

## Простой способ получения 3,5-динитримино-1,2,4-триазола и его солей

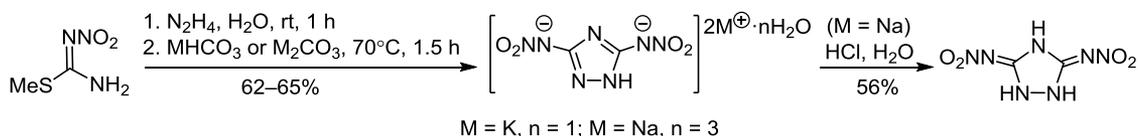
Александр М. Астахов<sup>1\*</sup>, Денис В. Антишин<sup>1</sup>, Виталий А. Ревенко<sup>1</sup>,  
Александр Д. Васильев<sup>2,3</sup>, Эдуард С. Бука<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Сибирский государственный университет науки и технологий им. М. Ф. Решетнёва,  
пр. им. газеты "Красноярский рабочий", 31, Красноярск 660037, Россия  
e-mail: alexastachov@mail.ru

<sup>2</sup> Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН,  
Академгородок, 50, стр. 38, Красноярск 660036, Россия; e-mail: adva@iph.krasn.ru

<sup>3</sup> Сибирский федеральный университет,  
Свободный пр., 79, Красноярск 660041, Россия

Поступило 1.02.2017  
Принято 24.05.2017



В реакции 2-метил-1-нитроизоциомочевины с гидразином в присутствии гидрокарбонатов (карбонатов) щелочных металлов образуются соли 3,5-динитримино-1,2,4-триазола. Эти же соли также образуются при реакции 2-метил-1-нитроизоциомочевины с щелочными солями 4-нитросемикарбазида. Впервые синтезирован и охарактеризован высокоэнергоемкий 3,5-динитримино-1,2,4-триазол, который может быть легко получен из его динатриевой соли действием HCl.

**Ключевые слова:** 3,5-динитрамино-1,2,4-триазол, 3,5-динитримино-1,2,4-триазол, нитрамины, нитримины, 1,2,4-триазолы, нуклеофильное замещение, энергоемкие вещества.

Производные 1,2,4-триазола, содержащие в качестве заместителей различные эксплозифорные группы, представляют несомненный интерес как высокоэнергетические соединения – взрывчатые вещества, компоненты порохов и твердых ракетных топлив.<sup>1</sup> 3,5-Динитримино-1,2,4-триазол (**1**) рассматривался в качестве одного из гипотетических перспективных высокоэнергетических соединений.<sup>2</sup>

Несмотря на то, что соли 3,5-динитримино-1,2,4-триазола (ранее считались солями 3,5-динитрамино-1,2,4-триазола) известны достаточно давно,<sup>3</sup> само соединение **1** в свободном виде получено не было. В отличие от 3(5)-амино-1,2,4-триазолов прямое нитрование 3,5-диамино-1,2,4-триазола не приводит к желаемому динитримину, вероятно, из-за диазотирования одной из аминогрупп с последующей полной деструкцией diaзониевого производного.<sup>4</sup>

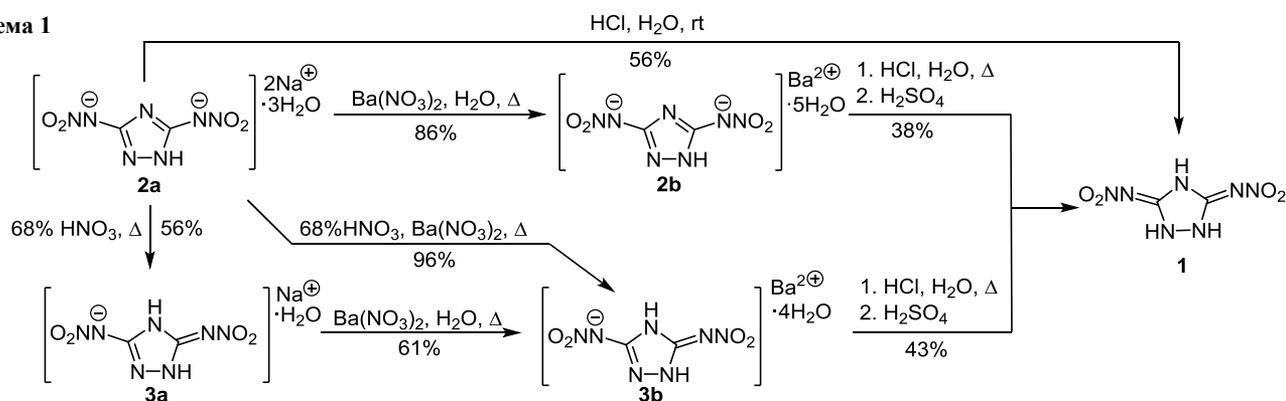
Описанная ранее попытка получить соединение **1** из его моноаммониевой соли под действием конц. HNO<sub>3</sub> была неудачной; выделен лишь сольват этой соли с HNO<sub>3</sub>, который разрушался при перекристаллизации с регенерацией исходной моноаммониевой соли.<sup>3c</sup> Для получения свободной кислоты **1** нами был разработан

метод, основанный на осаждении малорастворимого BaSO<sub>4</sub> при действии H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на растворы бариевых солей динитримина **1** (соединений **2b** или **3b**, схема 1). Метод оказался успешным и позволил впервые получить динитримин **1** в свободном виде. Важно отметить, что соединение **1** обладает чрезвычайно высокой кислотностью (pK<sub>a</sub><sup>1</sup> –2.0, определен спектрофотометрическим и потенциометрическим титрованием соли<sup>3c</sup>).

