

文章编号: 1006-9941(XXXX)XX-0001-09

一种新型吡唑并三嗪含能 K-MOF 的合成及性能

陈政国¹, 张莉¹, 邹佳¹, 李浩然¹, 张笑天², 谢虎根¹, 石海川¹, 周乾再¹, 黄明³, 杨海君^{1,2,3}

(1. 西南科技大学材料与化学学院, 四川 绵阳 621010; 2. 宜宾北方川安化工有限公司, 四川 宜宾 644219; 3. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621992)

摘要: 以 5-氨基吡唑为原料, 经重氮化环化、环加成和硝化反应合成得到富氮稠环与钾离子形成的三维含能金属有机骨架(3D EMOF)化合物 4-硝基-3,8-二硝基吡唑并[5,1-c][1,2,4]三嗪钾盐(4)。采用核磁共振(NMR)、傅里叶红外光谱(FT-IR)、质谱(MS)、X-射线单晶衍射(XRD)、差示扫描量热法(DSC)等对化合物 4 进行了分析表征, 运用 BAM 标准测试方法测试了摩擦感和撞击感度, 并基于等键反应方程与 EXPLO5 软件预测其爆轰性能。结果表明, 化合物 4 的晶体属于单斜晶系, Pn 和 $P2_1/c$ 空间群, 具有三维金属有机骨架(MOF)结构, 150 K 时密度高达 $2.021 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; 化合物 4 的热分解温度为 $203.4 \text{ }^\circ\text{C}$, 理论爆速为 $8717 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 理论爆压为 33.5 GPa , 摩擦感度为 168 N , 撞击感度 $< 3 \text{ J}$ 。

关键词: 三维含能金属有机骨架; 富氮稠环; 有机合成; 含能盐; 晶体结构; 性能

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2025024

0 引言

含能金属有机骨架(EMOF)由于具有致密的晶体结构和高能量密度, 在耐热炸药、燃速催化剂、起爆药等领域具有广阔的应用前景^[1-2]。EMOF 晶体中, 金属离子与富氮配体可形成一维、二维或三维有序结构^[3-4]。与一维和二维结构相比, 三维结构具有更复杂的连接模式, 有助于提高晶体结构强度、堆积密度和分子稳定性等, 从而引起广泛关注^[5-7]。

金属离子与富氮五元环和六元环的硝基、氮原子等配位是实现高密度三维 EMOF 的一种常用策略^[8-10]。2017 年, Li C 等^[11]报道了一种基于吡唑联三嗪的三维 EMOF 材料 KCPT 表现出极强的耐热性, 其分解温度为 $323 \text{ }^\circ\text{C}$ 。2018 年, Li W 等^[12]报道了一种基于吡嗪的三维 EMOF 材料 K_2DNADFP 表现出优异

的爆轰性能, 其爆速高达 $9660 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。然而, 基于平面型富氮稠环的三维 EMOF 却未见报道。富氮稠环的含能化合物具有高密度、高生成焓, 以及良好的热稳定性^[13], 使其具有作为三维 EMOF 的优良富氮配体发展潜力。

已报的 EMOF 常见金属阳离子有 Mn(II) 、 Co(III) 、 Ni(II) 、 Cd(II) 、 Cu(II) 、 Zn(II) 、 Pb(II) 、 Ag(I) 和 K(I) 等^[14-15]。与其他金属材料相比, 钾基材料具有易降解、生物低毒等环保特性。 K(I) 单电子配位简单, 与含氧/氮配体的配位键强度适中, 有助于调控晶体成核与生长, 更容易合成。此外, 钾的原子量相对较低, 可以通过增加富氮配体的相对含量来提高三维 EMOF 的爆轰性能和热稳定性, 使得钾基 EMOF 在含能材料领域的研究得到了更多的关注^[16-17]。2019 年, Zhang J^[18] 等基于硝基或硝氨基取代唑环来制备钾的三维 EMOF, 部分表现出高密度和良好的热稳定性。由此可见, 在含能分子中引入硝基含能基团可以有效提高其能量密度和爆轰性能。

研究基于富氮杂稠环骨架的高氮含量与刚性共轭特性, 以及钾离子的强配位能力与电荷平衡作用, 并通过引入硝基和硝氨基来提升能量密度。以 5-氨基吡唑为原料, 经重氮化环化、环加成和硝化反应合成三维

收稿日期: 2025-02-17; 修回日期: 2025-03-19

网络出版日期: 2025-04-03

基金项目: 国家自然科学基金(22075260); 四川省自然科学基金面上项目(2022NSFSC0288)

作者简介: 陈政国(1997-), 男, 硕士研究生, 主要从事含能材料的合成研究。e-mail: 314021095@qq.com

通信联系人: 杨海君(1976-), 男, 教授, 主要从事有机功能材料的合成研究。e-mail: yanghaijun@swust.edu.cn

引用本文: 陈政国, 张莉, 邹佳, 等. 一种新型吡唑并三嗪含能 K-MOF 的合成及性能[J]. 含能材料, DOI:10.11943/CJEM2025024.

CHEN Zheng-guo, ZHANG Li, ZOU Jia, et al. Synthesis and Properties of a New Pyrazolo-triazine-based Energetic K-MOF[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), DOI:10.11943/CJEM2025024.

