

СИНТЕЗ ДИНИТРАМИДНОЙ СОЛИ 1-АМИНО-1,2,3-ТРИАЗОЛА

В.С. Глухачева, С.Г. Ильясов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), г. Бийск

Показано, что динитразовая кислота легко взаимодействует с 1-амино-1,2,3-триазолом с количественным выходом образуя соответствующую высокоэнергетическую ионную соль. В ходе процесса солеобразования используется более безопасный и доступный растворитель, чем описано в литературе для ионных солей динитразота на основе различных триазолов.

Ключевые слова: динитразовая кислота, 1-амино-1,2,3-триазол, ионные соли.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы наблюдается повышенный интерес к созданию новых экологически чистых безопасных ВВ различного назначения (подушки безопасности, горнодобывающая отрасль, противопожарная охрана и т.д.). Особого внимания в этом плане заслуживают энергетические соли на основе гетероциклов, богатых азотом, при этом развитие химии различных энергетических солей показало их большой потенциал в области энергетических материалов из-за более высокой положительной теплоты образования, лучшей термической стабильности и более высокой плотности, чем у аналогичных неионных соединений. Соли динитрамида получили широкое распространение [1-4], являясь наиболее интересными в плане использования «зеленой» энергетики [5]. Так как основным продуктом разложения этих соединений является газ азот, что позволяет избежать вредного воздействия на окружающую среду, а также снизить риски для здоровья [6-7].

1,2,3-Триазолы относятся к важному классу гетероциклических соединений, представляющих как теоретический, так и практический интерес. Они известны более 100 лет, однако химия 1,2,3-триазололов в течение последнего десятилетия активно развивается, это один из наиболее привлекательных объектов исследования в гетероциклической химии благодаря активному использованию в синтетической органической химии, фармакологии, а также перспективным взрывчатым характеристикам [8-11].

Из литературы известен довольно широкий ряд энергонасыщенных солей триазолов с приведением расчетных и экспериментальных значений различных характеристик горения [9-19], но использование динитрамида в качестве высокоэнергетического аниона изучено только для 1,2,4-триазола (I), 1-амино-1,2,4-триазола (II) и 1,2,3-триазола (III) [20].

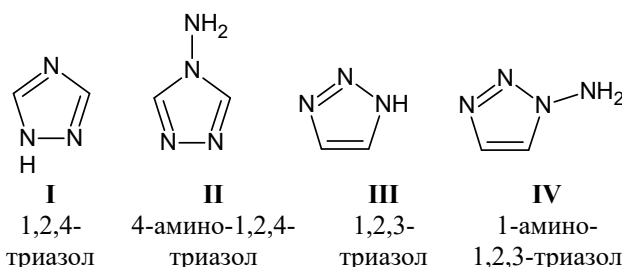


Рис. 1. Триазолы

Целью нашего исследования является разработка метода синтеза динитразовой соли 1-амино-1,2,3-триазола (IV).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Регистрацию ИК-спектров проводили на Фурье-спектрометре «ФТ-801» с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения.

Спектры ЯМР регистрировали на приборе «Bruker AM-400», в качестве растворителя использовали ДМСО-d₆.

Исходный 1-амино-1,2,3-триазол и бис(гидразон)глиоксала и получали по известным методикам [17, 21].

Получение динитразовой соли 1-амино-1,2,3-триазола (I) Растворяли 2,52 г (0,03 ммоль) 1-амино-1,2,3-триазола в 100 мл ацетонитрила при 20 °С. Затем охлаждали реакционную массу до 5 °С и медленно добавляли 35 % водный раствор динитрамида 9,17 мл (0,03 ммоль). Реакционную массу выдерживали в течение 2 часов. Из полученного тёмно-коричневого раствора осторожно удаляли ацетонитрил, а полученное вязкое масло досушивали в вакуумном эксикаторе над оксидом фосфора до постоянного веса. Выход 5,7 г (99 %), $t_{\text{раз}} = 145$ °С. УФ-спектр: $\lambda_1 = 214$ нм, $\lambda_2 = 284$ нм, вода. ИК-спектр: 3144, 1622, 1514, 1427, 1331, 1164, 1083, 1009, 926, 822, 756. ЯМР-спектры: ¹H NMR (ДМСО-d₆ 400.13 МГц) δ 7.38

