

## Синтез, структура и свойства высокоэнергоемкого 4,6-диазидо-*N*-(4,6-диазидо-1,3,5-триазин-2-ил)- 1,3,5-триазин-2-амин

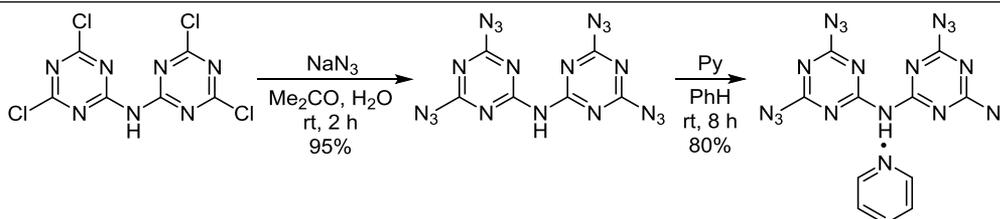
Сергей В. Чапышев<sup>1\*</sup>, Денис В. Корчагин<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт проблем химической физики РАН,  
пр. Академика Семенова, 1, Черноголовка 142432, Россия; e-mail: chap@icp.ac.ru

<sup>2</sup> Российский университет дружбы народов,  
ул. Миклухо-Маклая, 6, Москва 117198, Россия; e-mail: korden@icp.ac.ru

Поступило 11.01.2017

Принято 6.03.2017



Высокоэнергоемкий 4,6-диазидо-*N*-(4,6-диазидо-1,3,5-триазин-2-ил)-1,3,5-триазин-2-амин получен с высоким выходом азидированием 4,6-дихлор-*N*-(4,6-дихлор-1,3,5-триазин-2-ил)-1,3,5-триазин-2-амин азидом натрия в ацетоне. Согласно данным спектроскопии ЯМР <sup>13</sup>C и <sup>15</sup>N, полученный тетразид в растворах ДМСО не подвержен азидо-тетразольной таутомерии и находится исключительно в азидной форме. При взаимодействии с пиридином тетразид образует молекулярный комплекс состава 1:1, структура которого подтверждена данными рентгеноструктурного анализа. Полученный тетразид имеет рекордно высокую для азидотриазинов температуру плавления (220–222 °С), высокую энтальпию образования (1641 кДж/моль) и может представлять интерес в качестве исходного соединения для получения новых высокоэнергоемких материалов.

**Ключевые слова:** азиды, высокоэнергоемкие соединения, триазины, азидирование, энтальпия образования.

Азидотриазины относятся к классу энергоемких соединений, представляющих интерес в качестве экологически чистых инициирующих взрывчатых веществ и компонентов высокоэнергоемких материалов.<sup>1</sup> Первый представитель этого класса соединений, 2,4,6-триазидо-1,3,5-триазин (**1**), был получен в 1907 г. и на протяжении многих лет остается объектом пристального внимания исследователей.<sup>2</sup> Однако из-за высокой чувствительности к удару, трению и электростатическому разряду, а также из-за низкой температуры плавления (94 °С) и высокой летучести 2,4,6-триазидо-1,3,5-триазин (**1**) не нашел распространенного практического применения.

С целью получения менее взрывоопасных и термически более стабильных энергоемких азидотриазинов в последние годы были разработаны методы синтеза соединений **2–4** (рис. 1).<sup>3,4</sup> Исследования показали, что тетразиды **2** и **3** имеют высокую температуру плавления (202 и 200 °С соответственно) и высокую энтальпию образования (1753 и 2171 кДж/моль соответственно), но лишь немного менее взрывоопасны

по сравнению с триазидом **1**.<sup>3</sup> Особенно большой интерес привлек к себе диазид **4**, который, благодаря наличию реакционноспособной группы NH, легко образует энергоемкие соли с полиазотистыми основаниями и ионами различных металлов.<sup>4</sup> Однако у диазида **4** сравнительно невысокая энтальпия образования (652 кДж/моль).<sup>4а</sup>

С целью получения новых энергоемких азидотриазинов, содержащих реакционноспособную группу NH и обладающих высокой температурой плавления и

