

В. Ю. Зубарев, Г. В. Гурская, В. Е. Заводник,
В. А. Островский

РАЗВЕТВЛЕННЫЕ ПОЛИЯДЕРНЫЕ ТЕТРАЗОЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ

1. СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ 2-(ТЕТРАЗОЛ-5-ИЛ)ЭТИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ НЕКОТОРЫХ СН-, ОН- и NH-КИСЛОТ*

Циклоприсоединение диметиламмонийазида к нитрильным группам 2-цианэтильных производных СН-, ОН- и NH-кислот приводит к открытоцепным разветвленным структурам, содержащим терминальные NH-тетразолильные группы. Рентгеноструктурный анализ трис[2-(тетразол-5-ил)этил]нитрометана выявил пространственную доступность равноценных NH-тетразольных циклов разветвленной системы. При переходе от разветвленных нитрильных субстратов к соответствующим им тетразолам в спектрах ЯМР ^1H нарушается разрешение компонент мультиплетов, которое не наблюдалось ранее для моноядерных 5-замещенных тетразолов. Обнаружена зависимость между химическими сдвигами атомов ^{13}C и значениями pK_a , отражающими NH-кислотность разветвленных полиядерных тетразолов в воде.

Открытоцепные разветвленные структуры, имеющие терминальные азолильные группы, рассматриваются как полидентатные низкоселективные лиганды для связывания ионов тяжелых металлов в устойчивые комплексы [1]. В работах [2, 3] сообщается о синтезе подобных соединений, содержащих на концах ветвей имидазолильные и пиразолильные циклы. Однако до сих пор не были получены поданды, содержащие терминальные NH-тетразолильные фрагменты. Вместе с тем, именно тетразолсодержащие полидентатные лиганды, способные к элиминированию NH-протонов и образованию квазиароматических тетразолов, представляют наибольший интерес [4, 5].

Мы предлагаем простой и универсальный подход к синтезу разветвленных полиядерных NH-тетразольных систем, основанный на реакции циклоприсоединения алкиламмонийазидов к соответствующим нитрилам [6, 7].

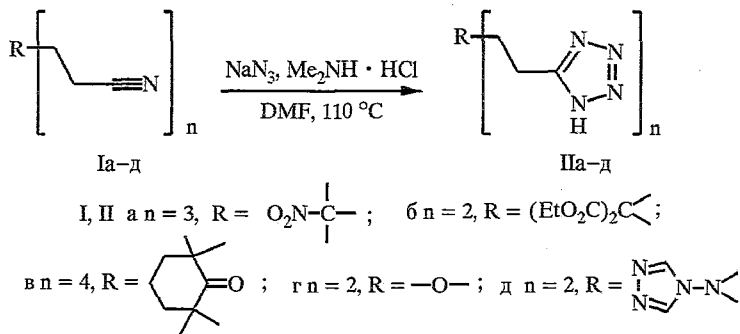
Разветвленные полинитрильные субстраты получали по реакции «цианэтилирования» [8—11] — частному случаю реакции Михаэля. В эту реакцию вступают СН-, ОН- и NH-кислоты, принадлежащие к различным химическим рядам. Образующиеся 2-цианэтильные производные составляют широкую выборку субстратов для синтеза разнообразных 2-(тетразол-5-ил)этильных производных. В качестве соединений, содержащих подвижные атомы водорода, в данной работе рассмотрены нитрометан, диэтилмалонат, циклогексанон, вода и 4-амино-1,2,4-триазол. Цианэтилирование указанных субстратов проводили по модифицированным методикам [12—16]. Физико-химические и спектральные характеристики разветвленных нитрилов Ia—д соответствуют литературным данным.

Переходное состояние реакции нитрилов с алкиламмонийазидами (1,3-диполярное циклоприсоединение) отличается жесткими пространственными требованиями. Обычно требуется длительное нагревание в высококипящих апротонных диполярных растворителях, а в некоторых случаях требуется применение высоких давлений [6, 7].

Предполагая достаточную пространственную доступность нитрильных групп, а также учитывая нивелирующее действие мостика из двух метиленовых групп по отношению к электронному эффекту заместителя на нитрильную группу, соединения Ia—д были превращены в тетразолы IIa—д

* Посвящается памяти И. Н. Гончаровой.

согласно общей методике (см. экспериментальную часть). За основу были приняты условия проведения процесса циклоприсоединения алкиламмоний-азидов к неразветвленным нитрильным субстратам. Выбор температуры и времени ведения процесса произведен с учетом кинетических данных работы [6]. В качестве 1,3-диполя использовали диметиламмонийазид, который генерировали *in situ* в результате обменной реакции диметиламина гидрохлорида и азидата натрия в ДМФА. По этой общей методике с выходами 50...70% получены ранее не описанные разветвленные полиядерные тетразолы: трис[2-(тетразол-5-ил)этил]нитрометан (IIa), диэтиловый эфир бис[2-(тетразол-5-ил)этил]малоновой кислоты (IIб), 2,2,6,6-тетракис[2-(тетразол-5-ил)этил]циклогексанон (IIв), 2,2'-ди(тетразол-5-ил)диэтиловый эфир (IIг) и 4-бис[2-(тетразол-5-ил)этил]амино-1,2,4-триазол (IIд).