(br.s, NH, H₂O), 8.16 (d, 3JCH = 1.4 Hz, 1H, 5-H), 8.16 (d, 3JCH = 1.4 Hz, 1H, 4-H); ¹³C NMR (DMCO-d₆ 100.61 MHz) δ 128.46 (dd, 1JCH = 210 Hz, 3JCH = 12 Hz, 5-C), 130.77 (dd, 1JCH = 208 Hz, 3JCH = 12 Hz, 4-C).

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Из предыдущих исследований известно, что 1,2,4-триазол взаимодействует с динитратовой кислотой в среде осушенного метанола, в полной темноте только с использованием красного света из-за опасности детонационного разложения [9]. Так как исходный 1-амино-1,2,3-триазол хорошо растворим в ацетонитриле, а динитратовая кислота представляет собой 35% водный раствор, было решено упростить методологию синтеза соли используя в качестве растворителя более безопасный и доступный водный ацетонитрил. Для избегания разложения нестабильных промежуточных продуктов реакцию проводили при охлаждении до 10 °С. Повышение температуры выше 30 °С приводит к появлению газовой выделению, свидетельствующему о процессе разложения. Конечным продуктом реакции (Рис.2) является темно-коричневое маслообразное вещество, идентифицированное как динитратовая соль 1-амино-1,2,3-триазола (3).

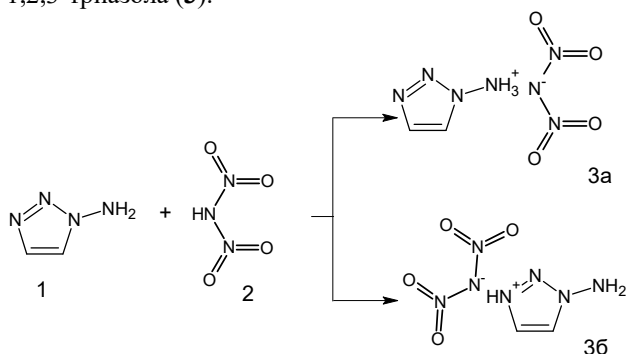


Рис. 2. Синтез динитратовой соли 1-амино-1,2,3-триазола (3)

Аминогруппа обычно легко протонируется под действием сильной кислоты, с образованием катиона аммония NH₃⁺. Но описано большое количество производных 1-амино-1,2,3-триазола [9] в том числе и продукт взаимодействия с азотной кислотой, при котором происходит образование ионного соединения 1-амино-1,2,3-триазолия с соответствующим анионом. При этом авторы утверждают, что протонирование происходит по атому азота в третьем положении, а не по аминогруппе (Рис.3.):

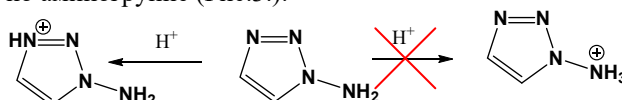


Рис. 3. Схема протонирования 1-амино-1,2,3-триазола [17]

В подтверждение своей теории они приводят результаты рентгеноструктурного анализа для родственного соединения.

С целью установления структуры полученного соединения и уточнения местоположения протонированного атома азота, были проведены подробные исследования химико-физических свойств синтезированного продукта 3.

УФ-спектр соединения 3 имеет максимум поглощения на 284 нм, что соответствует поглощению аниона динитрамида.

ИК-спектр полученного соединения 3 отличается от исходного 1-амино-1,2,3-триазола снижением интенсивности пиков на 3316-3276 см⁻¹ соответствующих NH₂ группе, при этом наблюдается присутствие характерных полос поглощения динитрамида ν_{as}(NO₂)=1514 см⁻¹, ν_s(NO₂)=1177 см⁻¹ и ν_{as}(N₃)=1009 см⁻¹ (рис.4).

При этом протонирование по азоту в третьем положении 3b хорошо коррелируется с появлением сильной полосы поглощения в области 3144 см⁻¹ соответствующей колебаниям связи Н-Н в катионе NH⁺.