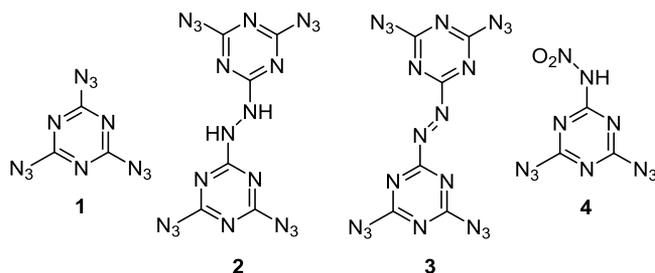
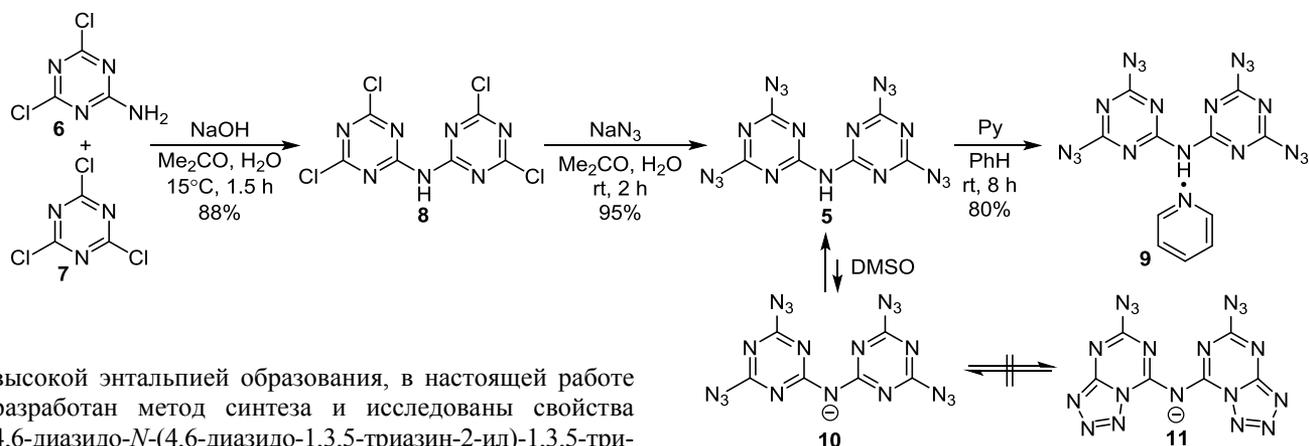


Рисунок 1. Структуры азидотриазинов 1–4.

## Схема 1



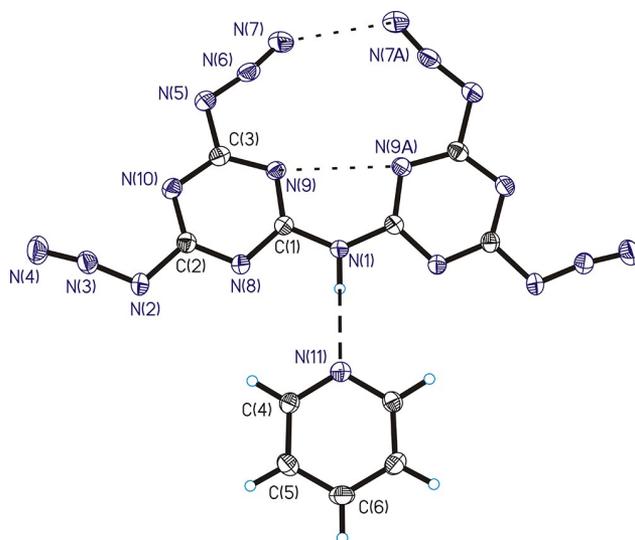
высокой энтальпией образования, в настоящей работе разработан метод синтеза и исследованы свойства 4,6-диазидо-*N*-(4,6-диазидо-1,3,5-триазин-2-ил)-1,3,5-триазин-2-амин (5).

В качестве исходного соединения для синтеза тетразида 5 нами использовался 4,6-дихлор-*N*-(4,6-дихлор-1,3,5-триазин-2-ил)-1,3,5-триазин-2-амин (8), получаемый реакцией аминотриазина 6 с цианурилхлоридом (7) в присутствии NaOH (схема 1).<sup>5</sup> Сообщалось, что при проведении этой реакции в ацетоне при 0–5 °С выход тетрахлорида 8 не превышал 30%. Мы обнаружили, что, если этот синтез проводить при 15 °С, выход тетрахлорида 8 повышается до 88%. Тетрахлорид 8 легко азидировался NaN<sub>3</sub> в ацетоне, образуя тетразид 5 практически с количественным выходом. Продукт 5 образовывался в виде похожего на вату легкого белого вещества и имел рекордно высокую для азидотриазинов температуру плавления (220–222 °С). Соединение 5 трудно растворяется в органических растворителях (EtOH, ацетоне, PhH, EtOAc, CHCl<sub>3</sub>) и легко – в слабощелочных водных растворах.

Все наши попытки вырастить подходящие для рентгеноструктурного анализа (РСА) кристаллы тетразида 5 оказались безуспешными, что, вероятно, обусловлено существованием множества близких по энергии вращательных конформеров у этого соединения. Для ограничения степеней вращения ароматических фрагментов тетразида 5 вокруг связей C–N нами был выбран пиридин, теоретически способный образовывать молекулярный комплекс с тетразидом 5. Так, ранее было показано, что исходный тетрахлорид 8 образует с цианурилхлоридом 7 молекулярный комплекс (1:1), молекулярная и кристаллическая структура которого была исследована с помощью РСА.<sup>6</sup> Наше исследование показало, что добавление пиридина к горячему раствору тетразида 5 в бензоле вызывает рост кристаллов, которые, согласно данным РСА, являются соединением 9 – комплексом тетразида 5 с молекулой пиридина в соотношении 1:1 (рис. 2).

