

多取代芳基重氮盐环合芳基五唑的过程研究

刘力乐, 秦 丰, 王钰鑫, 王鹏飞, 胡炳成, 孙呈郭*
(南京理工大学化学与化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要:重氮盐与叠氮化合物经[3+2]环加成反应是构建五唑环的关键步骤。以对氨基苯酚、2-甲基-4-氨基苯酚和 2,6-二甲基-4-氨基苯酚盐酸盐为原料,采用低温提取方法分离得到相应的盐酸重氮盐、硫酸重氮盐及四氟硼酸重氮盐固体,并通过光谱、质谱和扫描电子显微镜等确定其结构特征和形貌。热稳定性研究表明,随着苯环上羟基邻位上甲基取代个数的增加,所合成的重氮盐热稳定性越差,但四氟硼酸重氮盐的稳定性优于硫酸重氮盐和盐酸重氮盐。采用紫外光谱定性分析了不同重氮盐与叠氮化钠反应制备芳基的产率变化,结果表明,重氮盐的稳定性与其合成的芳基五唑收率呈反比关系,稳定性较差的 3,5-二甲基-4-羟基苯基重氮盐盐酸盐合成的芳基五唑收率最好,当反应温度高于-30℃时芳基五唑的收率降低,所以合成芳基五唑温度应控制在-30℃及以下。

关键词:多取代芳胺;重氮化盐;热稳定性;芳基五唑

中图分类号:O62

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)S2-0140-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.S2.026

Study on process for cycloaddition synthesis of aryl pentazole from multi substituted aryl diazonium salt

LIU Li-le, QIN Feng, WANG Zheng-xin, WANG Peng-fei, HU Bing-cheng, SUN Cheng-guo*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract:The cycloaddition reaction between diazonium salts and diazo compounds is a key step for synthesis of aryl pentazole. Herein, a series of diazonium salts with different acid anion including Cl^- , HSO_4^- , and BF_4^- , are prepared and separated via the low temperature extraction method by using 4-aminophenol, 2-methyl-4-aminophenol, and 2,6-dimethyl-4-aminophenol hydrochloride as raw materials. Their structure and morphology are characterized by means of spectroscopy, mass spectrometry, and scanning electron microscopy. Thermal stability study indicates that the stability of synthesized diazonium salt becomes poorer with the increasing number of methyl substitution adjacent hydroxyl group on benzene ring. It is worth mentioning that tetrafluoroborate diazonium has much better stability than sulfate diazonium salt and diazonium hydrochloride. Subsequently, aryl pentazole is synthesized by reaction between sodium azide and different diazonium salts, and the yield rates are determined by means of UV-Vis spectrum. Results indicate that the yield of synthesized aryl pentazole has inverse relation with the stability of diazonium salts, where 3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl diazonium hydrochloride with lower stability delivers a high yield of aryl pentazole. It is also observed that the yield of aryl pentazoles declines when the reaction temperature is higher than -30℃.

Key words: multi substituted aromatic amines; diazonium salt; thermal stability; aryl pentazole

全氮或富氮化合物分子结构中因其含有丰富的 N—N 单键和 N=N 双键,燃烧分解后转变为 N≡N 三键的氮气而释放大量的化学能,受到了含能材料领域研究者的广泛关注^[1-3]。当前室温下稳定存在的全氮离子基团仅有叠氮离子(N_3^-)、氮五阳离子(N_5^+)和五唑阴离子(N_5^-)。自 1956 年 Huisgen 等^[4]在低温条件下首次成功合成了 N_5^- 母体结构芳基五

唑以来, N_5^- 离子的制备研究成为攻关的核心^[5-6]。2017 年,胡炳成课题组^[7]成功切断 3,5-二甲基-4-羟基芳基五唑上的 C—N 键,首次制备出室温稳定存在的环状五唑阴离子盐(N_5^-)₆(H₃O)₃(NH₄)₄Cl,取得了里程碑式的突破,进一步制备高能 N_5^- 盐成为了研究的重中之重。

从目前国内外报道各种稳定结构的 N_5^- 盐来

收稿日期:2024-04-03;修回日期:2024-08-06

基金项目:国家自然科学基金(11972178,22205109)