Рис. 4. Сравнение ИК- спектров исходного 1-амино-1,2,3-триазола (а) и соединения 3 (б)

Как видно из рисунка 5, в ^1H ЯМР- спектре полученного образца сохраняются синглетные протоны NH_2 группы исходного 1-амино-1,2,3-триазола лишь незначительно смещаясь с 7,11 м.д. до 7,38 м.д., как и характерный сигнал для двойной связи

метиновых протонов сдвинут на 8,16 м.д.и 8,19 м.д. из-за влияния аниона динитрамида, при этом появляется характерный триплет, соответствующий протонам катиона NH^+ на 6,66-6,90 м.д.

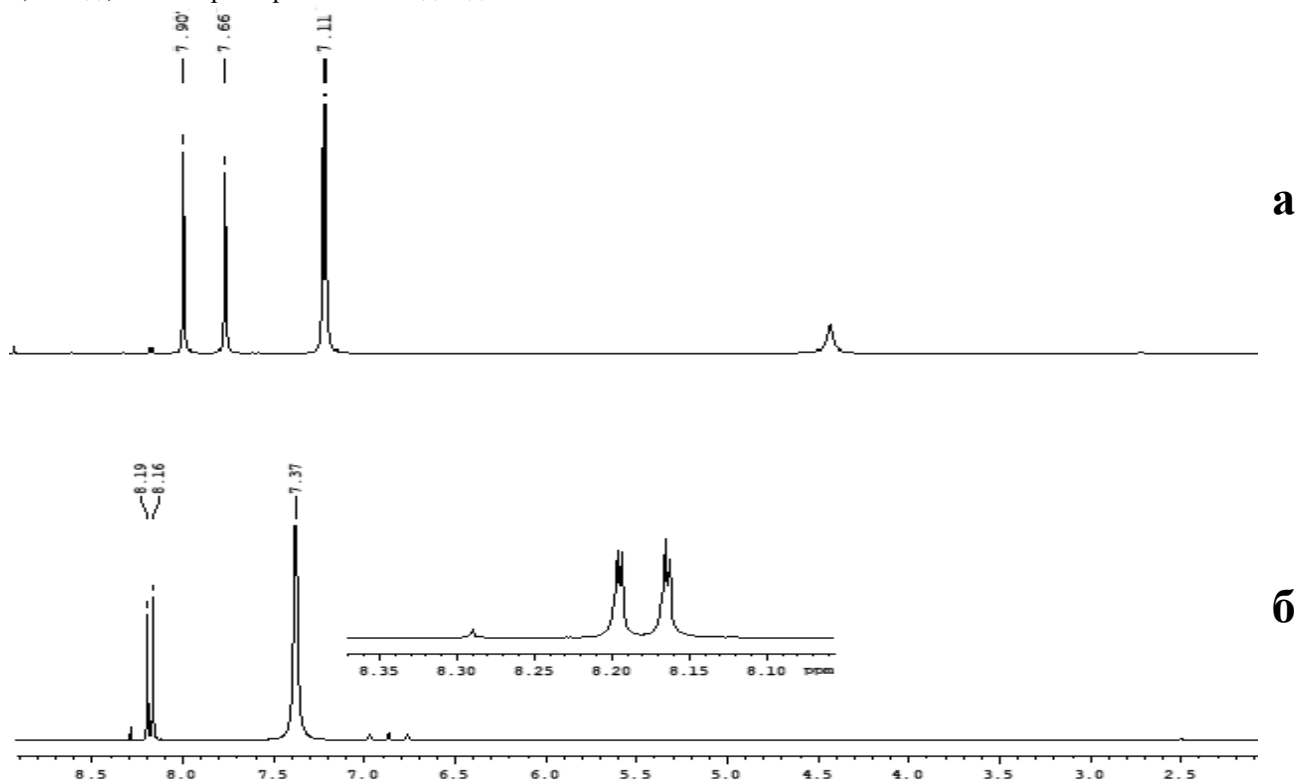


Рис. 5. Сравнение ^1H ЯМР спектров соединения 1 (а) и соединения 3 (б) в ДМСО- D_6

Термодинамические исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) взрывной характер процесса разложения данного соединения в интервале 143-146 $^\circ\text{C}$ сопровождающуся значительным экзотермическим

эффектом. Результаты испытаний по методу ДСК приведены на рис.6. Анализ таких образцов методом ТГА нежелателен из-за высокого риска разрушение измерительной ячейки прибора.