В ходе последующих исследований, направленных на получение монанатриевой соли **3a** из динатриевой соли **2a** под действием HCl, нами неожиданно был выделен осадок с т. разл. 125 °С, оказавшийся динитримин **1**. Таким образом, соединение **1** может быть легко получено при действии на раствор динатриевой соли **2a** соляной кислотой (схема 1).

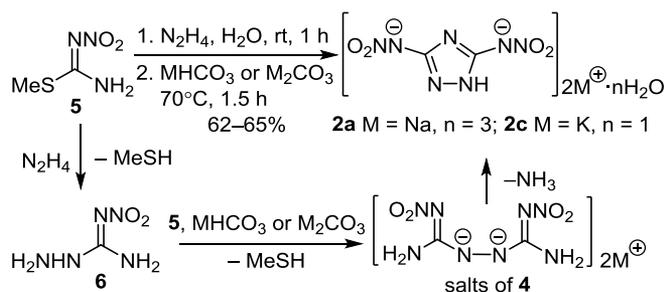
Известные методы получения солей соединения **1**<sup>3</sup> не являются простыми, что связано с их многостадийностью. В этих методах образование 1,2,4-триазольного цикла происходит при циклизации 2,5-динитробигуанидина (**4**) в щелочной среде. Исходное соединение **4**, в свою очередь, должно быть синтезировано отдельно либо получено *in situ* при действии гидразина на 2-нитрогуанидин<sup>3c</sup> или 1,2-динитрогуанидин.<sup>3b</sup>

Схема 1



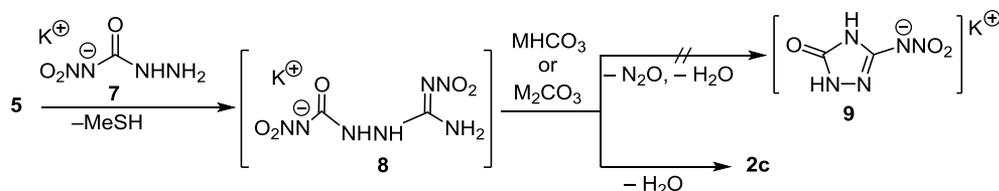
Нами разработан простой одностадийный метод синтеза динатриевой и дикалиевой солей 3,5-динитроимино-1,2,4-триазола **2a,c** из легкодоступной 2-метил-1-нитроизотиомочевины (**5**) (схема 2). Образование 1,2,4-триазольного цикла в этом методе, очевидно, также происходит при циклизации соединения **4**, образующегося в ходе двух последовательных реакций нуклеофильного замещения. На первой стадии соединение **5** реагирует с гидразином, образуя 1-амино-2-нитрогуанидин (**6**), который далее реагирует с соединением **5** с образованием солей соединения **4**.

Схема 2



Альтернативный путь, ведущий к солям соединения **1**, был обнаружен нами при исследовании реакции соединения **5** с калиевой солью 4-нитросемикарбазида (**7**). В этой реакции мы ожидали получить соль 2,5-динитро-1-уреидогуанидина **8** либо продукты ее дальнейшей циклизации – производные 1,2,4-триазола **9** или **2c** (схема 3). Выделение из реакционной смеси соли **2c** не противоречит предлагаемой схеме превращений. Однако изучение кинетики гидролиза 4-нитросемикарбазида и его солей<sup>5</sup> дает основание считать, что реакция и в этом случае протекает по пути, схожему со схемой 2. Легкогидролизуемая при нагревании в водном растворе соль **7** является при этом лишь источником гидразина.

Схема 3



Ошибочное мнение о первичном нитраминном строении солей соединения **1** сформировалось в 50-е гг. прошлого века.<sup>3a</sup> В то время еще не было однозначно доказано нитриминное строение нитрогуанидина (предполагалась возможность его существования в двух формах – первичной нитраминной и нитриминной).<sup>6</sup> Результаты рентгеноструктурного анализа аммониевой и калиевой солей соединения **1**, выполненные в 1985 г., также были интерпретированы в соответствии с ошибочной точкой зрения, приписывающей им нитраминное строение.<sup>7</sup> Однако положения атомов водорода в этой работе не были определены экспериментально! Авторы работы<sup>7</sup> разместили атомы водорода произвольно, заведомо считая соединение **1** первичным нитраминном.

