

Вен-Дзун Ванг, Сан-Вей Танг, Э. В. Ганин^а

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КРАУН-ЭФИРОВ
С ПЯТИЧЛЕННЫМИ ГЕТЕРОЦИКЛАМИ:
1Н-ИМИДАЗОЛ-4,5-ДИКАРБОНИТРИЛОМ, 3-НИТРО-1,2,4-ТРИАЗОЛОМ
И 1Н-ТЕТРАЗОЛОМ**

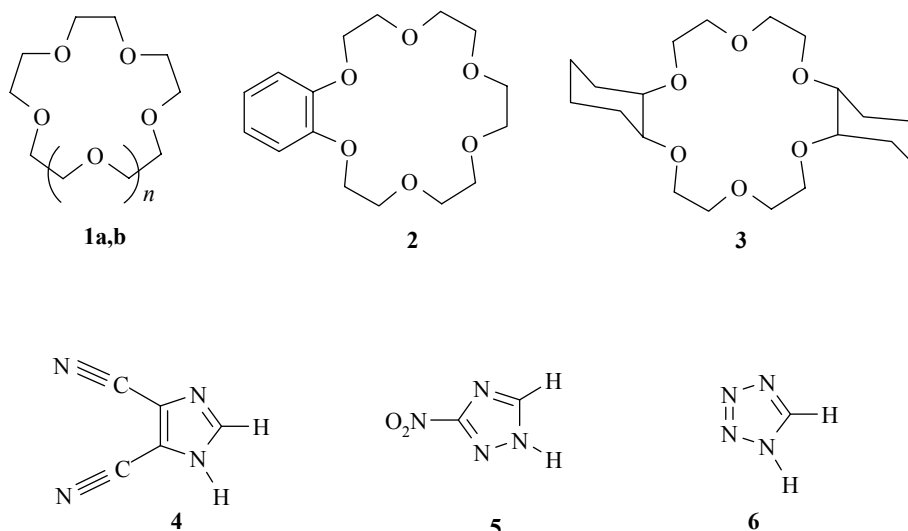
Взаимодействием 1Н-имидазол-4,5-дикарбонитрила, 3-нитро-1,2,4-триазола и 1Н-тетразола, содержащих по одному протону при двух соседних протонодонорных атомах, разделенных одной ковалентной связью, с краун-эфиром показана возможность получения незаряженных кристаллических супрамолекулярных соединений за счет протонодонорных свойств ароматических гетероциклов.

Ключевые слова: 1Н-имидазол-4,5-дикарбонитрил, 3-нитро-1,2,4-триазол, 1Н-тетразол, краун-эфир, кристаллические супрамолекулярные соединения.

Непременным условием образования кристаллических супрамолекулярных соединений [1, 2] краун-эфиров с органическими молекулами является присутствие в последних протонодонорных центров при одном из С, N или O атомов, в частности H₂N-, H₂NSO₂-, H₂NCS-, H₂NHNCO-, H₂C=, H₃C-, H₃CO- и аналогичных групп или молекул воды [1–3], обеспечивающих стабилизацию компонентов супрамолекулярного соединения водородными связями. В связывании, как правило, участвует пара протонов заместителя, причем стабильность соединений падает в ряду: OH > NH₂ > CH₂ [4]. Кристаллические супрамолекулярные соединения краун-эфиров с гетероциклами стабилизированы водородными связями за счет либо одного из перечисленных заместителей при гетероцикле [5–12], либо – циклической аммонийной группы протонированного гетероцикла [13]. Известен единичный пример образования кристаллического супрамолекулярного соединения наиболее эффективного [3, 14] краун-эфира (**1b**) с незамещенным триазолом [15].

Целью работы являлось определение возможности синтеза незаряженных кристаллических супрамолекулярных соединений краун-эфиров различного строения с пятичленными ароматическими гетероциклами, имеющими по одному протону при двух соседних протонодонорных атомах, разделенных одной ковалентной связью и обеспечивающих стабилизацию супрамолекулярного соединения лишь парой протонов ароматического гетероцикла, аналогично данным [15].

Установлено, что при самопроизвольном испарении растворителей из растворов краун-эфиров **1–3** с гетероциклами **4–6** образуются кристаллические супрамолекулярные соединения – [**1b** · **4**] – **7**, [**2** · **4**] – **8**, [**3** · **2(4)**] – **9**, [**1a** · **5**] – **10**, [**1b** · **2(5)**] – **11**, [**2** · **2(5)**] – **12**, [**3** · **2(5)**] – **13**, [**3** · **2(6)**] – **14** соответственно.