作者简介:刘力乐(2000-),男,硕士生,研究方向为含能材料,2770383382@qq.com;孙呈郭(1983-),男,博士,教授,研究方向为含能材料,通讯联系人,cgsun@njjust.edu.cn

看, N_5^- 基团均来自其前躯体芳基五唑中的五元氮环^[8]。这一过程需要首先将芳胺重氮化生成重氮盐, 其次与 N_3^- 离子进行 [3+2] 环加成反应构筑五元氮环, 然后经历氧化切断得到离子态的 N_5^- ^[9]。然而令人遗憾的是, 经历了 7 年的持续研究, 上述过程中制备 N_5^- 的收率仍维持在 18%~28%^[7], 未见更高收率的报道。其难点主要涉及两个核心, 一是稳定性较差的芳基五唑合成; 二是芳基五唑中碳氮键的选择性切断。根据文献的研究报道, 2,6-二甲基-4-羟基苯胺盐酸盐仍是制备 N_5^- 盐主要原料, 前期大量的探索实验表明芳胺重氮盐物化性质会严重影响芳基五唑的收率^[10]。为了提高 cyclo- N_5^- 收率, 有必要弄清芳胺重氮盐物化性质和对 [3+2] 环加成反应的影响。

因此, 本文以芳基五唑中常用的 3 种不同取代基芳胺为研究对象, 选用 3 种不同的酸进行重氮化反应并分离出重氮盐, 重点研究甲基取代和阴离子对重氮盐稳定性的影响^[11]。产物通过红外光谱、高分辨液质连用仪和扫描电子显微镜进行了表征测试, 并利用热重分析和原位紫外对重氮盐的热稳定性进行了研究^[12]; 最后选取热稳定性相差较大的芳胺重氮盐进行 [3+2] 成环反应探索其对收率的影响。该研究将为下一步高收率制备离子态的 N_5^- 提供关键数据支撑。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器: PSL-1810 型磁力搅拌低温恒温水槽 (东京理化器械株式会社); Finigan TSQ Quantu-ultra AM 型质谱仪 (美国 Thermal 公司); Evolution350 紫外-可见分光光度计 (塞默飞世尔科技公司); Nicolet iS10 红外光谱仪 (美国热电公司); Apreo 热场发射扫描电子显微镜 (美国 FEI 公司); STA449 F5 型同步热分析仪 (德国耐驰公司); DSC823E 差扫描量热仪 (瑞士梅特勒托利多公司)。

试剂: 盐酸 (36%)、硫酸 (98%)、乙醚、甲醇、丙酮 (国药化学试剂有限公司); 氟硼酸 (>40%)、亚硝酸钠、叠氮化钠、对氨基苯酚、2-甲基-4-氨基苯酚 (上海麦克林生物化学公司); 2,6-二甲基-4-氨基苯酚盐酸盐 (自制)。以上药品无特殊说明均为分析纯。

1.2 实验过程

1.2.1 芳胺重氮盐的合成

重氮盐及其芳基五唑的合成路线如图 1 所示。

在圆底烧瓶中分别加入 5 mmol 对氨基苯酚、5 mL 丙酮和 15 mmol 浓盐酸, 搅拌使其溶解; 然后滴加 5.5 mmol 亚硝酸钠水溶液, 上述整个过程控制温度在 0℃ 附近, 反应 1 h 后降温至 -40℃, 低温过滤, 滤饼用冷甲醇溶解, 再次过滤, 通过冷乙醚结晶处理, 过滤得到目标产物, 收率 60% 左右, 并低温保存。对所合成的芳胺重氮盐进行质谱分析:

对羟基苯重氮盐酸盐 (化合物 1): ESI-MS (m/z): $[M]^+$ 121.26, $[M]^-$ 35.04。

对羟基苯重氮硫酸盐 (化合物 2): ESI-MS (m/z): $[M]^+$ 121.33, $[M]^-$ 97.16。

对羟基苯重氮氟硼酸盐 (化合物 3): ESI-MS (m/z): $[M]^+$ 121.51, $[M]^-$ 86.89。

3-甲基-4-羟基苯重氮盐酸盐 (化合物 4): ESI-MS (m/z): $[M]^+$ 135.09, $[M]^-$ 35.14。

3-甲基-4-羟基苯重氮硫酸盐 (化合物 5): ESI-MS (m/z): $[M]^+$ 135.21, $[M]^-$ 97.04。

3-甲基-4-羟基苯重氮氟硼酸盐 (化合物 6): ESI-MS (m/z): $[M]^+$ 135.12, $[M]^-$ 86.77。

3,5-二甲基-4-羟基苯重氮盐酸盐 (化合物 7): ESI-MS (m/z): $[M]^+$ 149.61, $[M]^-$ 35.11。

3,5-二甲基-4-羟基苯重氮硫酸盐 (化合物 8): ESI-MS (m/z): $[M]^+$ 149.36, $[M]^-$ 96.93。

3,5-二甲基-4-羟基苯重氮氟硼酸盐 (化合物 9): ESI-MS (m/z): $[M]^+$ 149.70, $[M]^-$ 86.82。

1.2.2 芳基五唑的合成

在圆底烧瓶中加入 1.2.1 中合成的芳基苯重氮盐酸盐 (5 mmol)、水 (5 mL) 和甲醇 (5 mL), 剧烈搅拌下并降温到 -30℃, 然后滴加叠氮化钠 (5.3 mmol) 的水溶液, 滴毕后继续反应 2 h, 然后用于分析检测。

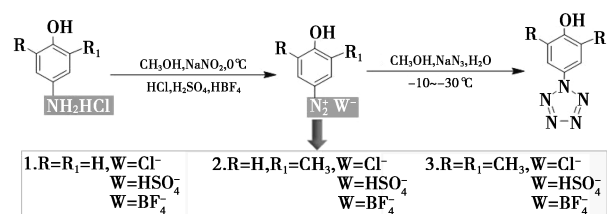


图 1 重氮盐及其芳基五唑的合成路线图

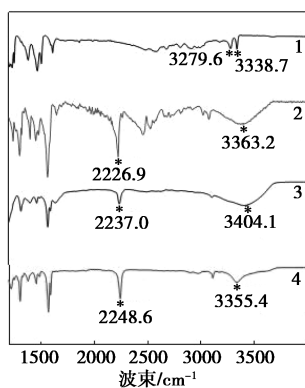
2 结果与讨论

2.1 芳胺重氮盐的红外和形貌表征

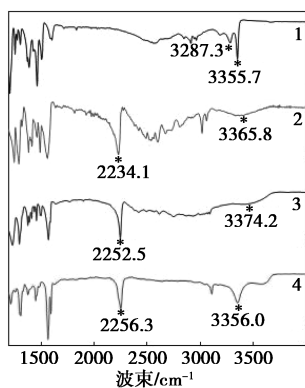
为弄清芳胺重氮化进程, 对所合成的 9 种芳胺重氮盐及其原料进行红外结构表征, 如图 2 所示。在波数 3 323~3 400 cm^{-1} 范围内, 所有的化合物中

均有明显的特征峰,可确定为苯环上羟基 O—H 伸缩振动峰^[13]。与此相邻的地方还有一个明显的振动峰,分别在 3 279.6、3 287.3、3 310.0 cm^{-1} 处,可确定为原料中 N—H 伸缩振动峰^[14]。经过重氮化反应后,所合成芳基重氮盐酸中的 O—H 伸缩振动峰稍有蓝移或红移现象,但 N—H 伸缩振动峰已基本完全消失,并且在 2 226 ~ 2 255 cm^{-1} 均出现了 $\text{N}=\text{N}$ 伸缩振动峰^[15],说明重氮化反应进行十分完全。