Анализируя экспериментальные данные работы,<sup>7</sup> мы обнаружили, что если атомы водорода находились бы в положениях, отвечающих первичному нитраминному строению (то есть как предложено в статье<sup>7</sup>), то в кристалле наблюдались бы очень короткие межмолекулярные контакты  $\text{H}\cdots\text{H}$  (1.25 Å) и  $\text{K}\cdots\text{H}$  (2.19 Å) (рис. 1).<sup>8</sup> Однако это невозможно (обычная длина контактов  $\text{H}\cdots\text{H}$  2.01–2.31 Å, а сумма ионного  $\text{K}^+$  и ван-дерваальсова радиусов атома водорода составляет 2.76 Å).<sup>9</sup> Напротив, если мы разместим атомы водорода в нитриминные положения, то таких противоречий не возникает, и мы видим сеть внутри- и межмолекулярных водородных связей, типичную для нитриминов (рис. 2).<sup>8,10</sup> Нитриминное строение моносолей соединения **1** однозначно подтверждается недавно опубликованными структурными данными для гидразиниевой соли.<sup>11</sup>

Строение двойной соли **2a** установлено методом РСА (рис. 3). Все атомы водорода локализованы из разностных синтезов электронной плотности и уточнялись свободно (без наложения ограничений) в изотропном приближении. Локализация атома водорода у азота триазольного цикла и параметры валент-

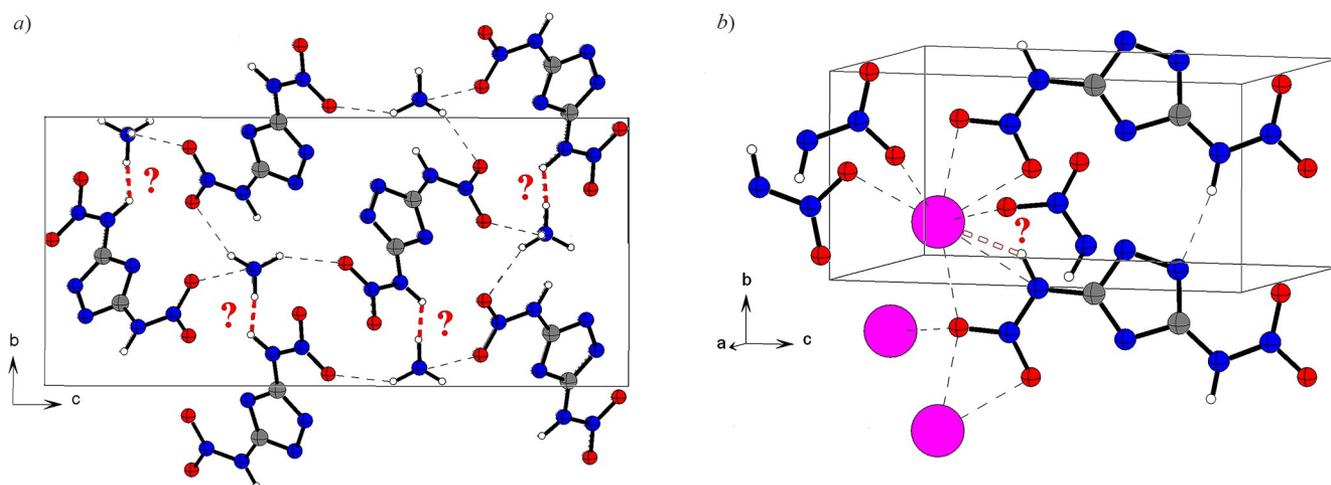


Рисунок 1. Кристаллическое строение а) аммониевой и б) калиевой солей соединения 1, воспроизведенное по данным работы.<sup>7</sup>

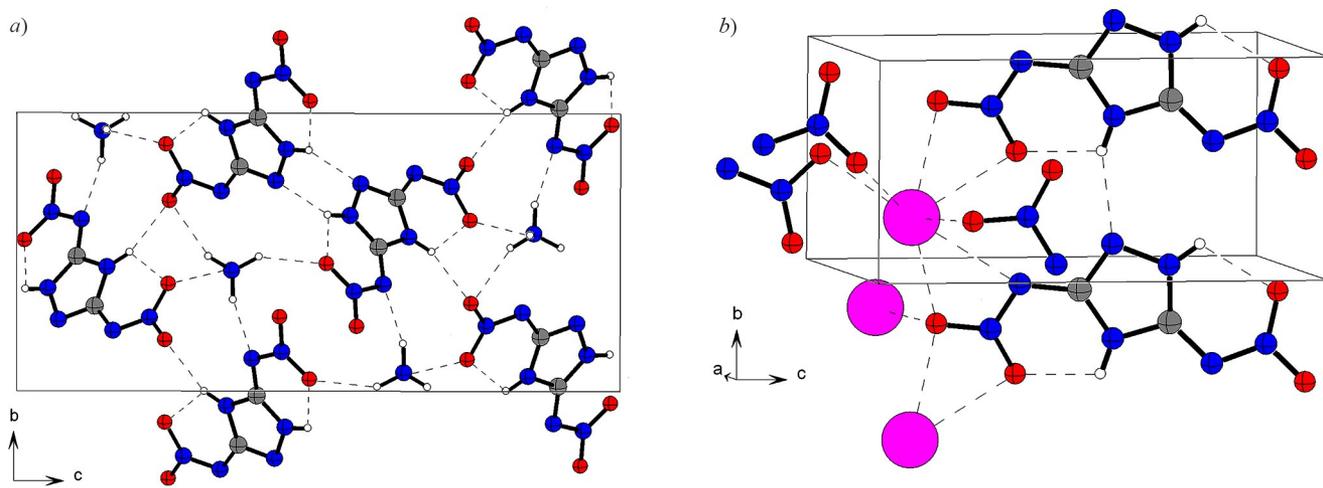


Рисунок 2. Кристаллическое строение а) аммониевой и б) калиевой солей соединения 1 в соответствии с откорректированными данными работы.<sup>7</sup>