Комплекс 9 кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой *I2/a*. Независимая часть элементарной ячейки представлена половинами молекул тетразида 5 и пиридина, так как атомы N(1), N(11) и C(6) лежат на поворотной оси второго порядка. В отличие от комплекса тетрахлорида 8 с цианурилхлоридом 7, в котором триазиновые циклы ориенти-

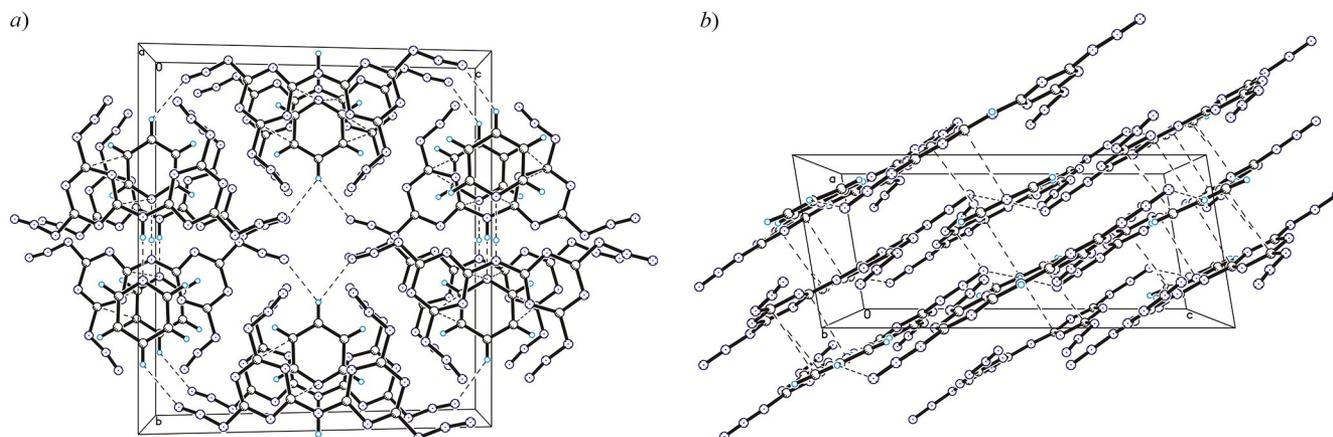
рованы под углом 47.7°,<sup>6</sup> молекула тетразида 5 имеет практически плоское строение (угол между плоскостями триазиновых циклов 14.1°), что в совокупности с незначительно отклоняющимися от плоскостей триазиновых циклов азидогруппами (табл. 1) способствует формированию плоскопараллельной упаковки, харак-



**Рисунок 2.** Молекулярная структура комплекса 9 в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью. Пунктиром показаны внутримолекулярные невалентные взаимодействия между атомами N(7)⋯N(7A) и N(9)⋯N(9A) и межмолекулярная водородная связь N(1)–H⋯N(11) внутри комплекса.

**Таблица 1.** Геометрические параметры заместителей в триазиновых циклах комплекса 9

Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω, град.
C(2)–N(2)	1.412(2)	C(2)–N(2)–N(3)	113.8(1)
C(3)–N(5)	1.406(2)	C(3)–N(5)–N(6)	113.8(1)
N(2)–N(3)	1.259(2)	N(2)–N(3)–N(4)	170.7(1)
N(5)–N(6)	1.258(2)	N(5)–N(6)–N(7)	170.6(1)
N(3)–N(4)	1.122(2)	C(1)–N(1)–C(1A)	131.9(2)
N(6)–N(7)	1.120(2)	N(10)–C(2)–N(2)–N(3)	7.1(1)
C(1)–N(1)	1.366(1)	N(9)–C(3)–N(5)–N(6)	4.2(1)

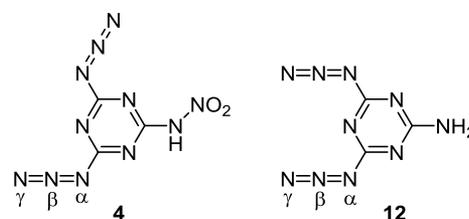


**Рисунок 3.** Фрагменты кристаллической структуры комплекса **9**; проекции на кристаллографические плоскости *a) bc* и *b) ac*. Пунктиром показаны межмолекулярные невалентные взаимодействия.

терной для полиазидных (гетеро)ароматических производных (рис. 3).