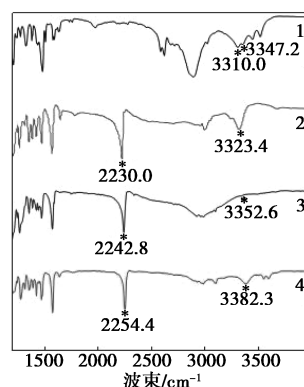
随后,重点探索了不同酸性对重氮化的影响。以对氨基苯酚为原料,重氮化后表明 3 种强酸即盐酸、硫酸和四氟硼酸都能够生成相应的重氮盐[图 2 (a)中曲线 2~4],但是 $\text{N}=\text{N}$ 伸缩振动峰位置受到酸根影响而发生偏移。例如,以对氨基苯酚为原料时,对应重氮盐的 $-\text{N}_2^+\text{Cl}^-$ 、 $-\text{N}_2^+\text{HSO}_4^-$ 及 $-\text{N}_2^+\text{BF}_4^-$ 峰的位置分别为:2 226.9、2 237.0、2 248.6 cm^{-1} ,即峰的波数从 Cl^- 到 HSO_4^- 再到 BF_4^- 转变时,依次发生了红移。当以 2-甲基-4-氨基苯酚为原料时,邻位甲基的引入使得相应的重氮盐的 $\text{N}=\text{N}$ 伸缩振动峰波束相对于对氨基苯酚为原料时发生了红移,对应的 $-\text{N}_2^+\text{Cl}^-$ 、 $-\text{N}_2^+\text{HSO}_4^-$ 及 $-\text{N}_2^+\text{BF}_4^-$ 峰的位置分别为:



1—原料 1;2—化合物 1;3—化合物 2;4—化合物 3
(a)原料 1 及化合物 1-化合物 3



1—原料 2;2—化合物 4;3—化合物 5;4—化合物 6
(b)原料 2 及化合物 4-化合物 6

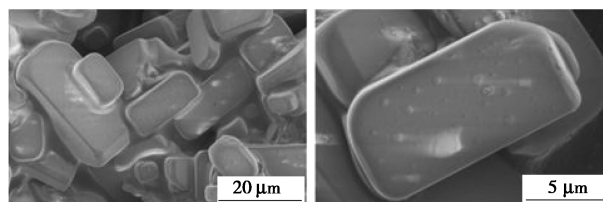


1—原料 3;2—化合物 7;3—化合物 8;4—化合物 9
(c)原料 3 及化合物 7-化合物 9

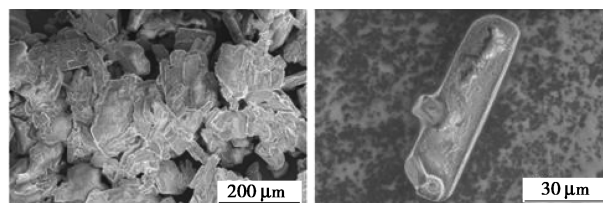
图 2 芳胺重氮盐及其原料的傅里叶变换红外光谱图

2 234.1、2 252.5、2 256.3 cm^{-1} [图 2 (b)];当以 2,6-二甲基-4-氨基苯酚为原料时,两个甲基的引入使得相应重氮盐的 $\text{N}=\text{N}$ 伸缩振动峰波束相对于以 2-甲基-4-氨基苯酚为原料的重氮盐发生了蓝移,对应的 $-\text{N}_2^+\text{Cl}^-$ 、 $-\text{N}_2^+\text{HSO}_4^-$ 及 $-\text{N}_2^+\text{BF}_4^-$ 峰的位置分别为:2 230.0、2 242.8、2 254.4 cm^{-1} [图 2 (c)]。

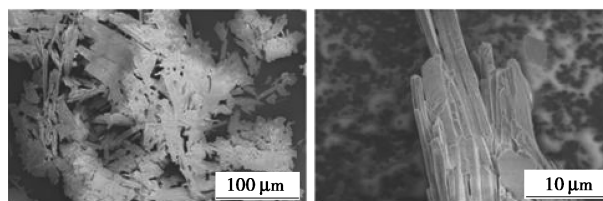
为了进一步探索芳胺重氮盐的甲基取代基对析出晶体形貌的影响,选取的 3 种不同原料合成的氟硼酸重氮盐进行扫描电镜 (SEM) 表征,结果如图 3 所示,其中图 3 (a) 为对羟基苯重氮氟硼酸盐电镜图,可以得出该重氮盐晶体呈规则的长四方体状,