Координаты и тепловые параметры атомов в структуре IIa, полученные на основе рентгеноструктурных исследований, представлены в табл. 1. На рис. 1 приведены стереоизображение молекулы трис[2-(тетразол-5-ил)этил]нитрометана (IIa) и использованная нумерация атомов. Тетразольные ядра и соединяющие их с нитрогруппой алифатические цепочки обозначаются соответственно 1, 2, 3 по мере роста индексов при атомах N и C. Несмотря на недостаточную высокую точность определения кристаллической структуры ($\sim 0,022 \text{ \AA}$ и $1,4^\circ$), основные стереохимические и конформационные свойства молекул прослеживаются достаточно четко. Как видно из рис. 1, молекула трис[2-(тетразол-5-ил)этил]нитрометана (IIa) в кристалле имеет клещеобразную форму. Основные торсионные углы, характеризующие ее конформацию, приведены в табл. 2. Тетразольные циклы плоские, средние значения отклонений атомов от их среднеквадратичных плоскостей составляют $0,002 \text{ \AA}$ для первого тетразольного цикла, $0,014$ и $0,017 \text{ \AA}$ для второго и третьего циклов соответственно. Атомы углерода (C(1), C(2), C(20), C(4), C(5)) алифатических цепей, соединяющих первый и второй тетразольные циклы с нитрогруппой, с точностью до $0,02 \text{ \AA}$ лежат в одной плоскости, образуя вытянутую цепочку. Среднеквадратичная плоскость, проведенная через атомы C(3), N(1), N(2), N(3), N(4) первого тетразольного цикла, образует с ней угол $30,0^\circ$, плоскость же второго тетразольного цикла (атомы C(6), N(5), N(6), N(7), N(8)) наклонена к плоскости алифатической цепи под углом $37,1^\circ$. Сами тетразольные ядра находятся в *транс*-ориентации относительно алифатической цепи, т. е. их связи N(1)—H и N(8)—H повернуты на 180° . Третья алифатическая цепь (атомы C(20), C(7), C(8)) расположена под углом $87,4^\circ$ к плоскости алифатической цепи первых двух тетразольных ядер. Среднеквадратичная плоскость третьего тетразольного цикла (атомы C(9), N(9), N(10), N(11), N(12)) образует с плоскостью своей алифатической цепи угол $113,0^\circ$. Нитрогруппа находится под углом $107,3^\circ$ к плоскости алифатической цепи при первом и втором тетразольных циклах и под углом $31,5^\circ$ к плоскости третьей цепи.

В табл. 3 приведены значения однотипных валентных связей, усредненные по трем тетразольным циклам и связанным с ними алифатическим цепям. Как можно было ожидать в силу сопряжения с тетразольными циклами, наблюдается укорочение валентных связей типа C(2)—C(3) ($1,48 \text{ \AA}$) по сравнению с длиной одинарной связи C—C ($1,541 \text{ \AA}$) [17].

Таблица 1

Атомные координаты ($\times 10^4$) и температурные факторы ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)
в структуре тристетразола Па

Атом	x	y	z	U
O(1)	5575(23)	1578(14)	1464(5)	80(5)
O(2)	4556(25)	3101(14)	882(5)	80(5)
N(13)	5769(27)	2649(16)	1194(6)	48(5)
C(20)	7917(25)	3350(17)	1233(7)	23(5)
C(1)	9462(28)	2276(16)	1416(7)	37(5)
C(2)	10009(28)	1106(16)	997(7)	36(6)
C(3)	10745(27)	-155(18)	1278(7)	34(5)
N(1)	11614(20)	-257(14)	1762(5)	34(5)
N(2)	12016(23)	-1657(16)	1891(6)	54(5)
N(3)	11362(25)	-2371(16)	1466(7)	53(5)
N(4)	10586(22)	-1458(15)	1082(5)	44(5)
C(4)	7720(29)	4459(17)	1686(7)	41(6)
C(5)	6158(27)	5629(17)	1610(7)	41(6)
C(6)	6598(22)	6841(19)	1975(7)	32(6)
N(5)	7133(21)	6828(16)	2470(7)	44(5)
N(6)	7367(23)	8231(18)	2636(6)	60(5)
N(7)	6886(22)	9046(16)	2236(7)	58(5)
N(8)	6479(20)	8223(16)	1813(6)	39(5)
C(7)	8282(26)	3994(18)	662(8)	47(6)
C(8)	10345(29)	4757(17)	644(7)	44(6)
C(9)	10427(29)	5608(17)	142(7)	34(5)
N(9)	10602(25)	5147(14)	-366(6)	48(5)
N(10)	10509(23)	6330(15)	-681(6)	57(5)
N(11)	10441(27)	7471(14)	-396(6)	57(5)
N(12)	10389(23)	7006(13)	126(5)	38(4)