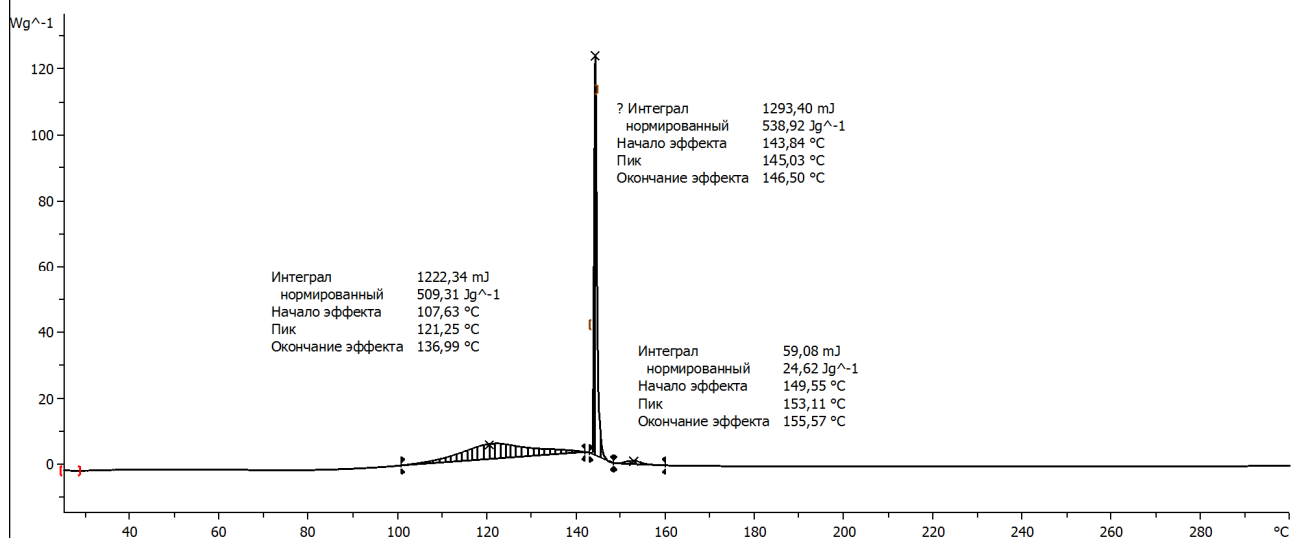


Рис. 6. ДСК спектр соединения 3 при скорости нагрева 10 $^\circ\text{C}/\text{мин}$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, представлен синтез новой высокоэнергетической соли динитрамида взаимодействием динитразовой кислоты с 1-амино-1,2,3-триазолом в среде водного ацетонитрила.

Физико-химическими методами анализа, показано, что протонирование проходит не по аминогруппе, а по атому азота в третьем положении.