EMOF 4-硝氨基-3,8-二硝基吡唑并[5,1-*c*][1,2,4]三嗪钾盐(**4**)。采用溶剂挥发法得到化合物**4**的单晶,通过单晶X射线衍射、核磁共振(NMR)、红外光谱(IR)、质谱(MS)进行了结构表征,研究了化合物**4**的热分解动力学,并计算其爆轰性能,为其应用潜能评估等提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

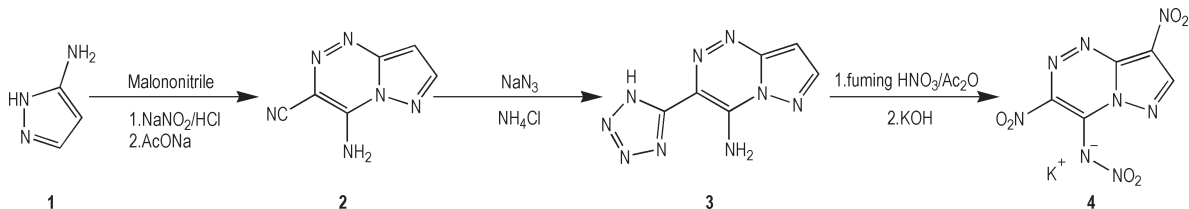
试剂:5-氨基吡唑,分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;丙二腈,上海麦克林生化科技股份有限公司;叠氮化钠,自制^[19];亚硝酸钠(NaNO_2)、盐酸(HCl)、醋酸钠(AcONa)、氯化铵(NH_4Cl)、氢氧化钾(KOH)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、醋酸酐(Ac_2O)、

发烟硝酸(fuming HNO_3),分析纯,成都市科隆化学品有限公司。

仪器:美国PerkinElmer公司Spectrum 100傅里叶变换红外吸收光谱仪;Ultimate3000DGLC双三元、二维液相色谱,中国赛默飞世尔科技;瑞士BruckerAvance600型核磁共振波谱仪;美国TA公司Q200 DSC测试仪;美国TA仪器公司SDTQ600同步热分析仪。

1.2 合成路线

以5-氨基吡唑(**1**)为原料,通过重氮化、环化得到3-氰基-4-氨基吡唑并[5,1-*c*][1,2,4]三嗪(**2**),进一步与叠氮化钠发生1,3-偶极环加成反应得到3-四唑基-4-氨基吡唑并[5,1-*c*][1,2,4]三嗪(**3**),最后经硝酸/醋酸酐硝化、调pH值得到4-硝氨基-3,8-二硝基吡唑并[5,1-*c*][1,2,4]三嗪的钾盐(**4**)(Scheme 1)。



Scheme 1 Synthesis of compound **4**

1.3 实验过程

(1)3-氰基-4-氨基吡唑并[5,1-*c*][1,2,4]三嗪(**2**)的合成

冰浴条件下,将5-氨基吡唑(1.00 g, 12.00 mmol)加入到10 mL水和4.3 mL浓盐酸的混合溶液中,制得溶液A;将 NaNO_2 (1.00 g, 14.50 mmol)溶于16 mL水中,制得溶液B。保持0~5 °C,将B缓慢滴加至A中,反应0.5 h后得到混合溶液C。将丙二腈(0.96 g, 14.50 mmol)和乙酸钠(4.93 g, 60.16 mmol)溶于29 mL水中,制得溶液D。然后在低温条件下将D缓慢滴加到混合溶液C中,常温继续搅拌2~3 h,析出棕色固体。过滤,冰水洗,干燥后得1.89 g化合物**2**,产率98.1%。

(2)3-四唑基-4-氨基吡唑并[5,1-*c*][1,2,4]三嗪(**3**)的合成

将化合物**2**(1.6 g, 10.0 mmol)、叠氮化钠(0.7 g, 11.0 mmol)和氯化铵(0.6 g, 11.0 mmol)加入20 mL DMF中,在120 °C下加热反应12 h。冷却至室温后,减压除去DMF,将残余物溶解在水中,用KOH调节pH至1~2,过滤,冰水洗,干燥后得1.99 g化合物**3**,产率98.0%。¹H NMR(500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 25 °C) δ :

7.07(d, 1H, —CH), 8.37(d, 1H, —CH), 8.57(s, 1H, —NH₂), 9.39(s, 1H, —NH₂); ¹³C NMR(125 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 25 °C) δ : 153.23, 149.47, 145.85, 139.81, 115.57, 98.42; IR(KBr, ν/cm^{-1}): 3297, 3149, 1661, 1584, 1441, 1360, 769, 681; MS(ESI), m/z : 202.10 [M-H]⁻; HRMS(ESI), m/z : 202.0591 [M-K]⁻。

(3)4-硝氨基-3,8-二硝基吡唑并[5,1-*c*][1,2,4]三嗪钾盐(**4**)的合成

将1.5 mL Ac_2O 加入圆底烧瓶中,冷却至-5~0 °C,缓慢滴加0.5 mL发烟硝酸,搅拌反应5 min。然后将化合物**3**(0.203 g, 1.0 mmol)分批(0.02 g×10)加入上述溶液中,加料过程中保持温度-5~0 °C。加料完毕,搅拌反应3 h。将混合物倒入碎冰,用KOH溶液调节pH至2~3,析出黄色固体,过滤,冰水洗,干燥得到0.122 g化合物**4**,产率44.5%。¹H NMR(500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 25 °C) δ : 9.01(s, 1H, —CH); ¹³C NMR(125 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 25 °C) δ : 145.11, 143.96, 143.84, 138.17, 122.94; IR(KBr, ν/cm^{-1}): 3443, 3128, 1574, 1551, 1517, 1491, 1452, 1376, 1334, 1249, 1184, 817, 766; DSC(10 °C·min⁻¹): 203.4 °C(dec.); MS(ESI), m/z : 269.35 [M-K]⁻; HRMS(ESI), m/z : 269.0018 [M-K]⁻。