Таблица 2

Основные торсионные углы в молекуле тристетразола Па

Угол	ω (град.)	Угол	ω (град.)
C(20)—C(1)—C(2)—C(3)	-155,0	N(5)—N(6)—N(7)—N(8)	-3,9
C(1)—C(20)—C(4)—C(5)	-177,0	N(6)—N(7)—N(8)—C(6)	4,0
C(1)—C(20)—C(7)—C(8)	-59,9	N(7)—N(8)—C(6)—N(5)	-2,5
C(1)—C(2)—C(3)—N(1)	-25,4	N(8)—C(6)—N(5)—N(6)	0,1
C(1)—C(2)—C(3)—N(4)	152,5	O(1)—N(13)—C(20)—C(7)	146,3
C(3)—N(1)—N(2)—N(3)	0,2	O(2)—N(13)—C(20)—C(1)	-152,0
N(1)—N(2)—N(3)—N(4)	0,3	C(20)—C(7)—C(8)—C(9)	-167,7
N(2)—N(3)—N(4)—C(3)	-0,7	C(7)—C(20)—C(1)—C(2)	-47,6
N(3)—N(4)—C(3)—N(1)	0,8	C(7)—C(20)—C(4)—C(5)	53,9
N(4)—C(3)—N(1)—N(2)	-0,6	C(7)—C(8)—C(9)—N(9)	-71,3
O(1)—N(13)—C(20)—C(1)	21,6	C(7)—C(8)—C(9)—N(12)	110,5
O(1)—N(13)—C(20)—C(4)	-93,6	C(9)—N(9)—N(10)—N(11)	4,7
C(20)—C(4)—C(5)—C(6)	-161,5	N(9)—N(10)—N(11)—N(12)	-2,9
C(4)—C(20)—C(1)—C(2)	-175,8	N(10)—N(11)—N(12)—C(9)	0,0
C(4)—C(20)—C(7)—C(8)	64,9	N(11)—N(12)—C(9)—N(9)	2,9
C(4)—C(5)—C(6)—N(5)	-42,6	N(12)—C(9)—N(9)—N(10)	-4,5
C(4)—C(5)—C(6)—N(8)	137,1	O(2)—N(13)—C(20)—C(4)	92,8
C(6)—N(5)—N(6)—N(7)	2,4	O(2)—N(13)—C(20)—C(7)	-27,3

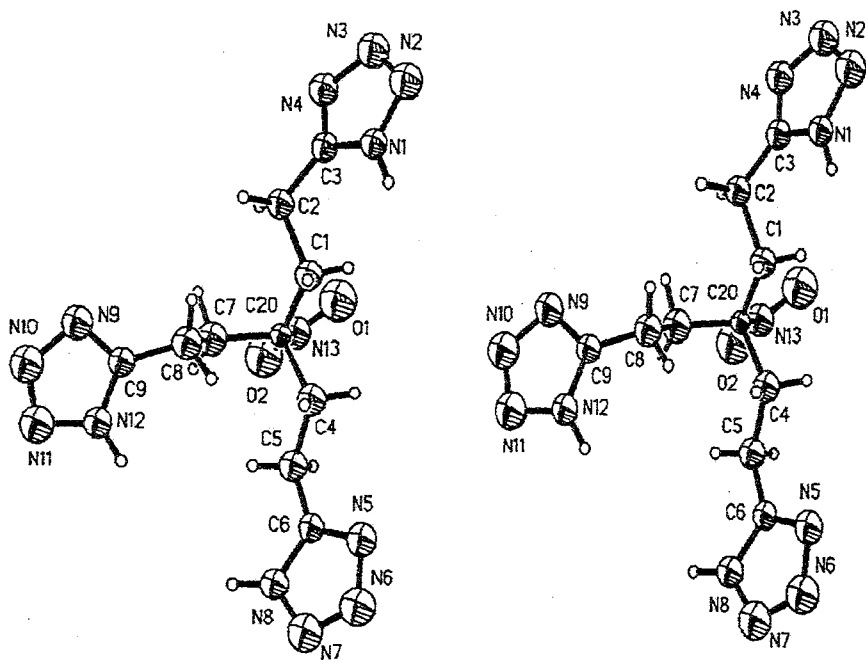


Рис. 1. Стереизображение молекулы трис[2-(тетразол-5-ил)этил]нитрометана Па. Атомы О, N, С изображены шарами, радиусы которых пропорциональны параметрам их тепловых колебаний