Помимо линейной межмолекулярной водородной связи  $N(1)-H \cdots N(11)$  с расстояниями  $d(N(1) \cdots N(11))$  2.81 Å и  $d(N(1)-H \cdots N(11))$  1.91 Å между молекулами тетразида **5** и пиридина, кристаллическую структуру стабилизируют межмолекулярные невалентные взаимодействия с участием концевых атомов азота азидо групп и атомов азота триазиновых циклов, а также  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействия, в которых участвуют как триазиновые, так и пиридиновые циклы.

Предыдущие исследования РСА диазидотриазинов **4**<sup>4b</sup> и **12**<sup>7</sup> показали, что эти соединения имеют соответственно *анти*- и *син*-ориентацию азидо групп в триазиновом цикле (рис. 4). При этом диазид **4** был единственным известным представителем диазидотриазинов с *анти*-ориентацией азидных групп в триазиновом цикле. *Анти*-ориентация азидных групп наблюдается и в триазиновых циклах комплекса **9** (рис. 2). Одной из возможных причин стабилизации *анти*-ориентированных азидных групп в структуре тетразида **5** является наличие аттрактивных внутримолекулярных невалентных взаимодействий  $N(9) \cdots N(9A)$  2.88 Å и  $N(7) \cdots N(7A)$  3.03 Å (рис. 2) с энергиями 2.2 и 0.8 ккал/моль соответственно. Сравнительный анализ длин связей и валентных углов азидо групп в соединениях **4**, **9** и **12** показывает, что структурные параметры этих групп в тетразида **5** (табл. 1) имеют промежуточные значения по сравнению со структурными параметрами азидо групп в диазидах **4** ( $C-N_\alpha$  1.388 Å,  $N_\alpha-N_\beta$  1.273 Å,  $N_\beta-N_\gamma$  1.112 Å,  $C-N_\alpha-N_\beta$  113.5° и  $N_\alpha-N_\beta-N_\gamma$  172.1°) и **12** ( $C-N_\alpha$  1.409 Å,  $N_\alpha-N_\beta$  1.249 Å,  $N_\beta-N_\gamma$  1.117 Å,  $C-N_\alpha-N_\beta$  112.6° и  $N_\alpha-N_\beta-N_\gamma$  174.5°). Заметно удлиненная связь  $N_\alpha-N_\beta$  и укороченная связь  $N_\beta-N_\gamma$ , а также относительно малый валентный угол  $N_\alpha-N_\beta-N_\gamma$  у диазида **4** указывают, что у его азидо групп наименее прочные связи  $N-N_2$ . По сравнению с диазидом **4** тетразид **5** имеет более прочные азидо группы и, теоретически,<sup>4c,f</sup> должен быть термически более стабильным. К сожалению, предпринятые нами попытки исследовать термостабильность тетразида **5** с



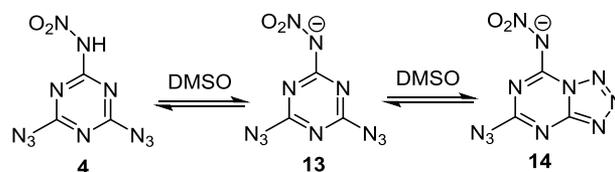
**Рисунок 4.** Структуры диазидотриазинов **4** и **12**.

помощью термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии не увенчались успехом. При нагревании 2 мг этого соединения в ячейке калориметра в атмосфере аргона выше 210 °С происходил сильный взрыв. Однако в интервале температур от 30 до 210 °С соединение **5** не претерпевало никаких фазовых и химических превращений. Аналогичные исследования диазида **4** ранее установили его интенсивное разложение уже при 150 °С.<sup>4e,f</sup>

Одним из интересных свойств диазида **4** является его способность депротонироваться в растворах ДМСО с образованием метастабильного аниона **13** и стабильного аниона **14** (схема 2).<sup>4d</sup> По этой причине спектры ЯМР <sup>13</sup>C и <sup>15</sup>N соединения **4** в растворах ДМСО-*d*<sub>6</sub> содержат дополнительные сигналы трех неэквивалентных атомов углерода и одиннадцати неэквивалентных атомов азота аниона **14**. В спектре ЯМР <sup>15</sup>N атомы NH диазида **4** и N<sup>-</sup> аниона **14** проявляются при -176.7 и -114.9 м. д. Следует также отметить, что в спектре ЯМР <sup>1</sup>H диазида **4** сигнал протона проявляется при 11.57 м. д.<sup>4a</sup>

Наличие сигнала протона при 11.86 м. д. в спектре ЯМР <sup>1</sup>H тетразида **5** позволяет предположить, что это