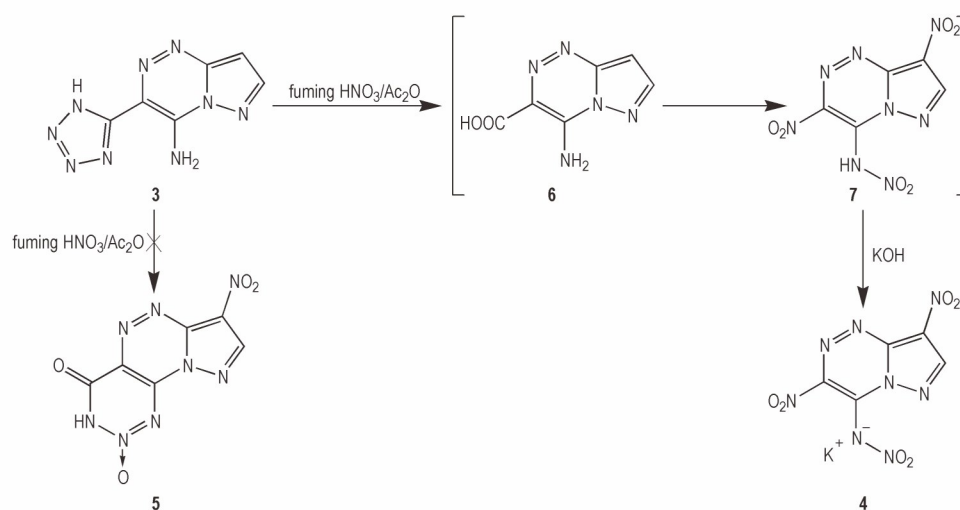
1.4 结构与性能测试

单晶结构测试:将化合物 **4** 溶于乙腈中,过滤后取大约 2 mL 溶液置于干净的小玻璃瓶中,于室温下缓慢挥发溶剂,约 3 d 后得到淡黄色透明晶体。选取尺寸为 0.15 mm×0.12 mm×0.10 mm 的晶体,用单晶衍射仪进行结构分析。

热性能测试:在氮气气氛(流速 30 mL·min⁻¹)下,同步热分析仪(TG-DSC)测定化合物 **4** 的热分解行为,加热速率为 5 °C·min⁻¹,温度范围为 25~500 °C。

性能计算:运用密度泛函理论中的 B3LYP 基组^[20]对化合物 **4** 的生成焓进行理论计算;运用 EXPLO5 (V6.05.04) 软件^[21]对其爆速和爆压进行理论计算。

按照 BAM 测试标准^[20],在相应测试条件:药量 (30±1) mg,落锤质量 0.5 kg,环境温度 10~35 °C,相对湿度不大于 80%,测试化合物 **4** 的撞击感度和摩擦感度。



Scheme 2 Possible synthetic mechanism of compound **4**

2.2 晶体结构分析

X-射线单晶衍射仪对化合物 **4** 晶体结构进行分析,化合物 **4** 的晶体属单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群 (CCDC: 2415131),在晶胞中有 4 个分子,在 150 K 时晶体密度为 2.021 g·cm⁻³(表 1)。由表 2 可见,吡唑和三嗪上的 C—C 的键长为 1.386~1.430 Å,介于 C—C 单键(1.540 Å)和 C=C 双键(1.340 Å)之间;吡唑、三嗪和硝基上的 N—N 的键长为 1.328~1.366 Å,介于 N—N 单键(1.450 Å)和 N=N 双键(1.250 Å)之间,表明稠环和硝基上均产生了共轭效应使得化合物表面的电子更加分散,从而提高化合物 **4** 的稳定性。从表 2 的二面角数据来看,N(2)—C(3)—N(7)—N(8)的

2 结果与讨论

2.1 合成

参考文献[22],5-氨基吡唑经重氮化、与丙二腈环化得到化合物 **2**;在氯化铵催化下,化合物 **2** 与叠氮化钠发生 1,3-偶极环加成反应得到化合物 **3**。文献报道^[23],具有邻氨基四唑的芳环结构,在硝化条件下可构建新的六元环。化合物 **3** 在不同硝化条件下并未得到目标产物化合物 **5**。在乙酸酐和硝酸的混合体系中,得到了 4-硝基-3,8-二硝基吡唑并[5,1-c][1,2,4]三嗪钾盐(**4**)。在该反应条件下,化合物 **3** 的四唑可能先分解生成羧基中间体化合物 **6**^[24],进一步发生脱羧硝化和硝基化反应生成中间体化合物 **7**,中和得到化合物 **4**。采用相同反应条件,化合物 **6** 确实可以转化为化合物 **4**,从而确证了上述反应机理。(Scheme 2)。

二面角为-174.0°,表明稠环部分具有较好的平面性;N(1)—C(2)—C(3)—N(7)和N(6)—C(5)—N(7)—N(8)的二面角分别为 178.7°和-0.9°,说明吡唑环上的一NO₂中的 N 原子和硝基中的亚氨基 N 原子均与稠环共平面,有助于化合物的三维致密堆积,可提高化合物 **4** 的密度。

化合物 **4** 的有机配体为含稠环结构的硝基衍生物,其主要配位位点包括:(1)稠环芳香体系中的氮原子;(2)硝基(—NH—NO₂)中的胺基氮原子;(3)硝基(—NO₂)中的两个氧原子(图 1a~c)。该配体具有多齿配位能力,通过上述杂原子与金属中心形成配位键。每个钾离子(K⁺)采用八配位模式,同来自稠环配