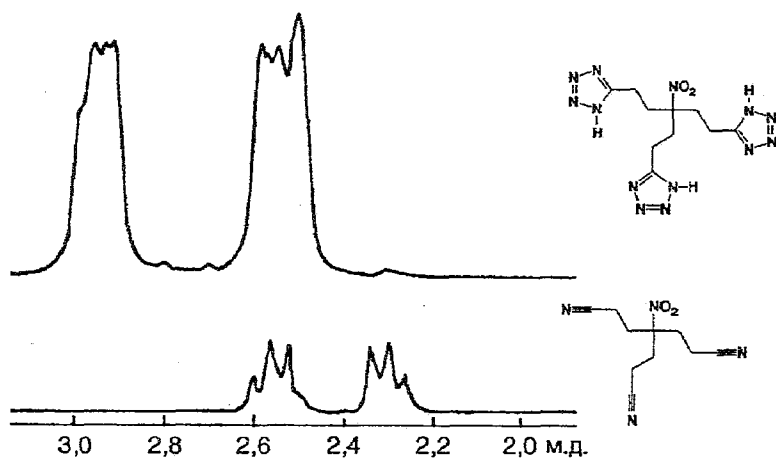


Рис. 2. Сигналы метиленовых групп в спектрах ЯМР ^1H трис(2-цианоэтил)нитрометана Ia и трис[2-(тетразол-5-ил)этил]нитрометана IIa

Длины валентных связей в молекуле тристетразола Па, усредненные по трем однотипным фрагментам

Связь	<i>l</i> (Å)	Связь	<i>l</i> (Å)	Связь	<i>l</i> (Å)
C(20)—C(1)	1,53(2)	C(3)—N(1)	1,34(2)	N(3)—N(4)	1,38(2)
C(1)—C(2)	1,55(2)	N(1)—N(2)	1,36(2)	N(4)—C(3)	1,31(2)
C(2)—C(3)	1,48(2)	N(2)—N(3)	1,30(2)		

В кристаллической структуре молекулы трис[2-(тетразол-5-ил)этил]-нитрометана (Па) связаны друг с другом трехмерной сеткой N—H...N межмолекулярных водородных связей. При этом каждая молекула Па участвует в образовании шести водородных связей, выступая одновременно донором трех водородных связей и акцептором трех связей (N₍₁₎(*x*, *y*, *z*)—H...N₍₅₎(2-*x*, *y*-0,5, 0,5-*z*) = 2,86 Å; N₍₈₎(*x*, *y*, *z*)—H...N₍₁₀₎(*x*-0,5, 1,5-*y*, -*z*) = 2,90 Å; N₍₁₂₎(*x*, *y*, *z*)—H...N₍₄₎(*x*, *y*+1, *z*) = 2,78 Å).

В силу конформационной подвижности молекулы трис[2-(тетразол-5-ил)этил]-нитрометана Па относительно одинарных связей C—C на общую конформацию молекулы в кристалле, по-видимому, существенно влияет кристаллическая упаковка и, в частности, асимметричное расположение межмолекулярных водородных связей относительно тетразольных циклов.

Полученные разветвленные полиядерные тетразольные соединения имеют в инфракрасной области общие характеристические полосы поглощения при 3100...3000 см⁻¹, принадлежащие валентному колебанию группы NH, а также характеристические полосы поглощения, принадлежащие валентным и валентно-деформационным колебаниям тетразольного цикла [18] (см. экспериментальную часть).

В спектрах ЯМР ¹³C при замене нитрильной группы на тетразол-5-ильную наблюдается исчезновение сигнала нитрильного углерода на 119...120 м. д. и появление сигнала углерода тетразольного цикла на 154...156 м. д. Тетразольное кольцо является более сильным электроакцептором по сравнению с нитрильной группой [19], что ведет к смещению всех остальных сигналов атомов углерода молекулы в слабое поле.

Спектры ЯМР ¹H тетразолов Па—д имеют специфическую особенность, которая выявляется при сравнении со спектрами исходных нитрилов (рис. 2). При замене нитрильной группы на тетразол-5-ильную происходит уменьшение константы спин-спиновой взаимодействия и все классически расщепленные мультиплеты спектра преобразуются в плохо разрешенные уширенные сигналы. Данное явление обусловлено влиянием тетразольных ядер на геометрию молекулы в целом. Выяснение природы явления требует дополнительных исследований.

Тетразолы Па—д являются многоосновными NH-кислотами. Проведенное потенциометрическое титрование показало, что значения *pK*_a этих соединений лежат в области 4,3...4,9. Обнаружена корреляционная зависимость [20] для моноядерных тетразол-5-илов между химическими сдвигами атомов ¹³C и значениями *pK*_a, отражающими NH-кислотность тетразолов. Аналогичная тенденция выявлена и для разветвленных полиядерных тетразолов в воде (табл. 4). Исключением является 2,2,6,6-тетраakis[2-(тетразол-5-ил)-этил]циклогексанон (Пв).