#### Схема 2

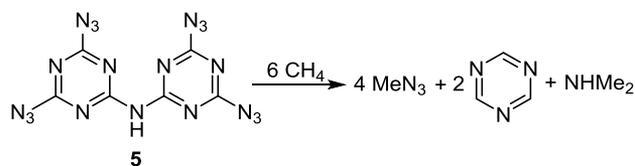


соединение также способно депротонироваться в растворах ДМСО с образованием анионов **10** и **11** (схема 1). Между тем в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  тетразида **5** в растворах ДМСО- $d_6$  наблюдаются только два сигнала углеродных атомов при 165.3 (C-2) и 170.2 (C-4,6) м. д., а в спектре ЯМР  $^{15}\text{N}$  присутствуют сигналы только шести атомов азота при  $-138.6$  ( $\text{N}_\gamma, \text{N}_3$ ),  $-145.9$  ( $\text{N}_\beta, \text{N}_3$ ),  $-165.4$  (N-1,3),  $-165.6$  (N-5),  $-170.6$  (NH) и  $-263.0$  м. д. ( $\text{N}_\alpha, \text{N}_3$ ). При этом сигналы атомов углерода и азота соединения **5** почти идентичны аналогичным сигналам диазида **4**. На основании спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  и  $^{15}\text{N}$  можно предположить, что тетраазид **5** в растворах ДМСО- $d_6$  не подвержен заметному депротонированию с образованием анионов **10** и **11** и присутствует преимущественно в виде протонированной формы (схема 1).

В связи с взрывоопасностью многих азидотриазинов в литературе практически отсутствуют данные по их масс-спектрам с ионизацией электронным ударом (ЭУ). Так, например, из азидов **2–4** и **12** только диазид **4** был охарактеризован с помощью масс-спектрометрии с ионизацией ЭУ.<sup>4a</sup> Между тем данные масс-спектрометрии с ионизацией ЭУ способны предоставить очень важную информацию о стабильности и возможных путях фрагментации молекул, что особенно актуально в случае инициирующих взрывчатых веществ, легко разлагающихся под действием обычного удара. В этом отношении большой интерес представляет анализ масс-спектра с ионизацией ЭУ тетразида **5**. Первое, что обращает на себя внимание в его спектре, – это 100% относительная интенсивность пика молекулярного иона  $[\text{M}]^+$ , что крайне необычно для (гетеро)ароматических полиазидов. Такая же высокая интенсивность пика  $[\text{M}]^+$  ранее фиксировалась только для одного (гетеро)ароматического полиазидов – 2,4,6-триазидо-пиридина.<sup>8</sup> Присутствие в спектре интенсивного иона  $[\text{M}-2\text{N}_2-\text{NCN}]^+$  с  $m/z$  243 (13%) указывает на то, что фрагментация молекулярного иона начинается с разложения двух азидогрупп с отрывом двух молекул азота только в одном из триазиновых циклов тетразида **5**, а далее протекает распад одного цикла с элиминированием нитрена  $\text{NCN}$ . Только после этого начинается фрагментация второго триазинового цикла. На глубоких стадиях фрагментации тетразида **5** образуются ионы с  $m/z$  107, 93, 67, 54 и 41, которые ранее наблюдались в масс-спектре диазида **4**.<sup>4a</sup> Все эти данные показывают, что тетраазид **5** отличается очень высокой стабильностью и мало разрушается по действием ЭУ, два триазиновых цикла этого тетразида ведут себя как два химически независимых фрагмента, а многие конечные продукты разложения тетразида **5** идентичны продуктам разложения диазида **4**.

Для оценки энергоёмкости тетразида **5** нами использовался стандартный метод расчетов изодесмических реакций, широко применяемый в химии высокоэнергетических органических соединений.<sup>9</sup> Конкретно для тетразида **5** рассматривалась изодесмическая реакция, приведенная на схеме 3. Результаты расчетов и литературные данные по теплотам образо-

### Схема 3



вания 1,3,5-триазина, метана, метилазида и диметил-амина даны в табл. 2.

Результаты наших расчетов хорошо согласуются с данными расчетов других исследователей,<sup>9c</sup> выполнивших сравнительный теоретический анализ энергетических характеристик тетраазидов **2** и **3**, а также гипотетического на тот момент тетразида **5** (табл. 3). Согласно этим расчетам, энтальпии образования соединений **2**, **3** и **5** для твердой фазы равны соответственно 1532, 1761 и 1464 кДж/моль, т. е. у тетраазидов **2** и **5** практически одинаковая энергоёмкость в расчете на 1 г вещества (~4320 Дж/г). Но, в отличие от тетразида **2**, соединение **5** содержит реакционноспособную группу NH и может быть использовано в качестве прекурсора для получения новых энергоёмких материалов. По данным табл. 3 также видно, что скорость и давление детонации тетразида **5** лишь немногим уступают аналогичным показателям соединения **2**, хотя данные характеристики не столь важны для оценки полезных свойств инициирующих взрывчатых веществ.<sup>9c</sup>