表1 化合物4的晶体数据和结构优化参数

Table 1 Crystal data and structure optimization parameters of compound 4

parameter	4	parameter	4
empirical formula	C ₅ HKN ₈ O ₆	μ / mm^{-1}	0.576
formula weight	308.212	$F(000)$	617.4
temperature/K	150.00 (10)	crystal size / mm ³	0.29×0.21×0.2
crystal system	monoclinic	radiation	MoK α ($\lambda=0.71073$)
space group	$P2_1/c$	theta range for data collection / (°)	4.82 to 52.78
$a / \text{\AA}$	6.4616(9)	index ranges	$-6 \leq h \leq 8, -18 \leq k \leq 19, -12 \leq l \leq 12$
$b / \text{\AA}$	15.609(2)	reflections collected	7067
$c / \text{\AA}$	10.1426(13)	independent reflections	2064 [$R_{\text{int}}=0.0941, R_{\text{sigma}}=0.0936$]
$\alpha / (^\circ)$	90	data / restraints / parameters	2064 / 0 / 181
$\beta / (^\circ)$	97.938(4)	goodness-of-fit on F^2	1.143
$\gamma / (^\circ)$	90	final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1=0.0598, wR_2=0.1188$
volume / \AA^3	1013.2 (2)	final R indexes [all data]	$R_1=0.1143, wR_2=0.1514$
Z	4	largest diff. peak / hole / $e \cdot \text{\AA}^{-3}$	0.76 / -0.82
$\rho_{\text{calc}} / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	2.021	CCDC deposition number	2415131

表2 化合物4的部分化学键长和二面角

Table 2 Selected bond lengths and dihedrals of compound 4

bond	bond lengths / \AA	dihedral	Bond angles / (°)
C(1)—C(2)	1.386(6)	O(1)—N(1)—C(2)—C(1)	1.6(5)
C(2)—C(3)	1.399(6)	O(3)—N(4)—C(4)—N(3)	-31.2(4)
C(4)—C(5)	1.430(6)	N(1)—C(2)—C(3)—N(7)	178.7(5)
N(2)—N(3)	1.328(5)	N(1)—C(2)—C(3)—N(2)	-4.8(6)
N(5)—N(6)	1.361(5)	N(2)—C(3)—N(7)—N(8)	-174.0(4)
N(7)—N(8)	1.366(5)	N(6)—C(5)—N(7)—N(8)	-0.9(4)

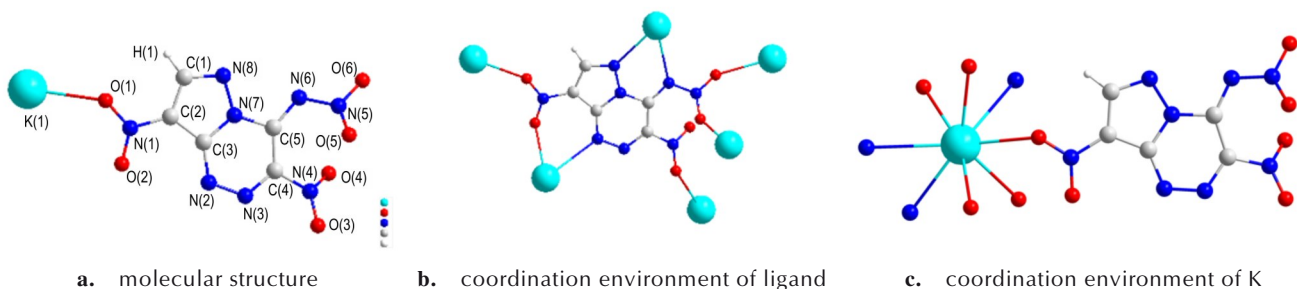


图1 化合物4的分子结构、配体的配位环境和K的配位环境

Fig.1 Molecular structure, coordination environment of ligand and K atom of compound 4

体上的与五个氧原子、三个氮原子配位。其中, K—O键长为 2.717~3.096 \AA , K—N键长为 2.855~3.293 \AA 。通过配体与钾离子穿插互联的方式延伸为三维 MOF 骨架。图 2a~b 中, 显示了化合物 4 沿 a 轴的视图和沿 a 轴延伸的层状 3D MOF 结构, 其三维的致密堆积骨架, 有助于晶体密度和热稳定性的提升。然而, 刚性的三维 MOF 结构, 使得化合物 4 对抗外力的冲击或摩擦的能力有所降低。

此外, 使用 Crystal Explorer 软件^[25]探索了化合物 4

中的 Hirshfeld 表面、2D 指纹和原子间相互作用的比例, 结果如图 3 所示。图 3 中 Hirshfeld 表面上红色的圆点表示分子间强相互作用力, 蓝色部分示分子间弱相互作用力。从图 3a~c 中可以看出, 化合物 4 的红色圆点主要分布在分子结构的四周。这些红点代表稠环上的氮原子和硝基上氧原子与钾离子之间的配位作用 ($\text{K} \cdots \text{O}$ 、 $\text{K} \cdots \text{N}$), 占 Hirshfeld 表面总面积的 28.7%。Hirshfeld 表面上的蓝色部分主要代表分子间的 π - π 相互作用 ($\text{N} \cdots \text{O}$ 、 $\text{C} \cdots \text{O}$ 等)。化合物 4 中 $\text{O} \cdots \text{O}$ 、 $\text{K} \cdots \text{O}$