Таблица 4

Зависимость между сигналом тетразольного углерода в спектре ЯМР ¹³C и значением *pK*_a

Соединение	Сигнал ¹³ C в тетразольном цикле	<i>pK</i> _a	Соединение	Сигнал ¹³ C в тетразольном цикле	<i>pK</i> _a
Па	155,1	4,37	Пг	154,0	4,75
Пб	155,4	4,35	Пд	153,9	4,78
Пв	156,1	4,99			

Таким образом, анализ пространственного строения и физико-химических свойств синтезированных полиядерных NH-тетразолов позволяет рассматривать их как перспективные полидентатные лиганды для связывания ионов металлов в устойчивые комплексы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C получены на спектрометре Bruker AC-200 при рабочих частотах 200 и 50,3 МГц соответственно, в растворе ДМСО- d_6 . ИК спектры зарегистрированы на приборе Spexord M-80 в таблетках KBr. Кислотность исследуемых соединений определяли потенциометрическим титрованием. Кристаллографические расчеты проведены по комплексу программ SHELXTL-81.

Трис(2-цианозтил)нитрометан (Ia). К смеси 10 г (164 ммоль) нитрометана, 0,1 г (0,5 ммоль) бензилтриэтиламмонийхлорида, 0,02 г (0,5 ммоль) NaOH в 50 мл 1,4-диоксана и 2 мл воды при охлаждении по каплям добавляют 30,42 г (574 ммоль) акрилонитрила с такой скоростью, чтобы температура реакционной массы не превышала 40...45 °С. Реакционную массу выдерживают при комнатной температуре 2 ч, нейтрализуют разбавленной соляной кислотой, после чего выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой и сушат. Получают 23,8 г (66%) тринитрила Ia. Бесцветные игольчатые кристаллы с $T_{\text{пл}}$ 114 °С (из этанола). Спектр ПМР: 2,29 (6H, т, $J = 8,1$ Гц, $\text{CH}_2\text{C} \equiv \text{N}$); 2,61 м.д. (6H, т, $J = 8,1$ Гц, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C} \equiv \text{N}$). Спектр ЯМР ^{13}C : 119,5 (C \equiv N); 91,1 (C—NO $_2$); 29,4 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C} \equiv \text{N}$); 11,6 м.д. (CH $_2\text{C} \equiv \text{N}$). ИК спектр: 2240 (C \equiv N), 1550, 1344 cm^{-1} (NO $_2$). Найдено, %: C 54,90; H 5,84; N 25,55. $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2$. Вычислено, %: C 54,53; H 5,49; N 25,44.

Внимание: ввиду высокой экзотермичности реакции цианозтирования быстрая дозировка акрилонитрила может привести к сильному разогреву и выбросу реакционной массы.

Диэтиловый эфир бис(2-цианозтил)малоновой кислоты (Iб). К смеси 16 г (100 ммоль) диэтилмалоната, 0,1 г (0,5 ммоль) бензилтриэтиламмонийхлорида, 0,02 г (0,5 ммоль) NaOH в 50 мл 1,4-диоксана и 2 мл воды при охлаждении по каплям добавляют 13,25 г (250 ммоль) акрилонитрила с такой скоростью, чтобы температура реакционной массы не превышала 40...45 °С. Реакционную массу выдерживают при комнатной температуре 2 ч, нейтрализуют разбавленной соляной кислотой и выливают в 200 мл охлажденной до 5 °С воды. Нерастворимая в воде маслянистая жидкость постепенно кристаллизуется в бесцветные кубические кристаллы, которые отфильтровывают, промывают водой и сушат. Получают 23,64 г (89%) динитрила Iб. Бесцветные игольчатые кристаллы с $T_{\text{пл}}$ 61...62 °С (из этанола). Спектр ПМР: 1,19 (6H, т, $J = 7,3$ Гц, CH $_3$ в OEt); 2,14 (4H, т, $J = 7,3$ Гц, CH $_2\text{C} \equiv \text{N}$); 2,49 (4H, т, $J = 7,3$ Гц, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C} \equiv \text{N}$); 4,17 м.д. (4H, к, $J = 7,3$ Гц, CH $_2$ в OEt). Спектр ЯМР ^{13}C : 169,1 (C=O); 119,7 (C \equiv N); 61,8 (CH $_2$ в OEt); 55,2 (C $_4$ четь); 27,6 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C} \equiv \text{N}$); 13,7 (CH $_2\text{C} \equiv \text{N}$); 12,1 м.д. (CH $_3$ в OEt). ИК спектр: 2240 (C \equiv N), 1740, 1720, 1690 (COO), 1465, 1445 (CH $_2$), 1370, 1310, 1275, 1200, 1180, 1100, 1025, 865 cm^{-1} . Найдено, %: C 58,34; H 7,12; N 10,47. $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: C 58,64; H 6,81; N 10,52.