(a)对羟基苯重氮氟硼酸盐



(b)3-甲基-4-羟基苯重氮氟硼酸盐



(c)3,5-二甲基-4-羟基苯重氮氟硼酸盐

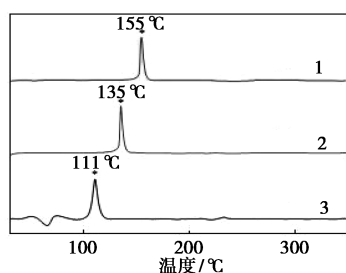
图 3 3 种不同芳胺氟硼酸重氮盐扫描电镜图

表面光滑,但大小不一,长度约为 10~30 μm ,宽约 5~20 μm 。在对羟基苯胺的邻位引入单个甲基后得到为 3-甲基-4-羟基苯重氮氟硼酸盐[图 3(b)],呈长条状片层结构,长度不均匀,大多在约 60 μm ,易发生层间堆积和团聚现象。当引入两个甲基后得到为 3,5-二甲基-4-羟基苯重氮氟硼酸盐[图 3(c)],其晶体形貌呈扁平棒状结构。对比可知,3种重氮盐由于芳环上甲基的取代个数不同,形成的重氮盐晶体形貌差异较大,堆叠空间的结构也受到影响,说明甲基取代基个数能够改变晶体形貌的大小和尺寸。

2.2 芳胺重氮盐的热稳定性研究

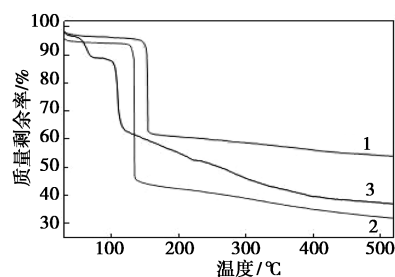
为了探究所合成的芳胺重氮盐热稳定性,采用差示扫描量热仪(DSC)和热重量分析(TGA)对合成的 9 种芳胺重氮盐以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速度在氮气气氛和 0~500 $^{\circ}\text{C}$ 区间的热稳定性进行研究。

图 4(a)为化合物 1、化合物 4 和化合物 7 的 DSC 曲线图,他们都有一个典型的放热峰,分别为 155 $^{\circ}\text{C}$ 、135 $^{\circ}\text{C}$ 、111 $^{\circ}\text{C}$ 。结合 3 种盐酸重氮盐的 TGA 曲线[图 4(b)],3 种物质初始质量损失温度规律与 DSC 一致。图 4(c)中为化合物 2、化合物 5 和化合物 8 的 DSC 曲线图,与其盐酸重氮盐一致,都具有一个典型的放热峰,分别为 149 $^{\circ}\text{C}$ 、141 $^{\circ}\text{C}$ 、139 $^{\circ}\text{C}$,3 种物质初始质量损失温度规律[图 4(d)]与其 DSC 一致。由此可推断出随着苯环上酚羟基的邻位引入一个和两个甲基取代基,其盐酸与硫酸重氮盐热稳定性随甲基的个数增加而不断降低。当用四氟硼酸代替盐酸和硫酸,制备出化合物 3、化合物 6 和化合物 9,其对应的 DSC 曲线图[图 4(e)]有两个特征峰,吸热峰的峰值位置分别为:130 $^{\circ}\text{C}$ 、132 $^{\circ}\text{C}$ 、138 $^{\circ}\text{C}$,可归属为盐熔融吸热峰^[16]。放热峰的峰值位置分别为:152 $^{\circ}\text{C}$ 、137 $^{\circ}\text{C}$ 、136 $^{\circ}\text{C}$,对比其对应的盐酸和硫酸盐,可发现其四氟硼酸重氮盐的稳定性明显优于其硫酸盐与盐酸盐。结合其 TGA 曲线[图 4(f)],3 种物质初始质量开始损失的温度十分接近,在