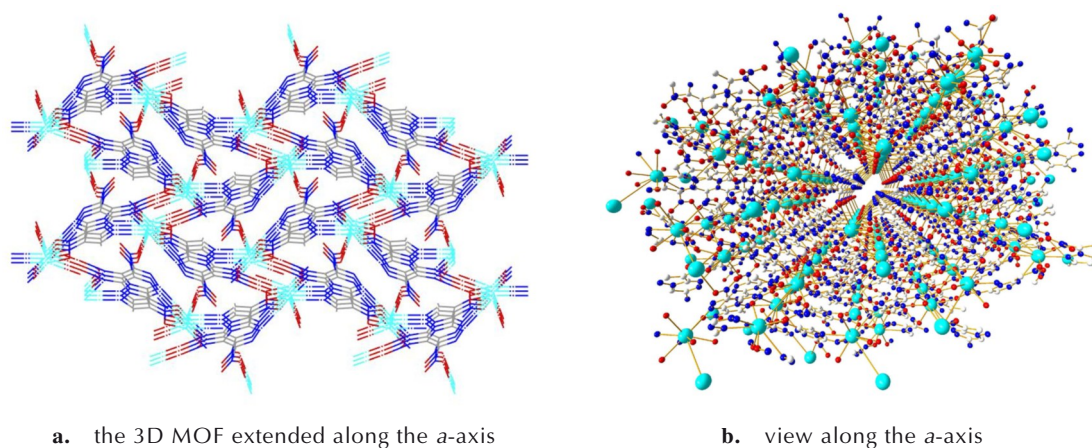
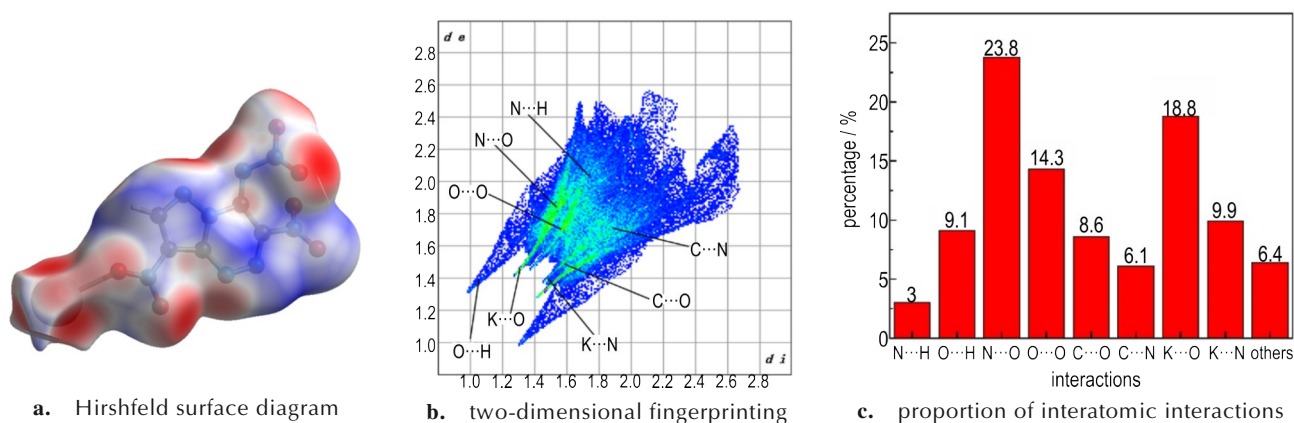
图2 化合物4沿*a*轴扩展3D MOF和沿*a*轴的视图Fig.2 The 3D MOF extended along the *a*-axis and view along the *a*-axis of compound 4

图3 化合物4的Hirshfeld表面图、二维指纹图和原子间相互作用的比例

Fig.3 Hirshfeld surface diagram, two-dimensional fingerprinting and the proportion of interatomic interactions of compound 4

相互作用占Hirshfeld表面总面积的33.1%,因为O...O相互作用会导致分子机械感度较高,且在化合物4中占比较高,所以导致化合物4的感度较为敏感。化合物4的O...H之间的氢键占比为9.1%。氢键在提升化合物的密度和稳定性有着重要作用,会使化合物的密度更高,结构更稳定。

2.3 热性能分析

使用TG-DSC实验来评估化合物4的热稳定性。从图4中DSC曲线显示可以看出,在 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率下,化合物4在 $203.4\sim 220.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内,出现了第一个放热峰,在 $296.2\sim 324.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内,出现了第二个放热峰,其峰值温度分别为 $212.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $312.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。通过在DSC曲线的基线与放热峰的拐点处作切线,可以得到相交点,进一步确认化合物4的起始分解温度为 $203.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。TG曲线在 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率下呈现两个明显的失重阶段,

第一次失重出现在 $203.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处,失重13.7%,可能是由于敏感硝氨的分解所致。第二次失重出现在 $297.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处,失重43.8%,代表化合物4的另一显著分解,可能是由于硝基发生断裂以及稠环分解所致。如图4所示。

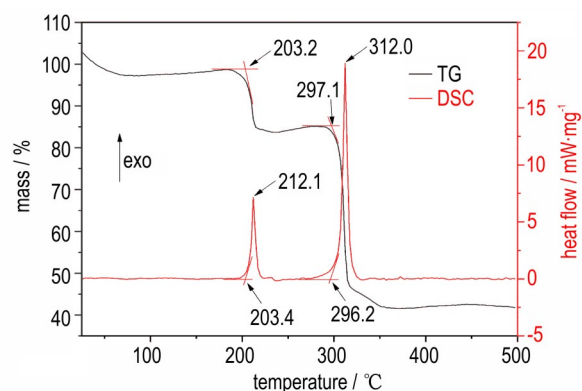


图4 化合物4的DSC和TG曲线

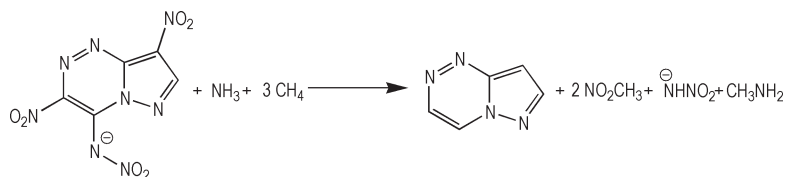
Fig.4 DSC and TG curves of compound 4

2.4 爆轰性能与感度分析

为进一步研究化合物 **4** 的爆轰参数和理化性质,利用 Gaussian 软件在 b3lyp/6-31⁺⁺g(d, p)^[26] 水平下对化合物 **4** 进行分子优化并计算单点能,然后利用等键方程(Scheme 3)计算得到生成焓。依据文献[27]计算得到化合物 **4** 的密度(298 K),根据该密度和生成焓,采用 EXPLO5(V6.01)软件^[28]计算得到了化合物 **4** 的理论爆轰性能,所得结果如表 4 所示。

