文章编号:1006-9941(2025)06-0565-08

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

(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 621999)

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-硝氨-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度 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,P2₁/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 g·cm⁻³;化合物 4 的热分解温度为 203.4 ℃,理论爆速为 8717 m·s⁻¹,理论爆 压为 33.5 GPa,摩擦感度为 168 N,撞击感度<3 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或六元环的硝基、氮原子等配位是构建高密度三维EMOF的一种常用策略^[8-10]。2017年,LiC等^[11]报道了一种吡唑联三唑的三维EMOF材料,该材料具有良好的耐热性,分解温度为323℃。2018年,LiW等^[12]报道了一种基于二硝氨基吡嗪类钾盐的三维EMOF材料,其爆轰性能优异,

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 爆速高达9660 m·s⁻¹。然而,基于平面型富氮稠环的 三维EMOF却鲜见报道。富氮稠环含能化合物具有高 密度、高生成焓、高耐热性等特点^[13],使其具有作为高 能三维EMOF优良富氮配体发展的潜力。

已报道的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)离子配 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。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,使得钾基EMOF在含能材料领域得到了广泛关 注^[16-17]。在含能分子中引入硝基及硝氨等含能基团可 以有效提高其能量密度和爆轰性能。2019年,Zhang J 等^[18]基于硝基或硝氨基取代唑环来制备钾基三维 EMOF,部分EMOF材料表现出高能量密度和良好的 爆轰性能。

本研究利用了富氮杂稠环骨架的高氮含量与刚性 共轭特性,结合钾离子配位能力适中、原子质量小等优 势,并通过引入硝基和硝氨基来提升能量密度,开展了 K-MOF材料的合成研究。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 EMOF 4-硝

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,2025,33(6):565-572. 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*),2025,33(6):565-572.

CHINESE JOURNAL OF ENERGETIC MATERIALS

氨-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有限公 司;叠氮化钠,自制^[19];亚硝酸钠(NaNO₂)、盐酸 (HCl)、醋酸钠(AcONa)、氯化铵(NH₄Cl)、氢氧化钾 (KOH)、*N*,*N*-二甲基甲酰胺(DMF)、醋酸酐(Ac₂O)、 发烟硝酸(fuming HNO₃),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,中国赛莫飞世尔科技;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;BAM摩擦感度仪,FSKM 10,捷克 OZM公司;BAM 撞击感度仪,BFH 12,捷克 OZM公司。

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),最后经发烟 硝酸/乙酸酐硝化、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 NaNO₂(1.00 g,14.50 mmol)溶于16 mL 水中,制得溶液B。保持0~5 ℃,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 ℃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10%盐酸调节 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, DMSO-*d*₆, 25 ℃)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, 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-H]⁻。

(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 Ac₂O加入圆底烧瓶中,冷却至-5~0 ℃, 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 ℃。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, DMSO- d_6 , 25 ℃) δ : 9.01(s, 1H, — CH); ¹³C NMR(125 MHz, DMSO- d_6 , 25 ℃) 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 ℃・min⁻¹): 203.4 ℃(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2mL溶液置于干净的小玻璃瓶中,于室温下缓慢 挥发溶剂,约3d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℃·min⁻¹,温度范围为25~500℃。

性能计算:运用密度泛承理论中的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。

BAM测试:按照文献[20]BAM测试标准,药量 (30±1) mg,落锤质量 0.5 kg,环境温度 10~35 ℃,相 对湿度不大于80%,测试化合物4的撞击感度和摩擦 感度。

NH-

2 结果与讨论

2.1 合成

参考文献[22],合成得到化合物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。化合物3具有邻氨基四唑结构,在硝化条 件下可望合成得到三元稠环化合物 5^[23]。。化合物 3 在不同硝化条件下并未生成化合物5,在发烟硝酸/乙 酸酐体系硝化,KOH调节pH为2,得到了4-硝氨-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 6^[24],进一步发生脱羧硝化和硝氨化反应生 成中间体7,调节pH为2得到化合物4。采用相同 反应条件,化合物6可以转化为化合物4,从而确证了 上述反应机理。(Scheme 2)。

