

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КРАУН-ЭФИРОВ С 1H-ИМИДАЗОЛ-4,5-ДИКАРБОНИТРИЛОМ, 3-НИТРО-1,2,4-ТРИАЗОЛОМ И 1H-ТЕТРАЗОЛОМ

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

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

Введение. Синтез и исследование супрамолекулярных соединений образованных посредством не ковалентных взаимодействий является актуальной задачей. В связи с ключевой ролью гетероциклов в биохимических процессах и для учета матричных контактов в системах «объект–субстрат» таких взаимодействий, в последние годы активизировалось изучение строения гетероциклов в составе супрамолекулярных соединений с полостными молекулами [1,2].

Непрерывным условием образования кристаллических супрамолекулярных соединений [1,2] краун-эфиров с органическими молекулами является присутствие в последних протонодонорных центров при одном С, N или O – атомах, в частности $\text{H}_2\text{N}-$, H_2NSO_2- , $\text{H}_2\text{NCS}-$, $\text{H}_2\text{NHNCO}-$, $\text{H}_2\text{C}=\text{}$, $\text{H}_3\text{C}-$, $\text{CH}_3\text{O}-$ и аналогичных групп или молекул воды [1-3], обеспечивающих стабилизацию компонент супрамолекулярного соединения водородными связями. В связывании, как правило, участвует пара протонов заместителя, причем стабильность соединений падает в ряду: $\text{OH}_2 > \text{NH}_2 > \text{CH}_2$ [4]. Кристаллические супрамолекулярные соединения краун-эфиров с гетероциклами стабилизированы водородными связями за счет либо одного из перечисленных экзо-циклических 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 (**1 b**) 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 [14].

Материалы и методы их исследования. Спектры ЯМР ^1H регистрировали на приборе Bruker AC 300 (300 МГц) в ацетоне- d_6 , внутренний стандарт – ТМС. ТСХ проведен на пластинах 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**) получен как описано в работе [17], соединения (**1,2,4-6**) использованы 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 1,4,7,10,13,16-гексаоксациклооктадекана с 1*H*-имидазол-4,5-дикарбонитрилом, 1:1 (7). Получают 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, %: C = 53.44; H = 6.89; N = 14.63. C₁₂H₂₄O₆ • C₅H₂N₄. Вычислено, %: C = 53.39; H = 6.85; N = 14.65.

Соединение 2,3,5,6,8,9,11,12,14,15-декагидро-1,4,7,10,13,16-бензогексаоксациклооктадекана с 1*H*-имидазол-4,5-дикарбонитрилом, 1:1 (8). Получают 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 м (4H, м, CH – Ar), 8.27 (1H, с, CH). Найдено, %: C = 58.28; H = 6.17; N = 12.83. C₁₆H₂₄O₆ • C₅H₂N₄. Вычислено, %: C = 58.59; H = 6.09; N = 13.02.

Соединение цис-анти-цис эйкосагидродибензо[*b,k*][1,4,7,10,13,16]гексаоксациклооктадекана с 1*H*-имидазол-4,5-дикарбонитрилом, 1:2 (9). Получают 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, %: C = 59.24; H = 6.59; N = 18.47. C₂₀H₃₆O₆ • 2C₅H₂N₄. Вычислено, %: C = 59.20; H = 6.62; N = 18.41.

Соединение 1,4,7,10,13-пентаоксациклопентадекана с 3-нитро-1,2,4-триазолом, 1:1 (10). Получают 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, %: C 43.15; H 6.61; N 16.84. C₁₀H₂₀O₅ • C₂H₂N₄O₂. Вычислено, %: C 43.11; H 6.63; N 16.76.