Таким образом, разработан простой и эффективный метод синтеза 4,6-диазидо-*N*-(4,6-диазидо-1,3,5-триазин-2-ил)-1,3,5-триазин-2-амина – нового энерго-

**Таблица 2.** Рассчитанные методом CBS-4M<sup>9a</sup> полные энергии ( $E$ ) и энтальпии образования ( $\Delta H_f^\circ$ ) рассматриваемых соединений

Соединение	$E,^* \text{ а. е.}$	$\Delta H_f^{**} \text{ кДж/моль}$
Тетраазид <b>5</b>	-1267.654890	1640.89
$\text{CH}_4$	-40.425402	-74.87 <sup>10</sup>
$\text{CH}_3\text{N}_3$	-203.803562	296.5 <sup>11</sup>
1,3,5-Триазин	-279.955506	225.87 <sup>12</sup>
$\text{NHMe}_2$	-134.919304	-18.8 <sup>13</sup>

\*  $E = E_c + \text{ZPE} + E_{298}^\circ$ , где  $E_c$  – полная электронная энергия молекулы, ZPE – поправка на энергию нулевых колебаний,  $E_{298}^\circ$  – температурная поправка к энергии молекулы при 298.15 К.

\*\* Газовая фаза при 298 К.

**Таблица 3.** Теоретически рассчитанные характеристики тетраазидов **2**, **3** и **5**<sup>9c</sup>

Характеристика	Тетраазид		
	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>5</b>
Энтальпия образования в газовой фазе ( $\Delta H_f^\circ$ ), кДж/моль	1709.61	1940.88	1634.50
Энтальпия образования в твердой фазе ( $\Delta H_f^\circ$ ), кДж/моль	1531.68	1761.08	1464.15
Плотность ( $\rho$ ), г/см <sup>3</sup>	1.70	1.71	1.71
Скорость детонации ( $D$ ), км/с	7.30	7.39	7.19
Давление детонации ( $P$ ), ГПа	22.87	23.39	22.21

емкого соединения, имеющего высокую температуру плавления и энтальпию образования, содержащего реакционноспособную группу NH и легко образующего молекулярные комплексы с органическими основаниями. Полученное соединение может представлять интерес в качестве энергоемкой добавки в различные материалы, а также в качестве прекурсора для получения энергоемких комплексов и солей.

### Экспериментальная часть

ИК спектры зарегистрированы на приборе Perkin-Elmer Spectrum 100 FT-IR. УФ спектры записаны на приборе Spesord M80. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{15}\text{N}$  записаны на приборе Bruker Avance III (500, 125 и 50 МГц соответственно) в ДМСО- $d_6$  с использованием ТМС и  $\text{CD}_3\text{NO}_2$  ( $\delta_{\text{N}}$  0 м. д.) в качестве внутренних стандартов. Масс-спектры зарегистрированы на приборе Kratos MS-30 с прямым вводом образца в ионный источник (ионизация ЭУ, 70 эВ). Элементный анализ выполнен на приборе CHNS/O varioMICROcube Elemental Analyzer. Контроль за ходом реакций осуществлен методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254.

Термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия проведены на приборе TG-DSC-QMS403C Netsch STA 409 PC Luxx Analyzer (динамическая атмосфера аргона под давлением 0.1 МПа, навеска образца 2 мг, скорость нагревания 5 °С/мин, температурный интервал 30–400 °С).

Квантово-химические расчеты выполнены в рамках теории функционала плотности методом CBS-4M<sup>9a</sup> по программе Gaussian 09.<sup>14</sup> Поиск и оценка энергетики внутримолекулярных невалентных взаимодействий проведены в рамках топологической теории Бейдера "Атомы в молекулах"<sup>15</sup> по программе AIMAll.<sup>16</sup>

Исходный 4,6-дихлор-*N*-(4,6-дихлор-1,3,5-триазин-2-ил)-1,3,5-триазин-2-амин (**8**) получен по описанной методике<sup>5</sup> при 15 °С.