2,2,6,6-Тетракис(2-цианозтил)циклогексанон (Iв). К смеси 9,8 г (100 ммоль) циклогексанонона, 0,1 г (0,5 ммоль) бензилтриэтиламмонийхлорида, 0,02 г (0,5 ммоль) NaOH в 40 мл *t*-BuOH и 2 мл воды при охлаждении по каплям добавляют 26,5 мл акрилонитрила с такой скоростью, чтобы температура реакционной массы не превышала 40...45 °С. Реакционную массу выдерживают при комнатной температуре 2 ч, нейтрализуют разбавленной соляной кислотой, выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой и сушат. Получают 25,76 г (81%) тетранитрила Iв. Бесцветные кристаллы с $T_{\text{пл}}$ 164...165 °С (из ацетона). Спектр ПМР: 1,65 (6H, с, γ -CH $_2$ и 2 β -CH $_2$ в циклогексаноне); 1,85 (8H, м, $J = 14,6$ Гц, акс. и экв. $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C} \equiv \text{N}$); 2,33 м.д. (8H, т, $J = 14,6$ Гц, CH $_2\text{C} \equiv \text{N}$). Спектр ЯМР ^{13}C : 214,9 (C=O); 120,7 (C \equiv N); 49,6 (C $_4$ четь); 31,6 (*m*-CH $_2$ в циклогексаноне); 30,8 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C} \equiv \text{N}$); 15,7 (γ -CH $_2$ в циклогексаноне); 11,6 м.д. (CH $_2\text{C} \equiv \text{N}$). ИК спектр: 2450 (C \equiv N), 1720, 1675 (C=O), 1540, 1460 cm^{-1} . Найдено, %: C 69,47; H 7,36; N 17,99. $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}$. Вычислено, %: C 69,65; H 7,14; N 18,05.

2,2'-Дицианодизтиловый эфир (Iг). Смесь 26,5 г (500 ммоль) акрилонитрила, 25 мл 1,4-диоксана и 5 мл 10% водного раствора NaOH перемешивают 5 ч при температуре 45 °С. Реакционную массу нейтрализуют разбавленной соляной кислотой, диоксан отгоняют на роторном испари-

теле, остаток перегоняют при $T_{\text{кип}} 161...163\text{ }^{\circ}\text{C}$ (5 мм рт. ст.). Получают 13 г (40%) динитрила Iг. Спектр ПМР: 2,70 (4Н, т, $J = 5,8$ Гц, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$); 3,66 м. д. (4Н, т, $J = 5,8$ Гц, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$). Спектр ЯМР ^{13}C : 118,9 (C \equiv N); 65,2 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$); 18,2 м. д. ($\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$). ИК спектр: 2888 (CH_2), 2248 (C \equiv N), 1484, 1416 (CH_2), 1260, 1228, 1120 cm^{-1} (—O—). Найдено, %: С 57,80; Н 6,71; N 22,34. $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 58,05; Н 6,50; N 22,57.

4-[Бис(2-цианозтил)амино]-1,2,4-триазол (Ид). К раствору 8,4 г (100 ммоль) 4-амино-1,2,4-триазола и 0,1 г NaOH в 8 мл воды при охлаждении добавляют 13,25 г (250 ммоль) акрилонитрила таким образом, чтобы температура реакционной массы не превышала 40...45 $^{\circ}\text{C}$. Образовавшуюся суспензию отфильтровывают и промывают этанолом. Получают 14,15 г (74%) динитрила Id. Бесцветные игольчатые кристаллы с $T_{\text{пл}} 175,5...176,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (из этанола). Спектр ПМР: 2,50 (4Н, т, $J = 6,2$ Гц, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$); 3,40 (4Н, т, $J = 6,2$ Гц, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$); 8,75 м. д. (2Н, с, триазольный СН). Спектр ЯМР ^{13}C : 142,1 (С-триазол); 118,6 (C \equiv N); 53,2 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$); 15,8 м. д. ($\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$). ИК спектр: 3110, 2950 (CH_2), 2270 (C \equiv N), 1500, 1420, 1280, 1170, 1140, 1070, 1010, 880, 670 cm^{-1} . Найдено, %: С 50,71; Н 5,24; N 44,50. $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_6$. Вычислено, %: С 50,52; Н 5,30; N 44,18.

Общая методика получения тетразолов (IIa—д). Раствор 25 ммоль 2-цианозтильного производного, 10% эквимольного избытка азидата натрия и диметиламина гидрохлорида в расчете на каждую нитрильную группу субстрата в 50 мл ДМФА выдерживают 15...20 ч при 110...115 $^{\circ}\text{C}$. Осадок хлорида натрия отфильтровывают, фильтрат упаривают, растворяют в 100 мл дистиллированной воды и подкисляют разбавленной соляной кислотой до pH < 2. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают дистиллированной водой, сушат и кристаллизуют из этанола или смеси этанол—ДМФА.