由表 4 可知,化合物 **4** 在 150 K 显示出 2.021 g·cm⁻³ 的高密度,这可能归因于金属和配体之间的强配位,通过在同一平面上形成稳定的氢键,扩展了无溶剂的三维 MOF。含能材料的爆轰性能与其生成焓密切相关,生成焓越高,表示化合物燃烧时释放的热量也越大,因此爆轰

性能也越好。化合物 **4** 的理论爆速和爆压分别为 8717 m·s⁻¹, 33.5 GPa, 高于传统炸药 HNS(7612 m·s⁻¹, 24.3 GPa)^[29] 和 TNT(6881 m·s⁻¹, 19.5 GPa)^[30] 以及含能 MOF 材料 MOF(Zn)-3(6547 m·s⁻¹, 22.17 GPa)^[32], 接近 RDX(8878 m·s⁻¹, 34.9 GPa)^[31] 和 3D EMOF 材料 [Ag₂(2-ntz)₂]_n(8970 m·s⁻¹, 44.87 GPa)^[33]。此外,通过 BAM 跌落锤试验和 BAM 摩擦试验,分别对化合物 **4** 的撞击灵敏度(*IS*)和摩擦感度(*FS*)进行分析。结果(表 4)显示,化合物 **4** 的撞击和摩擦感度为(*IS*<3 J, *FS*=168 N),较 HNS(*IS*=5 J, *FS*=240 N)^[29] 和 TNT(*IS*=15 J, *FS*=353 N)^[30] 更为敏感,这是因为晶格中金属钾离子与有机配体形成刚性的配位结构,当受到外力撞击时,配位键急速断裂会引发能量急速释放,而导致感度较高。



Scheme 3 Isodesmic reaction for calculating the heats of formation of compound **4**

表 4 化合物 **4** 与其他含能材料的理化性能

Table 4 Physicochemical properties of compound **4** and other energetic materials

compound	$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\Delta H_f / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$T_p / ^\circ\text{C}$	$D / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	p / GPa	<i>IS</i> / J	<i>FS</i> / N
4	1.977 / 2.021(150 K)	286.6	203.4	8717	33.5	<3	168
HNS ^[29]	1.75	78.2	318.0	7612	24.3	5	240
TNT ^[30]	1.65	-67	295	6881	19.5	15	353
RDX ^[31]	1.80	86.3	204	8878	34.9	7.5	120
MOF(Zn)-3 ^[32]	2.22	2.899 ^a	308.2	6547	22.17	>40	>360
[Ag ₂ (2-ntz) ₂] _n ^[33]	2.805	5.550 ^a	301.8	8970	44.87	>40	>360

Note: ρ is the density at 298 K. ΔH_f is the calculated heat of formation. T_p is the thermal decomposition temperature determined by DSC exothermal peak at 5 °C·min⁻¹. *D* is the calculated detonation velocity. *p* is the calculated detonation pressure. *IS* is the impact sensitivity. *FS* is the friction sensitivity.

3 结论

(1) 研究以 5-氨基吡唑(**1**)为原料,经重氮化环化、环加成反应成功得到化合物 **3**,然后在发烟硝酸/乙酸酐混合体系中硝化,并通过氢氧化钾调节 pH,得到了一种新型含能化合物 4-硝氨-3,8-二硝基吡唑并[5,1-c][1,2,4]三嗪钾盐(**4**)。对化合物 **4** 的晶体结构、热分解特性及理化性能进行了测试与分析。

(2) 化合物 **4** 为无溶剂三维金属有机骨架(MOF),K⁺与富氮稠环含能配体形成致密刚性网络。相较于传统含能 MOF 中常用的过渡金属(如 Cu²⁺、Co²⁺),K⁺具有更高的配位灵活性,可同时与 8 个配位点键合,形成高密度(2.021 g·cm⁻³)且热稳定(分解温

度 203.4 °C)的骨架结构。然而,刚性的三维 MOF 结构,使得化合物 **4** 对抗外力的冲击和摩擦(*IS*<3 J, *FS*=168 N)的能力有所降低。

(3) 化合物 **4** 的理论爆速和爆压分别为 8717 m·s⁻¹ 和 33.5 GPa, 高于传统炸药 HNS 和 TNT 以及含能 MOF 材料 MOF(Zn)-3, 接近 RDX 和 3D EMOF 材料 [Ag₂(2-ntz)₂]_n。

参考文献:

- [1] WANG Ting-wei, XIE Zhi-ming, LU Zu-jia, et al. Preparation of primary explosive by self-assembly of combustible and oxidizing agents under acid[J]. *Inorganic Chemistry*, 2023, 62 (24): 9695-9701.
- [2] WANG Ting-wei, LU Zu-jia, YI Zhen-xin, et al. Study on primary explosive: Cu(ClO₄)₂-based energetic coordination com-