**4,6-Диазидо-*N*-(4,6-дiazидо-1,3,5-триазин-2-ил)-1,3,5-триазин-2-амин (5).** К раствору 3.13 г (10 ммоль) соединения **8** в 100 мл ацетона добавляют раствор 3.9 г (60 ммоль)  $\text{NaN}_3$  в 8 мл  $\text{H}_2\text{O}$ , и полученную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 2 ч, после чего растворитель упаривают при пониженном давлении и остаток обрабатывают 100 мл  $\text{H}_2\text{O}$ . Твердый продукт отфильтровывают, промывают на фильтре  $\text{H}_2\text{O}$  и сушат на воздухе, после чего перекристаллизовывают из смеси  $\text{EtOH}$ –ацетон, 2:1. Выход 3.22 г (95%), бесцветные кристаллы, т. пл. 220–222 °С. ИК спектр (микрорекристаллы)  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3300 (NH), 2199, 2167, 2146 и 2124 ( $\text{N}_3$ ), 1612, 1590, 1545, 1510, 1449, 1347, 1313, 1242, 1217, 1197, 1162, 971, 800, 763, 735, 714, 704, 689. УФ спектр (MeCN),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $\lg \epsilon$ ): 241 (4.81), 266 пл (4.68). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 11.86 (NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 165.3 (C-2); 170.2 (C-4,6). Спектр ЯМР  $^{15}\text{N}$ ,  $\delta$ , м. д.: –138.6 ( $\text{N}_\gamma$ ,  $\text{N}_3$ ); –145.9 ( $\text{N}_\beta$ ,  $\text{N}_3$ ); –165.4 (N-1,3); –165.6 (N-5); –170.6 (NH); –263.0 ( $\text{N}_\alpha$ ,  $\text{N}_3$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 340  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (13), 339  $[\text{M}]^+$  (100), 313  $[\text{M}-\text{CN}]^+$  (5), 243 (13), 119 (9), 118 (9), 107 (4), 94 (11), 93 (46), 92 (14), 78 (71),

67 (54), 66 (27), 54 (21), 53 (23), 52 (12), 41 (5). Найдено, %: С 21.32; Н 0.34; N 78.34.  $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_{19}$ . Вычислено, %: С 21.25; Н 0.30; N 78.46.

**Комплекс 4,6-дiazидо-*N*-(4,6-дiazидо-1,3,5-триазин-2-ил)-1,3,5-триазин-2-амин с пиридином (9).** К горячему раствору 0.034 г (0.01 ммоль) соединения **5** в 15 мл бензола добавляют 0.79 г (0.1 ммоль) пиридина, после чего раствор оставляют на 8 ч при комнатной температуре. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают бензолом и сушат на воздухе. Выход 0.033 г (80%), бесцветные иглы, т. пл. 215 °С. Найдено, %: С 31.68; Н 1.66; N 66.66.  $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{N}_{20}$ . Вычислено, %: С 31.58; Н 1.45; N 66.97.

**Рентгеноструктурное исследование соединения 9.** Рентгенодифракционный эксперимент проведен на дифрактометре XCalibur с координатным детектором EOS (Agilent Technologies UK Ltd.). Сбор рефлексов, определение и уточнение параметров элементарной ячейки проведено при температуре 150.0(1) К с использованием монохроматизированного  $\text{MoK}\alpha$ -излучения с  $\lambda$  0.71073 Å по программе CrysAlis PRO.<sup>17a</sup> Структура расшифрована прямыми методами. Уточнение положений и тепловых параметров неводородных атомов проведено изотропно, а затем анизотропно по МНК. Все расчеты выполнены в программном комплексе SHELXTL.<sup>17b</sup> Ключевые кристаллографические параметры и параметры уточнения структуры комплекса **9** ( $M$  418.36): размер монокристалла 0.3 × 0.2 × 0.15 мм; моноклиническая сингония; пространственная группа  $I2/a$ ;  $a$  6.6712(3),  $b$  16.8372(8),  $c$  15.5554(8) Å;  $\beta$  99.431(5)°;  $V$  1723.6(1) Å<sup>3</sup>;  $Z$  4;  $d_{\text{выч}}$  1.612 г/см<sup>3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha)$  0.121 мм<sup>-1</sup>. Измерены интенсивности 5781 отражения ( $2\theta < 52.64^\circ$ ) и 1757 независимых отражений ( $R_{\text{int}}$  0.0214) использованы в дальнейшем уточнении. Окончательные значения факторов расходимости:  $R_1$  0.0348 ( $wR_2$  0.0809) для 1428 наблюдаемых отражений с  $I > 2\sigma(I)$ ,  $R_1$  0.0452 ( $wR_2$  0.0862) для всех независимых отражений, число уточняемых параметров 154,  $GOF$  1.040. Полный набор кристаллографических данных комплекса **9** депонирован в Кембриджском банке структурных данных (депонент CCDC 1524728).

*Работа выполнена на средства ИПХФ РАН (тема "Создание высокоэнергетических материалов") при финансовой поддержке программой Президиума РАН "Фундаментальные основы технологий двойного назначения в интересах национальной безопасности" и Министерства образования и науки РФ (Федеральная целевая программа по соглашению № 14.613.21.0043 от 10.11.2015).*

*Д. В. Корчагин благодарит Министерство образования и науки РФ (соглашение № 02.a03.21.0008).*

### Список литературы

- (a) Klapötke, T. M. *Chemistry of High-Energy Materials*; Walter de Gruyter: Berlin, 2011, p. 135. (b) Matyáš, R.; Pachman, J. *Primary Explosives*; Springer-Verlag: Berlin, 2013, p. 71.
- (a) Finger, H. J. *Prakt. Chem.* **1907**, 75, 103. (b) Bragg, W. H. *Nature* **1934**, 134, 138. (c) Kroke, E.; Schwarz, M.;