Все работы по синтезу динитразовой соли 1-амино-1,2,3-триазола были выполнены по базовой тематике №0308-2021-0003 и при использовании приборной базы Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, г.Бийск).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Пат. US 5198204 Method of Forming Dinitramide Salts / Bottaro J. C., Schmitt R. J., Penwell P. E., Ross D. S.
2. Bottaro J. C., Penwell P. E., Schmitt R. J., // *Synth. Commun.* – 1991. – 21. – с. 945-950.
3. Lukyanov O. A., Gorclik V. P., Tartakovsky V.A. // *Russ. Chem. Bull.* – 1994. – 43. – с.89-92.
4. Lukyanov O. A., Anikin O. V., Gorclik V. P., Tartakovsky V.A. // *Russ. Chem. Bull.* – 1994. – 43. – с. 1457-1461.
5. Christie K. O. Wilson W. W., Petrie M. A., Michels H. H., Bottaro J. C., R. Gilardi, // *Inorg.Chem.* – 1996. – 35. – с. 5068–5071.
6. Dippold A.A., Klapötke T.M. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – 135. – с. 9931–9938.
7. Wen, Di; Dong, Zhen; Ao, Yinyong; Xie, kangjun; Zhai, Maolin; Zhao, Long // *Carbohydrate Polymers.* – 2021. – 257. – art. no. 117666.
8. Zhang Zhi-Bin, Zhang Jian-Guo // *Journal of Molecular Structure.* – 2018. – 1158. – с. 88 – 95.
9. Lin Qiu-Han, Li, Yu-Chuan, Li Ya-Yu, Wang Zhu, Liu Wei, Qi Cai, Pang Si-Ping // *Journal of Materials Chemistry.* – 2012. – 22. – 2. – с. 666 – 674.
10. Tang Yongxing, Yang Hongwei, Shen Jianhua, Wu Bo, Ju Xuehai, Lu Chunxu, Cheng Guangbin // *European Journal of Inorganic Chemistry.* – 2014. – 7. – с. 1231 – 1238.
11. Du Xujie, Li Xiaodong, Yang Rongjie, Li Yuchuan and Pang Siping // *Chem. Res. Chin. Univ.* – 2014. – 30(1). – с.130–136.
12. Gao, H., Shreeve J. M. // *Chem. Rev.* – 2011. – 111(11). – с. 7377–7436.
13. Klapotke, T. M., Sabater C. M. // *Chem. Mater.* – 2008. – 20. – с. 3629–3637.
14. Du Xujie, Li Xiaodong, Zou Meishuai, Yang Rongjie, Pang Siping, Li Yuchuan // *Thermochimica Acta.* – 2013. – 570. – с. 59-63.
15. Zhang Zhi-Bin, Li, Tong, Yin Lei, Yin Xin, Zhang Jian-Guo // *RSC Advances.* – 2016. – 6. – 79. – с. 76075 – 76083.
16. Kumbhakarna Neeraj, Chowdhury Arindrajit // *Current Organic Chemistry.* – 2016. – 20. – 23. – с. 2514 – 2550.
17. Kaplan G., Drake G., Tollison K., Hall L., Hawkins T. / *Journal of Heterocyclic Chemistry.* – 2005. – 42. – 1. – с. 19 – 27.
18. Szmihardt N., Maximilian H. H., Zeisel L., Gruhne M.S., Lommel M., Klapötke T.M., Stierstorfer J. // *Chemistry - A European Journal.* – 2019. – 25. – 8. – с. 1963 – 1974.
19. Schmidt M. W., Gordon M. S., Boatz J. A. // *Journal of Physics and Chemistry A.* – 2005. – 109. – 32. – с. 7285-7295.
20. Drake G., Hawkins T., Brand A., Hall L., McKay M., // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics.* – 2003. – 28. – 4. – с. 174 – 180.
21. Zhao Xiao-Hui, Ye Zhi-Wen // *Chinese Chemical Letters.* – 2014. – 25. – 2. – p. 209 – 211.

Глухачева Вера Сергеевна – старший научный сотрудник лаборатории синтеза высокоэнергетических соединений, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), тел. (3854)301980, e-mail: vera2878@mail.ru.

Ильясов Сергей Гаврилович – заведующий лабораторией синтеза высокоэнергетических соединений, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), тел. (3854)305937, e-mail: ilysov@ipcet.ru

SYNTHESIS OF DINITRAMIDE SALT 1-AMINO-1,2,3-TRIAZOLE

V.S. Glukhacheva, S.G. Ilyasov

Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), Biysk, Russia

Abstract – It was shown that dinitric acid easily interacts with 1-amino-1,2,3-triazole in quantitative yield to form the corresponding high-energy ionic salt. During the salt formation process, a safer and more affordable solvent is used than described in the literature for dinitrazot ionic salts based on various triazoles.

Index terms: dinitric acid, 1-amino-1,2,3-triazole, ionic salts.