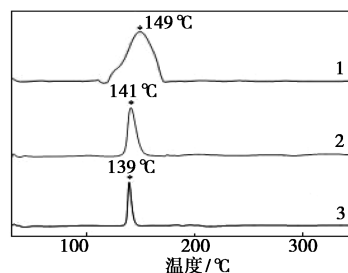
1—化合物 1;2—化合物 4;3—化合物 7

(a) 化合物 1,4,7 的 DSC 曲线图



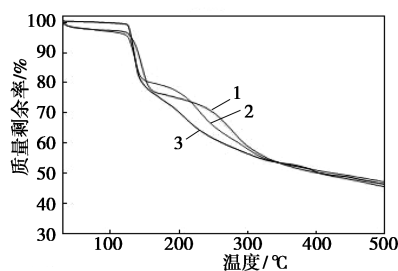
1—化合物 1;2—化合物 4;3—化合物 7

(b) 化合物 1,4,7 的 TGA 曲线图



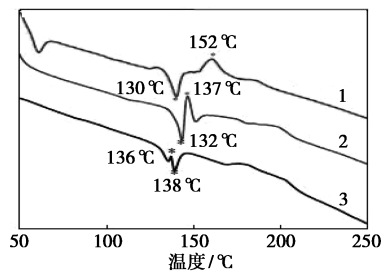
1—化合物 2;2—化合物 5;3—化合物 8

(c) 化合物 2,5,8 的 DSC 曲线图



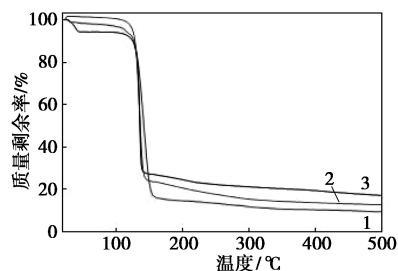
1—化合物 2;2—化合物 5;3—化合物 8

(d) 化合物 2,5,8 的 TGA 曲线图



1—化合物 3;2—化合物 6;3—化合物 9

(e) 化合物 3,6,9 的 DSC 曲线图



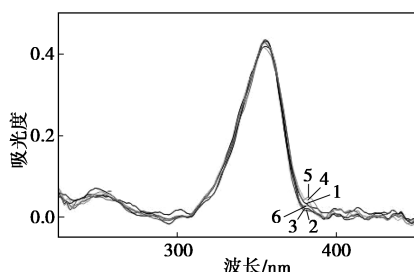
1—化合物 3;2—化合物 6;3—化合物 9

(f) 化合物 3,6,9 的 TGA 曲线图

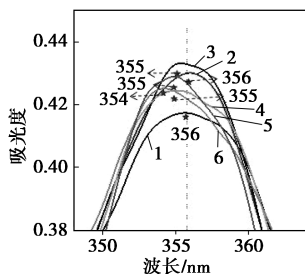
图 4 芳胺重氮盐的 DSC-TGA 曲线图

130~170℃ 区间质量急剧减少,说明四氟硼酸重氮盐熔融和分解的过程非常接近。

为进一步弄清重氮盐的热稳定性,选择了稳定性适中的化合物 2 为代表性物质,采用低温原位紫外跟踪检测。首先将化合物 2 在 0℃ 保存,以防止高温造成分解。然后取 30 mg 样品和 50 mL 冷甲醇置于 100 mL 长颈烧瓶中,搅拌溶解后得到澄清溶液,然后放置在低温反应器中保温。随后将紫外低温探头放入长颈烧瓶中,控制低温反应器温度从 0~50℃ 的变化,紫外-可见光吸光度如图 5 所示。由于重氮盐中 $N \equiv N$ 键存在 $n \rightarrow \pi^*$ 和 $\pi \rightarrow \pi^*$ 的共同作用,其紫外特征吸收波长一般在 320~450 nm 区间^[17]。图 5 为化合物 2 在温度从 0℃ 升温到 50℃ 的紫外光谱曲线,其中在 0℃ 时,化合物 2 的最大吸收波长在 356 nm,峰形平滑。随着温度升高至 10℃ 时,峰的强度明显增加,最大吸收波长出现了稍微红移,当温度逐渐升高到 20℃,最大吸收波长的峰形变化且出现二重峰,说明重氮峰逐渐发生分解并生成新的物质。而随着温度进一步升高到 50℃,最大吸收波长发生了蓝移现象,从 356 nm 蓝移到 354 nm,说明重氮盐可能发生了偶联现象,导致了最大吸收波长的蓝移。