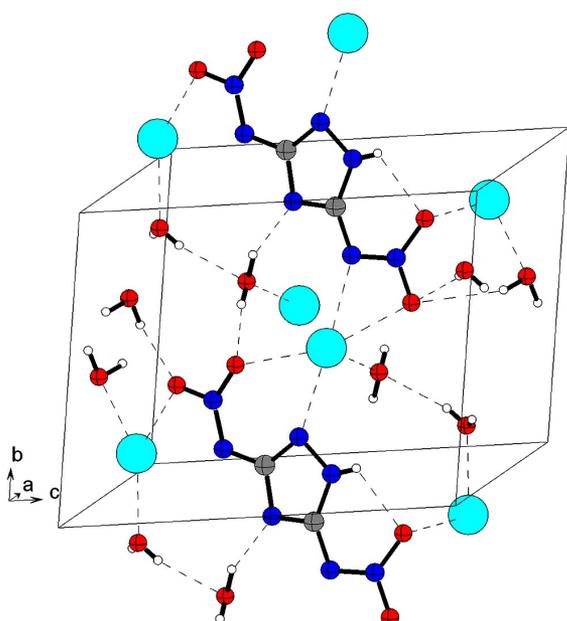


Рисунок 3. Кристаллическое строение соли 2а.

ных углов и связей свидетельствуют о нитриминном строении по крайней мере одной из групп  $\text{NNO}_2$ .

Попытки вырастить кристаллы соединения 1, пригодные для рентгеноструктурного исследования, не привели к успеху. Поэтому однозначных прямых доказательств нитриминного строения соединения 1 на сегодняшний день нет. В принципе возможны три варианта строения соединения 1: нитримин А, первичный нитрамин В и нитрамино-нитримин С (рис. 4).

Ранее нами было показано, что соединения, известные как 3(5)-нитрамино-1,2,4-триазолы, являются в действительности нитриминами.<sup>12</sup> Позднее это было подтверждено многочисленными данными РСА для других подобных соединений.<sup>1b,4,13</sup>

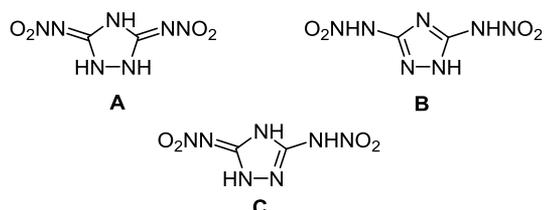


Рисунок 4. Возможные варианты строения соединения 1.

Результаты квантово-химических расчетов различного уровня также неизменно показывают большую энергетическую выгодность нитриминных структур.<sup>14</sup> Однако оказалось, что 5-нитрамино-3-нитро-1*H*-1,2,4-триазол, по данным РСА, является первичным нитрамино.<sup>15</sup> При этом квантово-химические расчеты показывают все же предпочтительность нитриминной формы этого соединения.<sup>14</sup> Поскольку квантово-химические расчеты выполнены для уединенной молекулы (моделируют строение вещества в газовой фазе), то различие с данными РСА, видимо, связано с влиянием сил межмолекулярного взаимодействия в кристаллической решетке. Сильное влияние межмолекулярного взаимодействия, в частности водородных связей, на молекулярное строение нитриминнов известно.<sup>16</sup>

На наш взгляд, данные РСА солей соединения **1** свидетельствуют в пользу нитриминного строения **A** и самого соединения **1**, поскольку маловероятно ожидать при уходе одного протона в процессе солеобразования переходов оставшихся атомов водорода с одних атомов азота на другие.

Казалось бы, спектры ЯМР могли бы помочь в выборе между возможными вариантами строения соединения **1**. Однако в спектре ЯМР <sup>1</sup>H соединения **1** только один уширенный сигнал протонов (11.21 м. д.), что типично для систем с быстрым протонным обменом. В спектре ЯМР <sup>13</sup>C также только один сигнал с химическим сдвигом 148.3 м. д. Это свидетельствует о симметричной структуре молекулы в растворе. В спектре ЯМР <sup>15</sup>N наблюдаются только четыре сигнала семи атомов азота, что также может быть объяснено симметрией молекулы **1**. Сигнал с химическим сдвигом –25.1 м. д. принадлежит атомам азота нитрогрупп; сигнал фрагмента  $\text{NNO}_2$  проявляется при –179.6 м. д.; сигнал при –215.4 м. д. соответствует атомам азота триазольного цикла в положениях 1, 2, а при –291.2 м. д. – атому азота в положении 4. Таким образом, спектры ЯМР свидетельствуют о симметричной структуре молекулы соединения **1**, но считать это однозначным доказательством нитриминного строения **A** нельзя, так как такой результат может быть следствием быстрого протонного обмена в растворе (в шкале времени ЯМР).

Максимум поглощения ( $n \rightarrow \pi^*$ -переход) в электронном спектре соединения **1** совпадает по длине волны (318 нм) и экстинкции (4.21) с таковым для моносолей соединения **1**, что не удивительно, поскольку соединение **1** по первой ступени диссоциации является сильной кислотой и в водном растворе находится главным образом в форме моноаниона. По сравнению с УФ спектрами 1,2,4-триазолов с одной нитриминной группой<sup>12</sup> в УФ спектре соединения **1** наблюдается bathochromic сдвиг, который можно объяснить наличием сквозного сопряжения между молекулярными фрагментами моноаниона соединения **1**.