REFERENCES

1. Pat. US 5198204 Method of Forming Dinitramide Salts / Bottaro J. C., Schmitt R. J., Penwell P. E., Ross D. S.
2. Bottaro J. C., Penwell P. E., Schmitt R. J., // *Synth. Commun.* – 1991. – 21. – c. 945-950.
3. Lukyanov O. A., Gorelik V. P., Tartakovsky V.A. // *Russ. Chem. Bull.* – 1994. – 43. – c.89-92.
4. Lukyanov O. A., Anikin O. V., Gorclik V. P., Tartakov-sky V.A. // *Russ. Chem. Bull.* – 1994. – 43. – c. 1457-1461.
5. Christe K. O. Wilson W. W., Petrie M. A., Michels H. H., Bottaro J. C., R. Gilardi, // *Inorg.Chem.* – 1996. –35. – c. 5068–5071.
6. Dippold A.A., Klapötke T.M. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – 135. – c. 9931–9938.
7. Wen, Di; Dong, Zhen; Ao, Yinyong; Xie, kangjun; Zhai, Maolin; Zhao, Long // *Carbohydrate Polymers.* – 2021. – 257. – art. no. 117666.
8. Zhang Zhi-Bin, Zhang Jian-Guo // *Journal of Molecular Structure.* – 2018. – 1158. – c. 88 – 95.
9. Lin Qiu-Han, Li, Yu-Chuan, Li Ya-Yu, Wang Zhu, Liu Wei, Qi Cai, Pang Si-Ping // *Journal of Materials Chemistry.* – 2012. – 22. – 2. – c. 666 – 674.
10. Tang Yongxing, Yang Hongwei, Shen Jianhua, Wu Bo, Ju Xuehai, Lu Chunxu, Cheng Guangbin // *European Journal of Inorganic Chemistry.* – 2014. – 7. – c. 1231 – 1238.
11. Du Xujie, Li Xiaodong, Yang Rongjie, Li Yuchuan and Pang Siping // *Chem. Res. Chin. Univ.* – 2014. – 30(1). – c.130–136.
12. Gao, H., Shreeve J. M. // *Chem. Rev.* – 2011. – 111(11). – c. 7377–7436.
13. Klapotke, T. M., Sabater C. M. // *Chem. Mater.* – 2008. – 20. – c. 3629–3637.
14. Du Xujie, Li Xiaodong, Zou Meishuai, Yang Rongjie, Pang Siping, Li Yuchuan // *Thermochimica Acta.* – 2013. – 570. – c. 59-63.
15. Zhang Zhi-Bin, Li, Tong, Yin Lei, Yin Xin, Zhang Jian-Guo // *RSC Advances.* – 2016. – 6. – 79. – c. 76075 – 76083.
16. Kumbhakarna Neeraj, Chowdhury Arindrajit // *Current Organic Chemistry.* – 2016. – 20. – 23. – c. 2514 – 2550.
17. Kaplan G., Drake G., Tollison K., Hall L., Hawkins T. // *Journal of Heterocyclic Chemistry.* – 2005. – 42. – 1. – c. 19 – 27.
18. Szimhardt N., Maximilian H. H., Zeisel L., Gruhne M.S., Lommel M., Klapötke T.M., Stierstorfer J. // *Chemistry - A European Journal.* – 2019. – 25. – 8. – c. 1963 – 1974.
19. Schmidt M. W., Gordon M. S., Boatz J. A. // *Journal of Physics and Chemistry A.* – 2005. – 109. – 32. – c. 7285-7295.
20. Drake G., Hawkins T., Brand A., Hall L., Mckay M., // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics.* – 2003. – 28. – 4. – c. 174 – 180.
21. Zhao Xiao-Hui, Ye Zhi-Wen // *Chinese Chemical Letters.* – 2014. – 25. – 2. – p. 209 – 211.

Glukhacheva Vera Sergeevna – Senior Research Scientist at the Laboratory of High-Energy Compounds Synthesis, Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), tel.: (3854)301980, e-mail: vera2878@mail.ru.

Ilyasov Sergey Gavrilovich – Head of Laboratory, Laboratory of High-Energy Compounds Synthesis, Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), tel.: (3854)305937, e-mail: ilyasow@ipcet.ru.