Трис[2-(тетразол-5-ил)этил]нитрометан (IIa). Получают 5,25 г (60%). $T_{\text{пл}} 211\text{ }^{\circ}\text{C}$ (разл., этанол). Спектр ПМР: 2,55 (6Н, уш. с, CH_2T), 2,96 (6Н, с, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{T}$), 15,83 м. д. (3Н, с, NH), T — тетразол-5-ил. Спектр ЯМР ^{13}C : 155,1 (С-тетразол); 92,7 (C—NO $_2$), 32,0 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{T}$); 17,9 м. д. (CH_2T). ИК спектр: 3200...3000 (NH), 1584, 1352 (NO $_2$), 1432, 1240, 1108, 1048, 1024 cm^{-1} (тетразол). Найдено, %: С 34,79; Н 4,19; N 52,61. $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$. Вычислено, %: С 34,38; Н 4,33; N 52,13.

Диэтиловый эфир бис[2-(тетразол-5-ил)этил]малоновой кислоты (IIб). Получают 4,50 г (51%). $T_{\text{пл}} 184\text{ }^{\circ}\text{C}$ (разл., этанол). Спектр ПМР: 1,20 (6Н, уш. с, CH_3 в OEt); 2,30 (4Н, уш. с, CH_2T); 2,80 (4Н, уш. с, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{T}$, 4Н); 4,15 (4Н, уш. с, CH_2 в OEt); 15,9 м. д. (2Н, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C : 170,1 (C=O); 155,4 (С-тетразол); 61,6 (CH_2 в OEt); 56,1 (С $_4$); 29,6 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{T}$); 18,3 (CH_2T); 13,9 м. д. (CH_3 в OEt). ИК спектр: 3100...3000 (NH), 1720, 1648, 1552 (COO), 1444, 1240, 1192, 1088, 1048 cm^{-1} (тетразол). Найдено, %: С 44,88; Н 6,16; N 31,33. $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{N}_8\text{O}_4$. Вычислено, %: С 44,31; Н 5,72; N 31,80.

2,2,6,6-Тетракис[2-(тетразол-5-ил)этил]циклогексанон (IIв). Получают 8,70 г (72%). $T_{\text{пл}} 195\text{ }^{\circ}\text{C}$ (разл., этанол—ДМФА). Спектр ПМР: 1,80 (6Н, уш. с, γ - CH_2 и 2 β - CH_2 в циклогексаноне); 1,95 (8Н, уш. с, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{T}$); 2,75 (8Н, уш. с, CH_2T); 15,8 м. д. (4Н, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C : 216,6 (C=O); 156,1 (С-тетразол); 50,3 (С $_4$); 33,9 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{T}$); 32,6 (β - CH_2); 18,2 (CH_2T); 16,3 м. д. (γ - CH_2). ИК спектр: 3200...3000 (NH), 1778, 1690, 1660 (C=O), 1574, 1490, 1448, 1376, 1250, 1072 cm^{-1} (тетразол). Найдено, %: С 44,36; Н 5,77; N 45,95. $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{N}_8\text{O}$. Вычислено, %: С 44,81; Н 5,43; N 46,45.

2,2'-Ди(тетразол-5-ил)диэтиловый эфир (IIг). Получают 2,75 г (52%). $T_{\text{пл}} 198,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (разл., этанол). Спектр ПМР: 3,10 (4Н, уш. с, CH_2T); 3,75 (4Н, уш. с, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{T}$); 15,90 м. д. (2Н, уш. с., NH). Спектр ЯМР ^{13}C : 154,0 (С-тетразол); 67,2 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{T}$); 23,9 м. д. (CH_2T). ИК спектр: 3200...3000 (NH), 1706, 1614, 1574, 1562, 1486, 1444, 1428, 1384, 1362, 1246, 1202, 1126, 1084, 1066, 1042 cm^{-1} (тетразол). Найдено, %: С 34,70; Н 4,85; N 53,60. $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_8\text{O}$. Вычислено, %: С 34,28; Н 4,79; N 53,31.

4-Бис[2-(тетразол-5-ил)этил]амино-1,2,4-триазол (IIд). Получают 5,07 г (73%). $T_{\text{пл}} 236\text{ }^{\circ}\text{C}$ (разл., этанол—ДМФА). Спектр ПМР: 2,85 (4Н, уш. с, CH_2T); 3,60 (4Н, уш. с, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{T}$); 8,75 (2Н, с, триазольный СН); 15,00 м. д. (2Н, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C : 153,9 (С-тетразол); 142,3 (С-триазол); 55,6 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{T}$); 21,5 м. д. (CH_2T). ИК спектр: 3100...3000 (NH), 1616, 1560, 1508, 1464, 1444, 1280, 1248, 1216, 1160, 1120, 1096, 1048, 1000, 920, 888, 664 cm^{-1} (тетразол и 1,2,4-триазол). Найдено, %: С 35,10; Н 3,74; N 61,02. $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_{12}$. Вычислено, %: С 34,78; Н 4,38; N 60,84.