O₂N

O₂N

HN NO2

7

KOH

NO,

 NO_2



fuming HNO₂/Ac₂(

HOOC

NH-

6

Scheme 2 Possible synthetic mechanism of compound 4

fuming HNO3/Ac2O

2.2 晶体结构分析

采用 X-射线单晶衍射仪对化合物 4 晶体结构进 行分析,结果见表1和表2。由表1可见,化合物4的 晶体属单斜晶系, P2,/c空间群(CCDC: 2415131), 晶胞中有4个分子,在150K时晶体密度为 2.021 g·cm⁻³。由表2可见, 吡唑和三嗪上的C-C的 键长为1.386~1.430Å,介于C--C单键(1.540Å)和 C=C双键(1.340Å)之间;吡唑、三嗪和硝氨上的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(1.250Å)之间,表明稠环和硝氨上均产 生了共轭效应,使得化合物表面的电荷更加分散,增强 了化合物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NO,中的N原子和硝氨基中 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。

к⁺ N. NO/

化合物4的有机配体为含稠环结构的硝氨基衍生 物,其主要配位位点包括:(1)稠环芳香体系中的氮原 子;(2)硝氨基(-NH-NO,)中的胺基氮原子;(3) 硝基(-NO₃)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,分别

parameter 4 empirical formula C ₅ HKN ₈ O ₆		parameter	4 0.576		
		μ / mm ⁻¹			
formula weight	308.212	<i>F</i> (000)	617.4		
temperature/K	150.00 (10)	crystal size / mm ³	0.29×0.21×0.2		
crystal system	monoclinic	radiation	$MoK_{\alpha}(\lambda=0.71073)$		
space group	P2 ₁ /c	theta range for data collection / (°)	4.82 to 52.78		
<i>a</i> / Å	6.4616(9)	index ranges	-6 <h<8,-18<k<19,-12<<i>l<12</h<8,-18<k<19,-12<<i>		
<i>b</i> / Å	15.609(2)	reflections collected	7067		
<i>c</i> / Å	10.1426(13)	independent reflections	$2064[R_{int}=0.0941, R_{sigma}=0.0936]$		
α/(°)	90	data / restraints / parameters	2064 / 0 / 181		
β/(°)	97.938(4)	goodness-of-fit on F^2	1.143		
γ / (°)	90	final <i>R</i> indexes $[I \ge 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0598$, $wR_2 = 0.1188$		
volume / ų	1013.2 (2)	final <i>R</i> indexes[all data]	$R_1 = 0.1143$, $wR_2 = 0.1514$		
Ζ	4	largest diff. peak / hole / e・Å ⁻³	0.76 / -0.82		
$ ho_{\rm calc} / {\rm g} \cdot {\rm cm}^{-3}$	2.021	CCDC deposition number	2415131		

表1 化合物4的晶体数据和结构优化参数

Table 1	Crv	stal data	and	structure o	ptimization	parameters	of	compound	4
rabic r	Ciy	star uata	anu	structure o	punnzation	parameters	01	compound	-

表2 化合物4的部分化学键长和二面角

Tab	le 2	Selected	bond	lengths	and	dihedra	s of	f compound	4
-----	------	----------	------	---------	-----	---------	------	------------	---

bond	bond lengths / Å	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)







a. molecular structure b.

b. coordination environment of ligand



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

与稠环上的五个氧原子、三个氮原子配位,通过配体与钾离子穿插交联的方式延伸为三维MOF骨架。 其中,K一O键长为2.717~3.096Å,K一N键长为2.855~3.293Å。图2a~b为化合物4沿a轴延伸的 层状 3D MOF结构图和沿a轴的视图。由图2a~b 可见,化合物4具有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。 通过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(K…O、 K…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。



a. the 3D MOF extended along the *a*-axis

b. view along the *a*-axis

图2 化合物4沿a轴扩展3D MOF结构图与沿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

化合物4中O…O、K…O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%。氢键有利于提升化合物的稳定性,使化合物4 的结构更稳定。

2.3 热性能分析

研究通过TG-DSC实验评估了化合物4的热稳定 性。从图4中DSC曲线可以看出,在5℃·min⁻¹的升 温速率下,化合物4在203.4~220.3℃内出现了第一 个放热峰,在296.2~324.2℃内出现了第二个放热 峰,其峰值温度分别为212.1℃和312.0℃。通过在 DSC曲线的基线与放热峰的拐点处作切线,得到相 交点,确认化合物4的起始分解温度为203.4℃。 TG曲线在5℃·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℃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 ℃处,失重 43.8%,可能是由于硝基 以及稠环分解所致。