(a) 不同温度下测试



(b) 对应特征吸收峰的放大图

1—0℃; 2—10℃; 3—20℃; 4—30℃; 5—40℃; 6—50℃

图 5 对羟基苯重氮硫酸盐在不同温度下的紫外-可见光吸收图

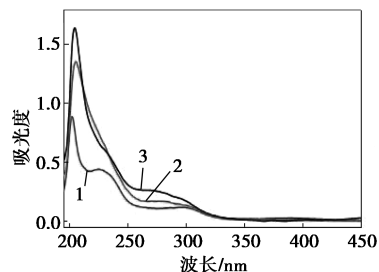
综合考虑以上实验结果,苯环上甲基取代个数的增加和阴离子的不同,均会导致所合成重氮盐性质不同。芳胺重氮盐随着甲基取代基个数的增加,

其稳定性呈现出逐渐降低的趋势。

2.3 芳基五唑产率研究

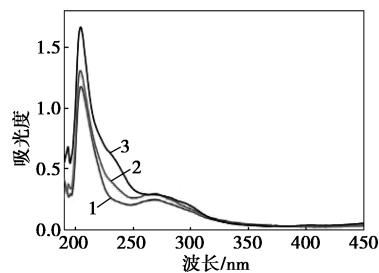
根据前期研究可知,重氮盐在低温下可以与叠氮离子经[3+2]成环反应形成五唑环。为了探究取代基及成环温度对芳基五唑产率的影响,选择了 3 种物质的盐酸重氮盐进行研究。首先配置等摩尔浓度的 0℃ 重氮盐溶液,然后降温至 -30℃,在搅拌的条件下滴加等摩尔量的叠氮化钠溶液,在低温恒温水槽反应 2 h 后,用冷甲醇稀释相同倍数,进行紫外吸收测试。

图 6(a) 为化合物 1、化合物 4、化合物 7 合成的芳基五唑在 -30℃ 的紫外吸光度。其中 3,5-二甲基-4-羟基苯基五唑的吸光度最高为 1.63 L/(g·cm),其次是 3-甲基-4-羟基苯基五唑为 1.36 L/(g·cm),最后是对羟基苯基五唑 0.90 L/(g·cm)。根据朗伯-比尔定律^[18]可知,生成的芳基五唑的产率顺序应为:3,5-二甲基-4-羟基苯基五唑>3-甲基-4-羟基苯基五唑>对羟基苯基五唑,也说明甲基的引入有利于形成芳基五唑的生成且两个甲基的取代原料生成的芳基五唑产率最高。随后探索了反应温度对[3+2]环化反应的影响,从图 6(b) 中可清晰地观察到 3,5-二甲基-4-羟基苯基五唑的吸光度随着反应温度逐渐升高而降低,这与所合成的 3,5-二甲基-



1—对羟基苯基五唑; 2—3-甲基-4-羟基苯基五唑;
3—3,5-二甲基-4-羟基苯基五唑

(a) 3 种重氮盐的紫外-可见光吸收图



1—10℃; 2—20℃; 3—30℃

(b) 不同温度下 3,5-二甲基-4-羟基苯重氮硫酸盐的紫外-可见光吸收图

图 6 3 种重氮硫酸盐紫外-可见光吸收图及在低温反应中的监测谱图

4-羟基苯基五唑的性质有关,在合成过程中由于温度未达到其稳定存在的最低温度时,会导致 3,5-二甲基-4-羟基苯基五唑在合成过程中分解,因此合成芳基五唑时应全程控制好反应的温度条件在 -30°C 附近。

综上所述,芳基五唑的合成收率与其重氮盐的热稳定性有直接的影响。选取重氮盐的热稳定性较差时,重氮盐在低温下可以与叠氮离子经 $[3+2]$ 成环反应形成五唑环较为容易。且芳基五唑合成过程中也应该控制温度维持在适当的范围。当芳基五唑合成过程中叠氮化钠水溶液的滴定温度会出现急剧上升的现象,应该严格控制反应的温度,防止其分解,会大大提高芳基五唑收率。

3 结论

(1) 合成了以对氨基苯酚、2-甲基-4-氨基苯酚、2,6-二甲基-4-氨基苯酚盐酸盐为原料的芳胺重氮盐固体,并用傅里叶红外变换光谱、质谱、扫描电子显微镜表征了其结构和形貌。