- pounds as a template[J]. *Crystal Growth & Design*, 2023, 23: 5528–5534.
- [3] LI Sheng-hua, WANG Yuan, QI Cai, et al. 3D energetic metal-organic frameworks: synthesis and properties of high energy materials[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(52): 14031–14035.
- [4] YANG Jun-qing, YIN Xin, WU Le, et al. Alkaline and earth alkaline energetic materials based on a versatile and multifunctional 1-aminotetrazol-5-one ligand[J]. *Inorganic Chemistry*, 2018, 57: 15105–15111.
- [5] GUO Zhao-qi, WANG Yu, LIU Xue-min, et al. Auxiliary ligand-directed synthesis of 3D energetic coordination polymer from discrete complex: enhanced energy density, thermal stability and energy performance[J]. *CrystEngComm*, 2019, 21(3): 462–469.
- [6] CHEN Xiang, GUO Zhao-qi, ZHANG Cong, et al. Constructing a 3D-layered energetic metal-organic framework with the strong stacking interactions of hydrogen-bridged rings: the way to an insensitive high energy complex[J]. *Cryst Eng Comm*, 2020, 22(33): 5436–5446.
- [7] YANG Feng, XU Yuan-gang, WANG Peng-cheng, et al. Oxygen-enriched metal-organic frameworks based on 1-(trinitromethyl)-1H-1,2,4-triazole-3-carboxylic acid and their thermal decomposition and effects on the decomposition of ammonium perchlorate[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2021, 13: 21516–21526.
- [8] YADAV A K, GHULE V D, DHARAVATH S. Promising thermally stable energetic materials with the combination of pyrazole-1,3,4-oxadiazole and pyrazole-1,2,4-triazole backbones: Facile synthesis and energetic performance[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(44): 49898–49908.
- [9] VEGA A, SERAFINI D, HERRERA F, et al. Azide-based high-energy metal-organic frameworks with enhanced thermal stability[J]. *Advanced materials*, 2019, 4(11): 14398–14403.
- [10] 王帆, 王毅, 王康才, 等. 含能金属有机骨架研究进展[J]. 含能材料, 2017, 25(6): 442–450.
WANG Zhi, WANG Yi, WANG Kang-cai, et al. Research progress in energetic metal-organic frameworks[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(6): 442–450.
- [11] LI Chuan, ZHANG Man, CHEN Qi-shan, et al. Three-dimensional metal-organic framework as super heat-resistant explosive: Potassium 4-(5-amino-3-nitro-1H-1,2,4-triazol-1-yl)-3,5-dinitropyrazole[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2017, 23: 1490–1493.
- [12] LI Wei, WANG Kang-cai, QI Xiu-juan, et al. Construction of a thermally stable and highly energetic metal-organic framework as lead-free primary explosives[J]. *Crystal Growth & Design*, 2018, 18: 1896–1902.
- [13] WANG Qian, SHAO Yan-li, LU Ming. Amino-tetrazole functionalized fused triazolo-triazine and tetrazolo-triazine energetic materials[J]. *Chemical Communications*, 2019, 55(43): 6062–6065.
- [14] ZHANG Sheng, YANG Qi, LIU Xiang-yu, et al. High-energy metal-organic frameworks (HE-MOFs): Synthesis, structure and energetic performance[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2016, 307: 292–312.
- [15] LIN Jian-di, CHEN Fei, XU Jian-gang, et al. Framework-interpenetrated nitrogen-rich Zn(II) metal-organic frameworks for energetic materials[J]. *ACS Applied Nano Mater*, 2019, 2(8): 5116–5124.
- [16] YIN Zhao-yang, HUANG Wei, TANG Yong-xin. Synthesis and properties of lead-free primary explosive: Potassium 5-(2,2-diamino-1-nitrovinyl) tetrazolate[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2021, 46(7): 1150–1154.
- [17] ZHENG Yue, ZHAO Xia, QI Xiu-juan, et al. Synthesis of 5-(1H-pyrazol-1-yl)-2H-tetrazole-derived energetic salts with high thermal stability and low sensitivity[J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2020, 1(2): 83–89.
- [18] ZHANG Ji-chuan, ZHANG Jia-heng, IMLER G H, et al. Sodium and potassium 3,5-dinitro-4-hydroypyrazolate: three-dimensional metal-organic frameworks as promising super-heat-resistant explosives[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, 2(10): 7628–7634.
- [19] 江成真, 刘顶, 刘文琴. 一种叠氮化钠的制备方法: CN102718197A[P], 2012.
JINAG Cheng-zhen, LIU Ding, LIU Wen-cen. A invention relates to a preparation method of sodium azide: CN102718197 A[P], 2012.
- [20] UNIES N. Recommendations on the transport of dangerous goods[M]. Manual of tests and criteria, 6th, United Nations Publication, New York, 2015: 79–127.
- [21] TANG Yong-xing, HE Chun-lin, IMLER G H, et al. Aminonitro groups surrounding a fused pyrazolo-triazine ring: A superior thermally stable and insensitive energetic material[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, 2: 2263–2267.
- [22] SREEDHAR B, KUMAR A S, YADA D. CuFe₂O₄ nanoparticles: A magnetically recoverable and reusable catalyst for the synthesis of 5-substituted 1H-tetrazoles[J]. *Tetrahedron Letters*, 2011, 52(28): 3565–3569.
- [23] LIU Yu-ji, QI Xiu-juan, ZHANG Wen-quan, et al. Construction of bicyclic 1,2,3-triazine N-oxides from aminocyanides[J]. *Organic Letters*, 2020, 23(3): 734–738.
- [24] GUTMANN B, GLASNOV T N, RAZZAQ T, et al. Unusual behavior in the reactivity of 5-substituted-1H-tetrazoles in a resistively heated microreactor[J]. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 2011, 7(1): 503–517.
- [25] Crystal Explorer 13.5[CP]. <https://community.chocolatey.org/packages/crystalexplorer>.
- [26] LEE C, YANG Wei-tao, PARR R G. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density[J]. *Physical Review B*, 1988, 37(2): 785–789.
- [27] YANG Chen, CHEN Lei, WU Wen-kang, et al. Investigating the stabilizing forces of pentazolate salts[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 4(1): 146–153.
- [28] SINGH J, STAPLES R J, JEAN'NE M S. Engineering bistetrazoles: (E)-5,5'-(ethene-1,2-diyl) bis(1H-tetrazol-1-ol) as a new planar high-energy-density material[J]. *Materials Advances*, 2022, 3(14): 6062–6068.
- [29] WILLIAMS D L, KUKLENZ K D. A determination of the hansen solubility parameters of hexanitrostilbene (HNS)[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2009, 34(5): 452–457.
- [30] RYKACZEWSKI K A, BECKER M R, ANANTPUR M J, et al. Photochemical strategies enable the synthesis of tunable azetidene-based energetic materials[J]. *Journal of the Ameri-*