- Buschmann, V.; Mieke, G.; Fuess, H.; Riedel, R. *Adv. Mater.* **1999**, 11, 158. (d) Gillan, E. G. *Chem. Mater.* **2000**, 12, 3906. (e) Klapötke, T. M.; Rienäcker, C. M. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2001**, 26, 43. (f) Utschig, T.; Schwarz, M.; Mieke, G.; Kroke, E. *Carbon* **2004**, 42, 823. (g) Sato, T.; Narazaki, A.; Kawaguchi, Y.; Niino, H.; Bucher, G.; Grote, D.; Wolff, J. J.; Wenk, H. H.; Sander, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 7846. (h) Chapyshev, S. V.; Ushakov, E. N.; Chernyak, A. V. *Magn. Reson. Chem.* **2013**, 51, 562. (i) Chapyshev, S. V. *Molecules* **2015**, 20, 19142. (j) Nedel'ko, V. V.; Korsunskii, B. L.; Larikova, T. S.; Chapyshev, S. V.; Chukanov, N. V.; Yuantsze, S. *Russ. J. Phys. Chem. B* **2016**, 10, 570. [Хим. физика **2016**, 9.] (k) Korsunskiy, B. L.; Nedel'ko, V. V.; Zakharov, V. V.; Chukanov, N. V.; Chervonnyi, A. D.; Larikova, T. S.; Chapyshev, S. V. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2017**, 42, 123.
3. (a) Huynh, M.-H. V.; Hiskey, M. A.; Hartline, E. L.; Montoya, D. P.; Gilardi, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, 43, 4924. (b) Huynh, M.-H. V.; Hiskey, M. A.; Pollard, C. J.; Montoya, D. P.; Hartline, E. L.; Gilardi, R. *J. Energ. Mater.* **2004**, 22, 217.
4. (a) Huang, Y.; Zhang, Y.; Shreeve, J. M. *Chem.–Eur. J.* **2011**, 17, 1538. (b) Musil, T.; Matyáš, R.; Lyčka, A.; Růžička, A. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2012**, 37, 275. (c) Musil, T.; Matyáš, R.; Vala, R.; Růžička, A.; Vlček, M. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2014**, 39, 251. (d) Chapyshev, S. V.; Ushakov, E. N. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17, 17296. (e) Yan, Q.-L.; Musil, T.; Zeman, S.; Matyáš, R.; Shi, X.-B.; Vlček, M.; Pelikán, V. *Thermochim. Acta* **2015**, 604, 106. (f) Yan, Q.-L.; Zeman, S.; Zhang, J.-G.; Qi, X.-F.; Li, T.; Musil, T. *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119, 14861.
5. Nohara, N.; Sekiguchi, S.; Matsui, K. *J. Heterocycl. Chem.* **1970**, 7, 519.
6. Tragl, S.; Gibson, K.; Meyer, H.-J. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 2373.
7. Chapyshev, S. V.; Lavitskii, V. F.; Akimov, A. V.; Misochko, E. Ya.; Shastin, A. V.; Korchagin, D. V.; Shilov, G. V.; Aldoshin, S. M. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2008**, 57, 524. [Изв. АН, Сер. хим. **2008**, 513.]
8. Chapyshev, S. V.; Chernyak, A. V. *Synthesis* **2012**, 44, 3158.
9. (a) Montgomery, J. A.; Frisch, M. J.; Ochterski, J. W.; Petersson, G. A. *J. Chem. Phys.* **2000**, 112, 6532. (b) Göebel, M.; Klapötke, T. M. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19, 347. (c) Pan, Y.; Zhu, W.; Xiao, H. *J. Mol. Model.* **2012**, 18, 3125.
10. Chase, M. W., Jr. *J. Phys. Chem. Ref. Data, Monogr.* **1998**, 9, 1963.
11. Lide, D. R. *Handbook of Chemistry and Physics*; CRC Press, 2003, 84 ed.
12. Byström, K. *J. Chem. Thermodyn.* **1982**, 14, 865.
13. Cox, J. D.; Pilcher, G. *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*; Academic Press: New York, 1970, p. 1.
14. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09, Revision D.01*; Gaussian, Inc.: Wallingford, 2009.
15. Бейдер, Р. *Атомы в молекулах: Квантовая теория*; Мир: Москва, 2001, с. 532.
16. Todd, A. K. *AIMAll (Version 16.10.31)*; TK Gristmill Software: Overland Park, 2016.
17. (a) *CrysAlis PRO version 171.35.19*, Agilent Technologies UK Ltd.: Yarnton, 2011. (b) Sheldrick, G. M. *SHELXTL, Structure Determination Software Suite, Version 6.14*; Bruker AXS: Madison, 2000.