(2) 通过差示扫描量热分析、热重量分析、低温原位紫外对重氮盐的热稳定性进行测试。随着苯环上甲基取代个数的增加,所合成的重氮盐热稳定性越差。总体来说,氟硼酸重氮盐酸盐的稳定性优于硫酸重氮盐和盐酸重氮盐。

(3) 选取稳定性差异较大的 3 种盐酸重氮盐合成芳基五唑,用紫外吸收测试探索其热稳定性与其收率的关系,发现重氮盐的稳定性与合成的芳基五唑收率有关,稳定性越差的重氮盐酸盐所合成的芳基五唑产率越好。并且随着温度的升高,芳基五唑的收率降低,合成芳基五唑温度控制在 -30°C 附近为最佳。

参考文献

- [1] Butler R N, Stephens J C, Hanniffy J M. First reversible protonation of the all-nitrogen 1-aryl pentazole ring [J]. *Tetrahedron Letters*, 2004, 45(9): 1977-1979.
- [2] Geiger U, Haas Y, Grinstein D. The photochemistry of an arylpentazole in liquid solutions: The anionic 4-oxidophenylpentazole (OPP) [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2014, 277: 53-61.
- [3] Nguyen M T. Polynitrogen compounds: 1. Structure and stability of N_4 and N_5 systems [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2003, 244(1/2): 93-113.
- [4] Huisgen R, Ugi I. Zur esung eines klassischen problems der organischen stickstoff-chemie [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 1956, 68(22): 705-706.
- [5] Yang C, Zhang C, Zheng Z S, 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 American Chemical Society*, 2018, 140(48): 16488-16494.
- [6] Xu Y G, Tian L L, Li D X, 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.
- [7] Zhang C, Sun C G, Hu B C, et al. Synthesis and characterization of the pentazolate anion cyclo-N_5^- in $(\text{N}_5)_6(\text{H}_3\text{O})_3(\text{NH}_4)_4\text{Cl}$ [J]. *Science*, 2017, 355(6323): 374-376.
- [8] 章冲, 胡炳成, 刘成, 等. 对羟基苯基五唑及其衍生物的合成与稳定性 [J]. *含能材料*, 2016, 24(8): 769-773.
- [9] Ek S, Rehn S, Wahlstrom L Y, et al. Synthesis and characterization of eight arylpentazoles [J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 2013, 50: 261-267.
- [10] Laniel D, Weck G, Gaiffe G, et al. High-pressure synthesized lithium pentazolate compound metastable under ambient conditions [J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2018, 9(7): 1600-1604.
- [11] 史英杰. 稳定的芳香重氮盐的制备方法 [J]. *染料工业*, 1992, (4): 59.
- [12] Gerhard M. New syntheses of diazo compounds [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, 48(44): 8186-8195.
- [13] Xu J, Deng G, Zhou Y, et al. Hydroxyl group as IR probe to detect the structure of ionic liquid-acetonitrile mixtures [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2018, 1161: 424-432.
- [14] Kenđel A, Miljanić S, Kontrec D, et al. Copper(II) complexes of aroylhydrazones: Preparation and structural characterization [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2020, 1207: 127783.
- [15] Li D, Brunie J, Sun F, et al. Anti-counterfeiting SERS security labels derived from silver nanoparticles and aryl diazonium salts [J]. *Nanoscale Advances*, 2022, 4(23): 5037-5043.
- [16] De Souza E L S, Chorro T H D, Correia C R D. Thermal analysis of arenediazonium tetrafluoroborate salts: Stability and hazardous evaluation [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2023, 177: 69-81.
- [17] Shabir G, Hussain G, Saeed A, et al. Investigation of stable solid diazonium salt by molecular structure, hirshfeld surface analysis, optical and electrochemical studies, and applications [J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2021, 27: 1-13.
- [18] Mori A, Yamashita K, Tabata Y, et al. Absorbance spectroscopy of light scattering samples placed inside an integrating sphere for wide dynamic range absorbance measurement [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2021, 92(12): 123103. ■