- can Chemical Society, 2022, 144(41): 19089–19096.
- [31] BUSHUYEV O S, BROWN P, MAITI A, et al. Ionic polymers as a new structural motif for high-energy-density materials[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134: 1422–1425.
- [32] 史庆嵘, 苏辉, 李亚琼, 等. 一种双配体耐热含能金属有机骨架材料的合成及性能[J]. 含能材料, 2020, 28(7): 609–617.
- SHI Qing-rong, SU Hui, LI Ya-qiong, et al. Synthesis and properties of a heat-resistant biligand energetic metal-organic framework material[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(7): 609–617.
- [33] 屈晓妮, 翟连杰, 夏正强, 等. 无溶剂的能量 Ag(I)-MOFs 的制备及爆炸与安全性能[J]. 含能材料, 2018, 26(11): 937–944.
- QU Xiao-ni, ZHAI Lian-jie, XIA Zheng-qiang, et al. Preparation, detonation and safety performance of the solvent-free energetic Ag(I)-MOFs[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(11): 937–944.

Synthesis and Properties of a New Pyrazolo-triazine-based Energetic K-MOF

CHEN Zheng-guo¹, ZHANG Li¹, ZOU Jia¹, LI Hao-ran¹, ZHANG Xiao-tian², XIE Hu-gen¹, SHI Hai-chuan¹, ZHOU Qian-zai¹, HUANG Ming³, YANG Hai-jun^{1,2,3}

(1. School of Materials and Chemistry, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. Yibin North Chuanan Chemical Industries Co., Ltd, Yibin 644219, China; 3. Institute of Chemical Materials China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621999, China)

Abstract: Energetic potassium 3, 8-dinitro (pyrazolo [5, 1-c] [1, 2, 4] triazin-4-yl) nitramide (**4**) with a 3-dimensional metal-organic framework (3D EMOF) was synthesized *via* diazotization, cycloaddition and nitration by using 5-aminopyrazole (**1**) as raw material. Compound **4** was characterized and analyzed by nuclear magnetic resonance (NMR), Fourier infrared spectroscopy (FT-IR), mass spectrometry (MS), single crystal X-ray diffraction (SC-XRD), and differential scanning calorimetry (DSC). The friction sensitivity and impact sensitivity of compound **4** were tested according to BAM standard. The detonation performance of compound **4** was predicted by EXPLO 5 software based on isodesmic reaction. Results show that the crystal of compound **4** belongs to monoclinic system, space groups Pn and $P2_1/c$, exhibits a 3-dimensional metal-organic framework (MOF) structure with a density of $2.021 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ at 150 K. Compound **4** has a thermal decomposition temperature of $203.4 \text{ }^\circ\text{C}$, a theoretical detonation velocity of $8717 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, a theoretical detonation pressure of 33.5 GPa, a friction sensitivity of 168 N, and an impact sensitivity $<3 \text{ J}$.

Key words: 3D EMOF; nitrogen-rich ring-fused compound; organic synthesis; energetic salt; crystal structure; properties

CLC number: TJ55;O64

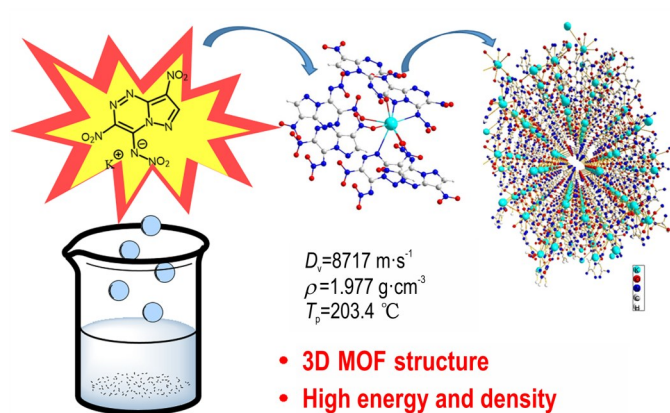
Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2025024

Grant Support: National Natural Science Foundation of China(No.22075260); Natural Science Foundation of Sichuan Province (No.2022NSFSC0288)

(责编:姜梅)

图文摘要:



Energetic potassium 3,8-dinitro(pyrazolo[5,1-c][1,2,4]triazin-4-yl)nitramide with a 3-dimensional metal-organic framework was synthesized *via* diazotization, cycloaddition and nitration by using 5-aminopyrazole as raw material. It has high density, high thermal decomposition temperature and good detonation velocity.