1 a – 1,4,7,10,13-пентаоксациклопентадекан, **b** – 1,4,7,10,13,16-гексаоксациклооктадекан; **1 a n** = 1, **b n** = 2; **2** – 2,3,5,6,8,9,11,12,14,15-декагидро-1,4,7,10,13,16-бензогексаоксациклооктадецен; **3** – *цис-анти-цис*-эйкосагидрибензо[*b,k*][1,4,7,10,13,16]гексаоксациклооктадецен; **4** – 1H-имидазол-4,5-дикарбонитрил; **5** – 3-нитро-1,2,4-триазол; **6** – 1H-тетразол

Образование устойчивых кристаллических соединений нейтральных гетероциклов **4–6** с краун-эфирами, имеющими различный размер макроциклического кольца (соединения **1a,b**), а также различно пространственно экранированные стороны макроциклической полости (соединения **2, 3**), позволяет полагать, что факты связывания краун-эфиров в супрамолекулярные соединения парами протонов ароматических гетероциклов носят неслучайный характер. Данные могут быть учтены при анализе и моделировании молекулярных взаимодействий незаряженных природных молекул [1, 2, 16], а также направленном синтезе кристаллических супрамолекулярных соединений краун-эфиров с гетероциклами.

Строение всех объектов, описанных в статье, определено также и РСА. Эти данные представляют самостоятельный интерес и будут оформлены как ряд отдельных публикаций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H регистрировали на приборе Bruker AC 300 (300 МГц) в ацетоне- d_6 , внутренний стандарт ТМС. ТСХ проводили на пластинках Silufol, элюент метанол–хлороформ, 1:8, с проявлением нингидрином при 200 °С. При ТСХ образцы разрушаются и гетероциклы **4–6** проявляются темно-красными, краун-эфиры **1–3** – серыми пятнами на розовом фоне. Краун-эфир **3** получали, как описано в работе [17], соединения **1, 2, 4–6** использовали коммерческие, фирмы Aldrich, без дополнительной очистки.

Супрамолекулярные соединения 7–14. К 0.220 г (1 ммоль) краун-эфира **1a**, 0.264 г

(1 ммоль) **1b**, 0.312 г (1 ммоль) **2** или 0.372 г (1 ммоль) **3** добавляют раствор 0.118 г (1 ммоль) гетероцикла **4**, 0.114 г (1 ммоль) **5** или 0.070 г (1 ммоль) **6** в смеси ацетон–гексан, 1:1, и оставляют испаряться при 20 °С. Выделившиеся монокристаллы отделяют, промывают той же смесью растворителей и сушат на воздухе.

Соединение 7 – 1,4,7,10,13,16-гексаоксаацклооктадекан (1b) с 1H-имидазол-4,5-дикарбонитрилом (4), 1:1. Выход 0.35 г (91%). Т. пл. 146–147 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 3.58 (24H, с, CH₂O); 8.29 (1H, с, CH). Найдено, %: С 53.44; Н 6.89; N 14.63. C₁₂H₂₄O₆ • C₃H₂N₄. Вычислено, %: С 53.39; Н 6.85; N 14.65.

Соединение 8 – 2,3,5,6,8,9,11,12,14,15-декагидро-1,4,7,10,13,16-бензогексаоксаацклооктадецен (2) с 1H-имидазол-4,5-дикарбонитрилом (4), 1:1. Выход 0.4 г (92%). Т. пл. 87–80 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 3.58, 3.61, 4.11 (20H, м, CH₂O); 6.88 (4H, м, C₆H₄); 8.27 (1H, с, CH). Найдено, %: С 58.28; Н 6.17; N 12.83. C₁₆H₂₄O₆ • C₃H₂N₄. Вычислено, %: С 58.59; Н 6.09; N 13.02.

Соединение 9 – цис-анти-цис-эйкосагидрибензо[*b,k*][1,4,7,10,13,16]гексаоксаацклооктадецен (3) с 1H-имидазол-4,5-дикарбонитрилом (4), 1:2. Выход 0.29 г (96%). Т. пл. 155–156 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.24–1.81, 3.59 (36H, м, CH₂O, CH₂, CH); 8.24 (2H, с, CH). Найдено, %: С 59.24; Н 6.59; N 18.47. C₂₀H₃₆O₆ • 2C₃H₂N₄. Вычислено, %: С 59.20; Н 6.62; N 18.41.

Соединение 10 – 1,4,7,10,13-пентаоксаацклопентадекан (1a) с 3-нитро-1,2,4-триазолом (5), 1:1. Выход 0.3 г (90%). Т. пл. 110–112 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 3.53 (20H, с, CH₂O); 8.86 (1H, с, CH). Найдено, %: С 43.15; Н 6.61; N 16.84. C₁₀H₂₀O₅ • C₂H₂N₄O₂. Вычислено, %: С 43.11; Н 6.63; N 16.76.

Соединение 11 – 1,4,7,10,13,16-гексаоксаацклооктадекан (1b) с 3-нитро-1,2,4-триазолом (5), 1:2. Выход 0.215 г (88%). Т. пл. 184–186 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 3.50 (24H, с, CH₂O); 8.86 (2H, с, CH). Найдено, %: С 39.11; Н 5.76; N 22.84. C₁₂H₂₄O₆ • 2C₂H₂N₄O₂. Вычислено, %: С 39.03; Н 5.73; N 22.75.