Параметры кристаллической решетки соединения **1** были определены из порошковых дифракционных данных, полученных при комнатной температуре. У кристаллов моноклинная сингония, пространственная группа  $P2_1/n$ , параметры ячейки:  $a$  12.028(2),

$b$  10.521(2),  $c$  10.920(2) Å;  $\beta$  97.70(1)°;  $Z$  8;  $V$  1369.5(4) Å<sup>3</sup>,  $d_{\text{рент.}}$  1.834 г/см<sup>3</sup>.

Интересно отметить, что плотность соединения **1** меньше, чем его моноаммониевой (1.84 г/см<sup>3</sup>)<sup>7</sup> и особенно моногидразиниевой солей (1.91 г/см<sup>3</sup>).<sup>11</sup> В большинстве случаев простейшие органические соли нитросоединений имеют плотность меньше, чем у исходного нитросоединения.<sup>1b</sup>

Расчетные взрывчатые характеристики соединения **1** достаточно высокие и находятся примерно на уровне такого мощного взрывчатого вещества, как гексоген<sup>17</sup> (табл. 1). Для оценки возможности практического применения соединения **1** была изучена его чувствительность к тепловым и механическим воздействиям.<sup>17</sup> Чувствительность к тепловому воздействию определялась по зависимости задержки времени вспышки от температуры по стандартной методике.<sup>18</sup> Вспышка соединения **1** сопровождается мощным звуком и выбросом пламени. Чувствительности к удару соединения **1** выше, чем у гексогена, и находится на уровне других подобных гетероциклических нитриминнов<sup>19</sup> (табл. 1).

Несмотря на достаточно высокие энергетические характеристики, соединение **1** имеет существенные недостатки: высокую кислотность, низкий уровень термической стабильности и высокий уровень чувствительности к удару. В то же время органические соли соединения **1** представляют несомненный интерес. Так, например, скорость детонации гидразиниевой соли при плотности 1.8 г/см<sup>3</sup> составляет 9.0 км/с (экспериментальное значение), при этом сама соль имеет меньшую чувствительность к удару и большую термическую стабильность, чем соединение **1**.<sup>11</sup> При своей максимальной плотности это соединение превосходит по детонационным параметрам октоген.

Таким образом, 3,5-динитримино-1,2,4-триазол и его соли могут быть легко получены из доступной 2-метил-1-нитроизоцианомочевинны. Соли 3,5-динитримино-1,2,4-триазола, по данным РСА, являются нитриминами. Несмотря на то, что спектральные данные 3,5-динитр-

**Таблица 1.** Энергетические характеристики соединения **1** и гексогена

Параметр	Соединение <b>1</b>	Гексоген
Брутто-формула	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N <sub>7</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub>
Кислородный баланс, %	–12.7	–21.6
$\rho_0$ , г/см <sup>3</sup>	1.83	1.80
$\Delta H_f^\circ$ , кДж/моль	+194	+61.5
$Q_{\text{взр.}}$ , МДж/кг	5.55	5.40
$V_0$ , м <sup>3</sup> /кг	0.742	0.762
$D$ , км/с	8.88	8.77 <sup>20</sup>
$P_{\text{Сл}}$ , ГПа	34.3	36.1 <sup>20</sup>
$T_{\text{всп.}}^{\text{Sc}}$ , °C	139.5*	260 <sup>18c</sup>
Чувствительность к удару (5 кг)	< 4 (0%)	25 (50%) <sup>18a</sup>
$H$ , см	16 (100%)	

\*  $E_a$  108.5 кДж/моль,  $\lg A$  10.48.

имино-1,2,4-триазола не позволяют однозначно сделать выбор между нитраминным и нитриминным его строением, последнее наиболее вероятно.

### Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на спектрометре с преобразованием Фурье Nicolet IMPACT-400D с разрешением  $4\text{ см}^{-1}$ . УФ спектры зарегистрированы на спектрофотометре Shimadzu UV-1601 в водных растворах с концентрацией  $10^{-4}\text{ М}$ , толщина кюветы 1 см. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{15}\text{N}$  записаны на приборе Bruker Avance III (600, 150 и 60 МГц соответственно) при комнатной температуре в растворе ацетона- $d_6$  с использованием ТМС в качестве внутреннего стандарта (для ядер  $^{15}\text{N}$  относительно  $\text{MeNO}_2$ ). Спектры ЯМР  $^{15}\text{N}$  записаны с помощью разных импульсных последовательностей (zggig и ineptrd). Элементный анализ выполнен на приборе Vario ELIII. Температуры плавления и разложения определены на приборе ПТП. Чувствительность к удару изучена на копре К-44-П $^{18\text{с}}$  при массе груза 5 кг и навеске образцов 30 мг. Методики расчета энергетических параметров и проведения экспериментов по определению температуры вспышки и чувствительности к удару соединения **1** детально изложены ранее.<sup>17</sup>

**3,5-Динитримино-1,2,4-триазол (1).** Метод I. При нагревании растворяют 1.75 г (4.2 ммоль) бариевой соли **2b** в 50 мл  $\text{H}_2\text{O}$  и добавляют 9 мл конц.  $\text{HCl}$ . Потом к раствору добавляют 0.2 мл (3.9 ммоль) конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и отделяют выпавший осадок  $\text{BaSO}_4$ . Фильтрат выпаривают на воздухе, остаток обрабатывают 25 мл ацетона, затем отфильтровывают, фильтрат выпаривают. Выход 0.3 г (38%).