Рентгеноструктурный анализ трис[2-(тетразол-5-ил)этил]нитрометана (IIa). Необходимые для рентгеноструктурного исследования кристаллы были получены в виде тонких нитей из концентрированного водного раствора трис[2-(тетразол-5-ил)этил]нитрометана IIa медленным испарением растворителя при комнатной температуре. Пространственная группа кристаллов — P2 $_1$ 2 $_1$ 2 $_1$, па-1500

параметры элементарной ячейки: $a = 6,623(1)$; $b = 9,459(1)$; $c = 24,695(3)$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; $V = 1547,1(0,6) \text{ \AA}^3$; $Z = 4$. Сбор экспериментальных данных и определение параметров элементарной ячейки проводили на автоматическом дифрактометре Nicolet P3 (метод $\theta/2\theta$ -сканирования, MoK α -излучение). Структура решена прямым методом и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов в изотропном приближении для атомов O, N, C. Положения атомов водорода определены из разностных синтезов Фурье. Окончательное значение фактора расхожимости $R = 4,9\%$ по 340 рефлексам с $I > 3\sigma(I)$. Относительно высокое значение R -фактора и небольшое число рефлексов обусловлены несовершенством и малыми размерами кристаллов ($0,1 \times 0,05 \times 0,35$ мм).

Авторы признательны Международному научному фонду (грант 896-3332, 897-2484 и 128р) за финансовую поддержку настоящего исследования, а также выражают благодарность В. А. Гиндину и сотрудникам за помощь в снятии и интерпретации спектров ЯМР ^1H и ^{13}C .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химия комплексов «гость-хозяин». Синтез, структуры и применения / Под ред. Ф. Фетгле и Э. Вебера. — М.: Мир, 1988. — 511 с.
2. Potvin P. G., Gau R., Unrau C. M., Gehl N. K. // Can. J. Chem. — 1989. — Vol. 67. — P. 1363.
3. Hartshorn C. M., Steel P. J. // Austral. J. Chem. — 1995. — Vol. 48. — P. 1587.
4. Колдобский Г. И., Островский В. А. // Успехи химии. — 1994. — Т. 63. — С. 847.
5. Downard A., Steel P. J., Steenwijk J. // Austral. J. Chem. — 1995. — Vol. 48. — P. 1625.
6. Островский В. А., Поплавский В. С., Колдобский Г. И., Ерусалимский Г. Б. // ХГС. — 1992. — № 9. — С. 1214.
7. Jutsic B. S., Zdravkovski Z. // J. Mol. Struct. — 1994. — Vol. 312. — P. 11.
8. Bruson H. A. // Org. React. — 1949. — Vol. 5. — P. 79.
9. Bayer O. // Angew. Chem. — 1949. — Jg 61. — S. 229.
10. Терентьев А. П., Кост А. Н. Реакции и методы исследования органических соединений. — М.: Госхимиздат, 1952. — Т. 2. — С. 47.
11. Бергман Э. Д., Гинзбург Д., Панно Р. // Органические реакции. — М.: ИЛ, 1963. — Т. 10. — С. 181.
12. Bruson H. A., Riener T. W. // J. Amer. Chem. Soc. — 1943. — Vol. 65. — P. 23.
13. Newkome G. R., Moorefield Ch. N., Theriot K. J. // J. Org. Chem. — 1988. — Vol. 53. — P. 5552.
14. Bruson H. A., Riener T. W. // J. Amer. Chem. Soc. — 1942. — Vol. 64. — P. 2850.
15. Кост А. Н., Генц Ф. // ЖОХ. — 1958. — Т. 28. — С. 2773.
16. Буцкус П. Ф., Стоните Р. Ю., Денис Г. И., Буцкене А. И. // ЖОХ. — 1962. — Т. 32. — С. 820.
17. Kennard O., Watson D. G. Molecular Structures and Dimensions. Netherlands. — 1972. — Vol. A1. — P. 47.
18. Соколова М. М., Мельников В. В., Островский В. А., Колдобский Г. И., Мельников А. А., Гидаспов В. В. // ЖОХ. — 1975. — № 11. — С. 1744.
19. Щупанов В. П. // ХГС. — 1983. — № 8. — С. 1130.
20. Nelson J. H., Takach N. E., Henry R. A., Moore D. W., Tolles W. M., Gray G. A. // Magn. Res. Chem. — 1986. — Vol. 24. — P. 984.

Санкт-Петербургский государственный
технологический институт,
Санкт-Петербург 198013

Поступило в редакцию 13.05.97

Институт молекулярной биологии РАН
им. В. А. Энгельгарта, Москва 117984

Научно-исследовательский физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова, Москва 103062