Соединение 12 – 2,3,5,6,8,9,11,12,14,15-декагидро-1,4,7,10,13,16-бензогексаоксаацклооктадецен (2) с 3-нитро-1,2,4-триазолом (5), 1:2. Выход 0.22 г (81%). Т. пл. 94–96 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 3.58, 3.72, 4.05 (20H, м, CH₂O); 6.88 (4H, м, C₆H₄); 8.86 (2H, с, CH). Найдено, %: С 44.41; Н 5.28; N 20.77. C₁₆H₂₄O₆ • 2C₂H₂N₄O₂. Вычислено, %: С 44.45; Н 5.22; N 20.73.

Соединение 13 – цис-анти-цис-эйкосагидрибензо[*b,k*][1,4,7,10,13,16]гексаоксаацклооктадецен (3) с 3-нитро-1,2,4-триазолом (5), 1:2. Выход 0.26 г (87%). Т. пл. 178–180 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.20–1.71, 3.52 (36H, м, CH₂O, CH₂, CH); 8.86 (2H, с, CH). Найдено, %: С 48.08; Н 6.76; N 18.73. C₂₀H₃₆O₆ • 2C₂H₂N₄O₂. Вычислено, %: С 47.99; Н 6.71; N 18.66.

Соединение 14 – цис-анти-цис-эйкосагидрибензо[*b,k*][1,4,7,10,13,16]гексаоксаацклооктадецен (3) с 1H-тетразолом (6), 1:2. Выход 0.22 г (86%). Т. пл. 140–142 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.23–2.05, 3.59 (36H, м, CH₂O, CH₂, CH); 9.19 (2H, с, CH). Найдено, %: С 51.51; Н 7.83; N 21.82. C₂₀H₃₆O₆ • 2CH₂N₄. Вычислено, %: С 51.54; Н 7.87; N 21.87.

Работа выполнена в рамках проекта NCS 94-2811-M-032.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Химия комплексов "гость-хозяин"*, под ред. Ф. Фегтле, Э. Вебера, Мир, Москва, 1988.
2. *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, J.-M. Lehn, J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Wogtle (Eds.), Pergamon, Oxford, New York, Tokyo, 1996.
3. A. Elbasyony, J. Klimes, A. Knochel, J. Oehler, S. Rudolp, *Z. Naturforsch.*, **31b**, 1192 (1976).
4. A. Elbasyony, H. J. Brugge, K. Deuten, M. Dickek, A. Knochel, J. Kopf, D. Mezer, S. Rudolp, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 6568 (1983).
5. М. С. Фонарь, А. А. Дворкин, Э. В. Ганин, Ю. А. Симонов, С. А. Котляр, Т. И. Малиновский, *ЖОХ*, **59**, 2302 (1989).
6. А. А. Дворкин, Ю. А. Симонов, Я. Липковский, М. С. Фонарь, Т. И. Малиновский, Э. В. Ганин, С. А. Котляр, *Кристаллография*, **35**, 682 (1990).

7. R. Lyuboradzki, J. Lipkowski, Yu. A. Simonov, M. S. Fonar', E. V. Ganin, A. A. Yavolovskii, *Crystallogr. Reports*, **42**, 67 (1997).
8. М. С. Фонарь, Ю. А. Симонов, В. Х. Кравцов, Я. Липковский, А. А. Яволовский, Э. В. Ганин, *Журн. структур. химии*, **42**, 550 (2001).
9. Ю. А. Симонов, М. С. Фонарь, В. Х. Кравцов, Я. Липковский, Э. В. Ганин, А. А. Яволовский, *Кристаллография*, **47**, 93 (2002).
10. Yu. A. Simonov, M. S. Fonari, J. Lipkowski, E. V. Ganin, A. A. Yavolovskii, *J. Supramol. Chem.*, **2**, 415 (2002).
11. M. S. Fonari, Yu. A. Simonov, V. Ch. Kravtsov, J. Lipkowski, E. V. Ganin, A. A. Yavolovskii, *J. Mol. Struct.*, **647**, 129 (2003).
12. Yu. A. Simonov, M. S. Fonari, G. G. Duca, M. V. Gonta, E. V. Ganin, A. A. Yavolovskii, M. Gdaniec, J. Lipkowski, *Tetrahedron*, **61**, 6596 (2005).
13. S. Kiviniemi, M. Nissinen, M. T. Lamsa, J. Jalonen, K. Rissanen, J. Pursiainen, *New J. Chem.*, **24**, 47 (2000).
14. Э. В. Ганин, *ХГС*, 1571 (1997). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **33**, 1360 (1997)].
15. Р. Люборадский, Я. Липковский, Э. В. Ганин, А. А. Яволовский, М. С. Фонарь, Ю. А. Симонов, *Кристаллография*, **40**, 664 (1995).
16. Ж.-М. Лен, *Супрамолекулярная химия: Концепции и перспективы*, Наука, Новосибирск, 1998.
17. Э. В. Ганин, В. Ф. Макаров, С. А. Котляр, Н. Г. Лукьяненко, *ЖОХ*, **58**, 1309 (1988).

Тамкангский университет, Тайпей,
25137, Тайвань (Китайская республика)
e-mail: wjw@mail.tku.edu.tw

Поступило 07.10.2005

^aОдесский государственный экологический
университет Министерства образования и науки
Украины, Одесса 65016
e-mail: edganin@yahoo.com