Метод II. При нагревании растворяют 5.0 г (8.5 ммоль) соли **3b** в 75 мл  $\text{H}_2\text{O}$  и добавляют 9 мл конц.  $\text{HCl}$ . Потом к раствору добавляют 0.4 мл (7.9 ммоль) конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и отделяют выпавший осадок  $\text{BaSO}_4$ . Фильтрат выпаривают на воздухе, остаток обрабатывают 60 мл ацетона, затем отфильтровывают и фильтрат выпаривают. Выход 1.4 г (43%).

Метод III. К раствору 4.9 г (17 ммоль) соли **2a** в 15 мл  $\text{H}_2\text{O}$  при комнатной температуре приливают 19 мл конц.  $\text{HCl}$  и охлаждают до  $-18\text{ }^\circ\text{C}$ . Выпавший осадок отфильтровывают, обрабатывают ацетоном (60 мл), отфильтровывают и фильтрат выпаривают. Выход 1.8 г (56%), бесцветные кристаллы, т. разл.  $125\text{ }^\circ\text{C}$  (ацетон). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3337, 3082, 2973, 2916, 2849, 2775, 1640, 1619, 1581, 1532, 1477, 1420, 1401, 1329, 1279, 1246, 1128, 1102, 1045, 993, 893, 832, 774, 751, 715, 515, 471, 437. УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм (lg  $\epsilon$ ): 213 (3.99), 318 (4.21). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 11.21 (уш. с). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 148.3. Спектр ЯМР  $^{15}\text{N}$ ,  $\delta$ , м. д.:  $-25.1$  ( $\text{NO}_2$ );  $-179.6$  ( $\text{NNO}_2$ );  $-215.4$  (N-1,2);  $-291.2$  (N-4). Найдено, %: С 12.89; Н 1.60; N 51.41.  $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_7\text{O}_4$ . Вычислено, %: С 12.70; Н 1.60; N 51.85.

**Тригидрат динатриевой соли 3,5-динитримино-1,2,4-триазола (2a).** К раствору 14.9 г (110 ммоль) соединения **5**<sup>21</sup> в 80 мл  $\text{H}_2\text{O}$  при перемешивании добавляют 50 ммоль гидразингидрата (предварительно необходимо определить содержание в нем гидразина) и

выдерживают реакционную смесь при комнатной температуре в течение 1 ч. После этого добавляют 8.4 г (100 ммоль)  $\text{NaHCO}_3$  или 5.3 г (50 ммоль)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , нагревают до  $70\text{ }^\circ\text{C}$  и выдерживают при этой температуре в течение 1.5 ч. Реакционную смесь выливают в 200 мл  $\text{EtOH}$ , охлаждают до  $-18\text{ }^\circ\text{C}$ . Выпавший осадок отфильтровывают, промывают на фильтре  $\text{EtOH}$ . Выход 10.2 г (65%), бесцветные кристаллы, т. разл.  $280\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3389, 3115, 3109, 1665, 1624, 1549, 1452, 1422, 1402, 1387, 1365, 1330, 1313, 1267, 1168, 1101, 1063, 1032, 996, 880, 834, 812, 753, 706, 695, 556, 488, 452. УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм (lg  $\epsilon$ ): 206 (4.05), 302 (4.19). Найдено, %: С 8.20; Н 2.42; N 34.14.  $\text{C}_2\text{HN}_7\text{Na}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Вычислено, %: С 8.37; Н 2.46; N 34.15.

**Гидрат натриевой соли 3,5-динитримино-1,2,4-триазола (3a).** К нагретому раствору 2 г (7 ммоль) соли **2a** в 20 мл  $\text{H}_2\text{O}$  добавляют 1 мл (15 ммоль) 68% азотной кислоты, охлаждают раствор до комнатной температуры, а затем до  $-18\text{ }^\circ\text{C}$ . Осадок отфильтровывают, промывают на фильтре  $\text{EtOH}$ . Выход 0.9 г (56%), бесцветные кристаллы, т. разл.  $185\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3588, 3539, 3438, 3153, 1647, 1589, 1560, 1495, 1425, 1335, 1328, 1275, 1233, 1117, 1079, 1052, 1011, 988, 881, 855, 809, 773, 753, 722, 659, 610, 539, 479, 446. УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм (lg  $\epsilon$ ): 210 (4.06), 318 (4.20). Найдено, %: С 10.04; Н 1.78; N 42.28;  $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_7\text{NaO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Вычислено, %: С 10.49; Н 1.76; N 42.80.

**Гидрат калиевой соли 3,5-динитримино-1,2,4-триазола (3c).** Метод I. Метод аналогичен методике получения соли **2a**, за исключением того, что вместо  $\text{NaHCO}_3$  или  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  используют 10 г (100 ммоль)  $\text{KHCO}_3$  или 6.9 г (50 ммоль)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Выход 9.7 г (62%).

