n(1)$ is the ratio of metal chloride to compound 1; 2) m_1 is the mass of precipitations S16-S19.

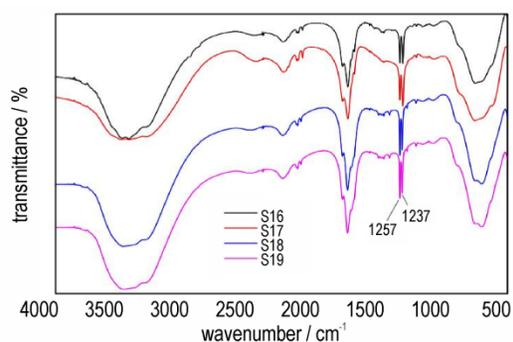


图7 S16~S19的红外图谱

Fig.7 IR spectra of precipitations S16-S19

在1237 cm⁻¹和1257 cm⁻¹附近均存在明显的N₅负离子特征峰。由此可见,该沉淀法还适用于五唑铁、五唑亚铁或五唑铜等的合成。

3 结论

(1)成分分析表明,芳基五唑C—N切断反应后处理所得五唑钠水溶液含有大量间氯苯甲酸钠等有机酸盐杂质,以及硝酸钠、氯化钠等无机盐杂质。

(2)在五唑钠水溶液中加入CoCl₂、FeCl₃、CuCl₂或ZnCl₂等,沉淀得到对应的有机酸盐,并不能得到对应的五唑金属盐。

(3)除去五唑钠水溶液中的有机酸盐杂质后,采用沉淀法可简便地得到五唑钴,适宜条件:pH值为3,氯化钴与原料摩尔比为0.26。该方法也适用于五唑铁、五唑亚铁、五唑铜等五唑金属盐的分离纯化。

(4)与N₅⁻离子相比,有机酸根更易与金属离子沉淀析出,因此沉淀法的关键在于五唑钠水溶液中有机酸盐的去除。将五唑钠水溶液调节为酸性,有机溶剂萃取,可有效去除有机酸盐杂质,进一步通过沉淀法即可简便地分离得到五唑金属盐。该方法避免了柱层析等繁琐的操作步骤,具有简便、易于工艺放大等特点,为相关化合物的制备提供了参考。

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] 王丽莉,熊鹰,谢炜宇.含能晶体密度预测的研究进展[J].含能材料,2020,28(1):1-12.
WANG Li-li,XIONG Ying,XIE Wei-yu.Review of crystal density prediction methods for energetic materials[J].Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao),2020,28(1):1-12.
- [2] 李珺成,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 Jue-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.
- [3] 刘英哲, 来蔚鹏, 尉涛, 等. 全氮材料基础性理论研究: II. 生成焓预测[J]. 含能材料, 2017, 25(7): 552-556.
LIU Ying-zhe, LAI Wei-peng, WEI Tao, et al. Theoretical investigations on fundamental performances of all-nitrogen materials: II. prediction of enthalpies of formation[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(7): 552-556.
- [4] CHRISTE K O, WILSON W W, and SHEEHY J A. N_5^+ : A novel homoleptic polynitrogen ion as a high energy density material[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 1999, (38): 2004-2009.
- [5] BECKE A D. Density-functional thermochemistry. III. the role of exact exchange[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1993, 98: 5648-5652.
- [6] CURTIUS T, RADENHAUSEN R. 7. Zur kenntniss der stickstoffwasserstoffsäure[J]. *Journal für Praktische Chemie*, 1891, 43(1): 207-208.
- [7] LARSON C, JI Y, SAMARTZIS P C, et al. Observation of photochemical C—N bond cleavage in CH_3N_3 : A new photochemical route to cyclic N_3 [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2008, 112(6): 1105-1111.
- [8] QUINTO-HEMANDEZ A, LEE Y Y, HUANG T P, et al. Dissociative photoionization of ClN_3 using high-resolution synchrotron radiation: The N—Cl bond energy in ClN_3 [J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2007, 265(2-3): 261-266.
- [9] ZHANG C, SUN C, HU B, 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.
- [10] XU Y, WANG Q, SHEN C, et al. A series of energetic metal pentazolate hydrates[J]. *Nature*, 2017, 549(7670): 78-81.
- [11] ZHANG C, YANG C, HU B, et al. A symmetric $Co(N_5)_2(H_2O)_4 \cdot 4H_2O$ high-nitrogen compound formed by cobalt (II) cation trapping of a $cyclo-N_5^-$ anion[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 129(16): 4583-4585.
- [12] 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.
- [13] TIAN L, XU Y, LIN Q, et al. Syntheses of energetic $cyclo$ -pentazolate salts[J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2019, 14(16): 2877-2882.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] 林秋汉, 王鹏程, 许元刚, 等. 五唑阴离子-前行中的新一代高能材料[J]. *Engineering*, 2020, 6(9): 1089-1092.
LIN Qiu-han, WANG Peng-cheng, XU Yuan-gang, et al. Pentazolate anion $cyclo-N_5^-$: Development of a new energetic materials[J]. *Engineering*, 2020, 6(9): 1089-1092.
- [18] XIA H, ZHANG W, CAO Y, et al. Recent advances in synthesis and crystal structures of metal pentazolate salts[J]. *Cryst Eng Comm*, 2021 (23): 5551-5559.
- [19] 胡炳成, 章冲, 孙呈郭, 等. 一类含水的金属离子五唑盐及其制备方法: CN107365277[P]. 2020.04.21.
HU Bing-cheng, ZHANG Chong, SUN Cheng-guo, et al. Water-containing metal ion pentazolate salt and preparation method thereof: CN107365277[P]. 2020.04.21.
- [20] ZHANG W, WANG K, LI J, et al. Stabilization of the pentazolate anion in a zeolitic architecture with $Na_{20}N_{60}$ and $Na_{24}N_{60}$ nanocages[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 130(10): 2622-2625.

Separation and Purification of Metal Pentazolates

LONG Ting¹, ZHANG Si-yu¹, 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: Aiming at the difficulty in purification of metal pentazolates, the separation and purification of metal pentazolates were studied by precipitation method based on the aqueous solution of sodium pentazolate, which was obtained via C—N cleavage reaction of arylpentazole. Results show that the aqueous solution of sodium pentazolate contains a lot of organic acid salts, as well as inorganic salt impurities such as sodium nitrate and sodium chloride. Compared with N_5^- anions, the organic acid salts prefer to precipitate with metal ions in aqueous solution, thus affecting the precipitation of metal pentazolates. Cobalt pentazolate was precipitated from the aqueous solution of sodium pentazolate via acidification, removal of organic acid salts by extraction, and then addition of cobalt chloride. The lower the pH value is, the higher the removal efficiency of organic acid salts is and the higher the purity of cobalt pentazolate is. The optimized separation conditions of cobalt pentazolate are as follows: the pH value is 3, and the molar ratio of cobalt chloride to 4-amino-2,6-dimethylphenol (1) is 0.26:1. The purity of cobalt pentazolate is up to 97.9% after simple recrystallization as shown by ion chromatography. The applicability of this precipitation method to other metal pentazolates was also studied. Results show that it is also suitable for the separation and purification of iron, ferrous and copper pentazolates.

Key words: energetic materials; metal pentazolate; synthesis; precipitation method; process; characterization

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2022041

Grant support: National Natural Science Foundation of China(22075206)

(责编: 王艳秀)