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,



图 4 化合物 4 的 DSC 和 TG 曲线

Fig.4 DSC and TG curves of compound 4

CHINESE JOURNAL OF ENERGETIC MATERIALS

利用 Gaussian 软件在 b3lyp/6-31⁺⁺g(d, p)^[26]水平下 对化合物 4 进行分子优化与单点能计算,利用等键方 程(Scheme 3)计算生成焓。依据文献[27]计算化合 物 4 的 密 度(298 K),根据密度和生成焓,采用 EXPLO5(V6.05.04)软件^[28]得到的化合物 4 的理论爆 轰性能如表 4 所示。

由表4可见,化合物4在150K显示出较高密度 (2.021 g·cm⁻³),这归因于该化合物具有致密的三维堆 积结构。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具有较高的生成焓, 其理论爆速和爆压分别为8717 m·s⁻¹和33.5 GPa, 高于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 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*)进行检 测。表4显示,化合物4的撞击和摩擦感度(*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	可其他含能材	材料的理位	化性能
----------	--------	-------	-----

Table 4 Physicochemical properties of compound 4 and other energetic materials

compound	$\rho / g \cdot cm^{-3}$	$\Delta H_{\rm f} / \rm kJ \cdot mol^{-1}$	<i>T</i> _p / ℃	$D / \mathbf{m} \cdot \mathbf{s}^{-1}$	p / GPa	<i>IS /</i> J	FS / 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 kJ•g ⁻¹	308.2	6547	22.17	>40	>360
$[\operatorname{Ag}_2(2-\operatorname{ntz})_2]_n^{[33]}$	2.805	5.550 kJ•g ⁻¹	301.8	8970	44.87	>40	>360

Note: ρ is the density at 298 K. ΔH_i 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. ρ is the calculated detonation pressure. *IS* is the impact sensitivity. *FS* is the friction sensitivity.

3 结论

(1)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3-四唑基-4-氨基吡唑并[5,1-c] [1,2,4]三嗪(3),然后在发烟硝酸/乙酸酐混合体系 中硝化,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)。

(2)化合物 4 是一种无溶剂的钾基三维金属有机 骨架材料。在化合物 4 的晶体结构中,K*展现出良好 的配位灵活性,每个 K*与 8 个配位位点键合,构建出具 有 高 密 度(2.021 g·cm⁻³)且 热 稳 定(分 解 温 度 203.4 ℃)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:

- 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 compounds 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 en-

含能材料

ergy 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] 王帜, 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
- [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-1*H*-1,2,4-triazol-1-yl)-3, 5 dinitropyrazole [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2017, 23: 1490-1493.

(6): 442 - 450.

- [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-(1*H*-pyrazol-1-yl)-2*H*-tetrazolederived 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-hydropyrazolate: 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,刘文岑.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. $CuFe_2O_4$ nanoparticles: A magnetically recoverable and reusable catalyst for the synthesis of 5-substituted 1*H*-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-1*H*-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 (1*H*-tetrazol-1-ol) as a new planar high-energy-density material[J]. *Materials Advanc*es, 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 azetidine-based energetic materials [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(41): 19089–19096.
- [31] BUSHUYEV O S, BROWN P, MAITI A, et al. lonic polymers as a new structural motif for high-energy-density materials[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134: 1422-

CHINESE JOURNAL OF ENERGETIC MATERIALS

含能材料

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-jun¹

(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 $P2_1/c$, exhibits a 3-dimensional metal-organic framework (MOF) structure with a density of 2.021 g·cm⁻³ at 150 K. Compound **4** has a thermal decomposition temperature of 203.4 °C, a theoretical detonation pressure of 33.5 GPa, a friction sensitivity of 168 N, and an impact sensitivity of <3 J.

Key words: 3D EMOF;nitrogen-rich ring-fused compound;organic synthesis;energetic salt;crystal structure;propertiesCLC number: TJ55;O64Document code: ADOI: 10.11943/CJEM2025024Grant support: National Natural Science Foundation of China(No.22075260); Natural Science Foundation of Sichuan Province
(No.2022NSFSC0288)Document code: A

(责编: 姜 梅)