Метод II. При нагревании растворяют 1 г (7.4 ммоль) соединения **5** в 10 мл  $\text{H}_2\text{O}$ , добавляют 1.17 г (7.4 ммоль) соли **7**<sup>22</sup> и выдерживают в течение 3 ч на кипящей водяной бане. Реакционный раствор охлаждают до комнатной температуры и выливают в 30 мл  $\text{EtOH}$ , после чего охлаждают до  $-18\text{ }^\circ\text{C}$ . Осадок отфильтровывают, промывают  $\text{EtOH}$  и сушат на воздухе. Выход 0.7 г (67%), бесцветные кристаллы, т. разл.  $220\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ) (т. разл.  $221\text{ }^\circ\text{C}^{3\text{с}}$ ). ИК спектр (тонкий слой),  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3537, 3168, 3019, 1649, 1525, 1481, 1431, 1386, 1354, 1321, 1257, 1155, 1101, 1058, 1015, 991, 868, 798, 760, 693. УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм (lg  $\epsilon$ ): 206 (3.99), 305 (4.19).

**Пентагидрат бариевой соли 3,5-динитримино-1,2,4-триазола (2b).** К горячему раствору 1.8 г (6.3 ммоль) соли **2a** в 10 мл  $\text{H}_2\text{O}$  при перемешивании приливают нагретый раствор 1.8 г (6.9 ммоль)  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  в 5 мл  $\text{H}_2\text{O}$ . Реакционный раствор охлаждают до комнатной температуры, фильтруют выпавший осадок, промывают  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{EtOH}$ . Выход 2.2 г (86%), бесцветные кристаллы, т. разл.  $\sim 350\text{ }^\circ\text{C}$ . ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3576, 3505, 3415, 1666, 1624, 1541, 1482, 1438, 1396, 1360, 1327, 1300, 1163, 1119, 1089, 1072, 1006, 993, 880, 871, 856, 756, 732, 713, 704, 693, 625, 550, 473, 452. УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм (lg  $\epsilon$ ): 206 (4.06), 302 (4.19). Найдено, %: С 5.72; Н 1.92; N 24.52.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{BaN}_7\text{O}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Вычислено, %: С 5.80; Н 2.68; N 23.66.

**Тетрагидрат бария ди(3,5-динитримино-1,2,4-триазола) (3b).** Метод I. К горячему раствору 5.00 г (17.4 ммоль) соли **2a** в 50 мл H<sub>2</sub>O при перемешивании приливают 1.5 мл 68% HNO<sub>3</sub> и затем нагретый раствор 2.28 г (8.7 ммоль) Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в 12.5 мл H<sub>2</sub>O. Охлаждают раствор до комнатной температуры, осадок отфильтровывают, промывают H<sub>2</sub>O и EtOH. Выход 4.9 г (96%).

Метод II. К горячему раствору 0.31 г (1.35 ммоль) соли **3a** в 3 мл H<sub>2</sub>O при перемешивании приливают раствор 0.18 г (0.69 ммоль) Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в 2 мл H<sub>2</sub>O. Раствор охлаждают до комнатной температуры, осадок отфильтровывают, промывают H<sub>2</sub>O и EtOH. Выход 0.24 г (61%), бесцветные кристаллы, т. разл. >320 °C. ИК спектр (KBr), ν, см<sup>-1</sup>: 3582, 3448, 3422, 3362, 3294, 3063, 2837, 1596, 1550, 1486, 1407, 1366, 1344, 1214, 1121, 1080, 1043, 1010, 980, 873, 830, 764, 723, 672, 544, 448. УФ спектр, λ<sub>max</sub>, нм (lg ε): 210 (4.04), 315 (4.22). Найдено, %: C 7.91; H 1.89; N 33.25. C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>BaN<sub>14</sub>O<sub>8</sub>·4H<sub>2</sub>O. Вычислено, %: C 8.20; H 2.07; N 33.49.

**Рентгенодифракционное исследование** порошковых образцов проводилось на дифрактометре Bruker D8 Advance. Рентгеноструктурное исследование соли **2a** выполнено на приборе Bruker SMART APEX II с CCD-детектором Bruker AXS при температуре 296(2) К. Кристаллы соли **2a**, пригодные для PCA, получены медленным упариванием водного раствора соли **2a**. Полный набор рентгеноструктурных данных для соединения **2a** депонирован в Кембриджском банке структурных данных (депонент CCDC 1535107).

**Изучение дегидратации и гидратации солей соединения 1.** Содержание кристаллизационной воды в солях, помимо данных элементного анализа и УФ спектроскопии, определяли по потере массы образцов при нагревании.<sup>23</sup> Навеску 1 г исследуемой соли, взятую с точностью до 0.1 мг, помещают в сушильный шкаф, нагретый до температуры 120 °C. Через определенные промежутки времени проводят взвешивание. После достижения постоянного веса образца по разнице масс находят содержание воды. Высушенный образец оставляют на открытом воздухе при комнатной температуре и взвешиванием определяют количество вновь поглощенной воды.

### Список литературы

- (a) Певзнер, М. С. *Росс. хим. журн.* **1997**, *41*, 73. (b) Gao, H.; Shreeve, J. M. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 7377.
- Bottaro, J. In *Advanced Series in Physical Chemistry: Overviews of Recent Research on Energetic Materials*; Shaw, R. W.; Brill, T. B.; Thompson, D. L., Eds.; World Scientific: Singapore, 2005, vol. 16, p. 473.
- (a) Henry, R. A.; Skolnik, S.; Smith, G. B. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 955. (b) Astrat'yev, A. A.; Dashko, D. V.; Kuznetsov, L. L. *Russ. J. Org. Chem.* **2003**, *39*, 501. [*Журн. орган. химии* **2003**, *39*, 537.] (c) Metelkina, E. L. *Russ. J. Org. Chem.* **2004**, *40*, 543. [*Журн. орган. химии* **2004**, *40*, 572.]
- Klapötke, T. M.; Nordheider, A.; Stierstorfer, J. *New J. Chem.* **2012**, *36*, 1463.

- Astachov, A. M.; Antishin, D. V.; Buka, E. S. In *20th International Seminar "New Trends in Research of Energetic Materials"*; University of Pardubice: Pardubice, 2017, p. 478.
- McKay, A. F. *Chem. Rev.* **1952**, *51*, 301.
- Fu, Z. J.; Chen, Z. W.; Pan, K. Z.; Gao, R. X.; Du, Z. Y. *Jiegou Huaxue* **1985**, *3*, 206.
- (a) Астахов, А. М.; Васильев, А. Д.; Молокеев, М. С.; Степанов, Р. С. В сб. *Энергетические конденсированные системы. Материалы II Всероссийской конференции*; Янус-К: Черноголовка, 2004, с. 19. (b) Астахов, А. М.; Ревенко, В. А.; Бука, Э. С.; Васильев, А. Д. В сб. *Химия нитросоединений и родственных азот-кислородных систем*; ИОХ РАН: Москва, 2009, с. 45.
- Зефиоров, Ю.В.; Зоркий, П. М. *Успехи химии* **1995**, 446.
- Allen, F. H. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.* **2002**, *B58*, 380.
- Cui, K.; Meng, Z.; Xu, Z.; Xue, M.; Lin, Z.; Wang, B.; Ge, Z.; Qin, G. *J. Energ. Mater.* **2014**, *32*, S60.
- Astakhov, A. M.; Vasil'ev, A. D.; Molokeev, M. S.; Revenko, V. A.; Stepanov, R. S. *Russ. J. Org. Chem.* **2005**, *41*, 910. [*Журн. орган. химии* **2005**, *41*, 928.]
- (a) Wang, R.; Xu, H.; Guo, Y.; Sa, R.; Shreeve, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11904. (b) Dippold, A. A.; Feller, M.; Klapötke, T. M. *Cent. Eur. J. Energ. Mat.* **2011**, *8*, 261. (c) Dippold, A. A.; Klapötke, T. M.; Martin, F. A. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 1181. (d) Dippold, A. A.; Klapötke, T. M.; Oswald, M. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 11136. (e) Dippold, A. A.; Izsák, D.; Klapötke, T. M. *Chem.–Eur. J.* **2013**, *19*, 12042.
- Астахов, А. М.; Дюгаев, К. П.; Кузубов, А. А.; Бука, Э. С. В сб. *Энергетические конденсированные системы. Материалы III Всероссийской конференции*; Янус-К: Черноголовка, 2006, с. 13.
- Dippold, A. A.; Klapötke, T. M.; Martin, F. A.; Wiedbrauk, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2429.
- Astakhov, A. M.; Dyugaev, K. P.; Kuzubov, A. A.; Nasluzov, V. A.; Vasiliev, A. D.; Buka, É. S. *J. Struct. Chem.* **2009**, *50*, 201. [*Журн. структур. химии* **2009**, 216.]
- Astachov, A. M.; Revenko, V. A.; Vasiliev, A. D.; Buka, E. S. In *13th International Seminar "New Trends in Research of Energetic Materials"*; University of Pardubice: Pardubice, 2010, p. 390.
- (a) Андреев, К. К.; Беляев, А. Ф. *Теория взрывчатых веществ*; Оборонгиз: Москва, 1960, с. 325. (b) Гольбиндер, А. И. *Лабораторные работы по курсу теории взрывчатых веществ*; Росвузиздат: Москва, 1963, с. 100. (c) Андреев, С. Г.; Бабкин, А. В.; Баум, Ф. А.; Имховик, Н. А.; Кобылкин, И. Ф.; Колпаков, В. И.; Ладов, С. В.; Одинцов, В. А.; Орленко, Л. П.; Охитин, В. Н.; Селиванов, В. В.; Соловьев, В. С.; Станюкович, К. П.; Чельшев, В. П.; Шехтер, Б. И. *Физика взрыва*; Орленко, Л. П., Ред.; Физматлит: Москва, 2002, т. 1, с. 204.
- Astachov, A. M.; Revenko, V. A.; Buka, E. S. In *12th International Seminar "New Trends in Research of Energetic Materials"*; University of Pardubice: Pardubice, 2009, p. 396.
- Гогуля, М. Ф.; Бражников, М. А. *Хим. физика* **1994**, *13*, 52.
- Fishbein, L.; Gallagher, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 1877.
- Il'yasov, S. G.; Lobanova, A. A.; Popov, N. I.; Sataev, R. R. *Russ. J. Org. Chem.* **2002**, *38*, 1731. [*Журн. орган. химии* **2002**, 1793.]
- Крешков, А. П. *Основы аналитической химии. Теоретические основы. Количественный анализ*; Химия: Москва, 1971, т. 2, с. 369.