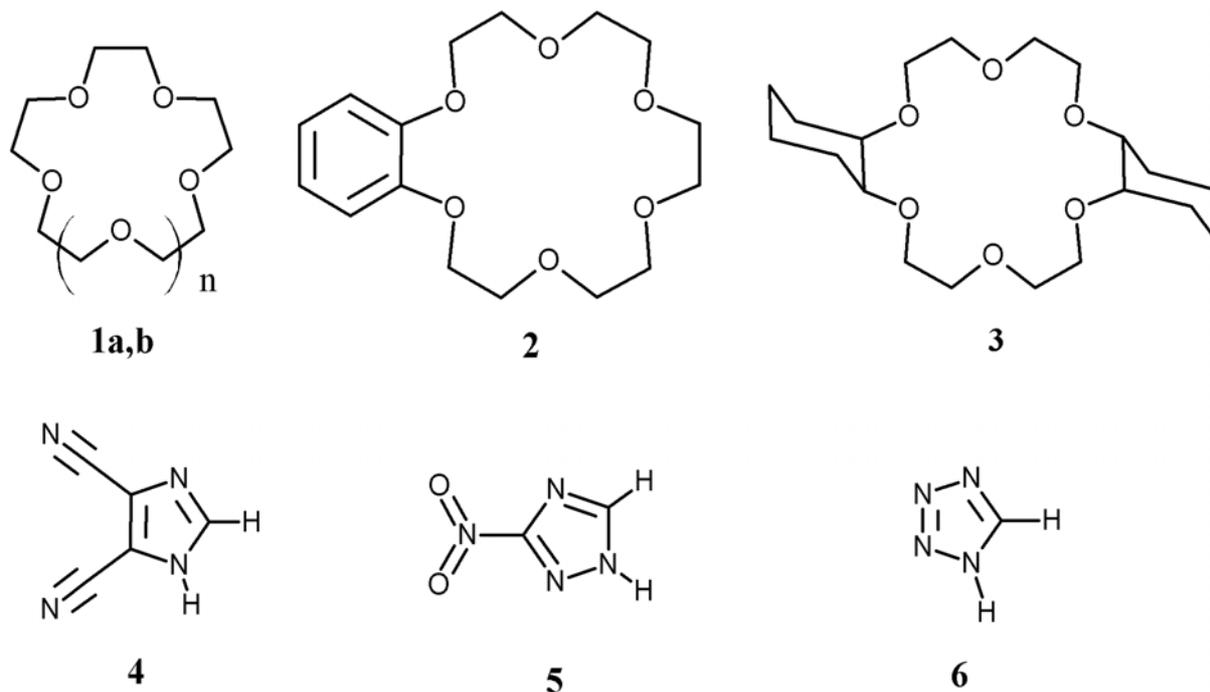
Соединение 1,4,7,10,13,16-гексаоксациклооктадекана с 3-нитро-1,2,4-триазолом, 1:2 (11). Получают 0.215 г (88%). Т. пл. 184–186 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 3.50 (24H, с, CH₂O), 8.86 (2H, с, CH). Найдено, %: C 39.11; H 5.76; N 22.84. C₁₂H₂₄O₆ • 2C₂H₂N₄O₂. Вычислено, %: C 39.03; H 5.73; N 22.75.

Соединение 2,3,5,6,8,9,11,12,14,15-декагидро-1,4,7,10,13,16-бензогексаоксациклооктадекана с 3-нитро-1,2,4-триазолом, 1:2 (12). Получают 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, CH – Ar), 8.86 (2H, с, CH). Найдено, %: C 44.41; H 5.28; N 20.77. C₁₆H₂₄O₆ • 2C₂H₂N₄O₂. Вычислено, %: C 44.45; H 5.22; N 20.73.

Соединение цис-анти-цис эйкосагидродибензо[*b,k*][1,4,7,10,13,16]гексаоксациклооктадекана с 3-нитро-1,2,4-триазолом, 1:2 (13). Получают 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, %: C 48.08; H 6.76; N 18.73. C₂₀H₃₆O₆ • 2C₂H₂N₄O₂. Вычислено, %: C 47.99; H 6.71; N 18.66.

Соединение цис-анти-цис эйкосагидродибензо[*b,k*][1,4,7,10,13,16]гексаоксациклооктадекана с 1*H*-тетразолом, 1:2 (14). Получают 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, %: C = 51.51; H = 7.83; N = 21.82. C₂₀H₃₆O₆ • 2CH₂N₄. Вычислено, %: C = 51.54; H = 7.87; N = 21.87.

Результаты исследования и их анализ. 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.



1a, $n = 1$, **b** $n = 2$;

1a – 1,4,7,10,13-пентаоксациклопентадекан, **1b** – 1,4,7,10,13,16-гексоксациклооктадекан;

2 – 2,3,5,6,8,9,11,12,14,15-декагидро-1,4,7,10,13,16-бензогексоксациклооктадецин;

3 – *цис-анти-цис* эйкосагидрибензо[*b,k*][1,4,7,10,13,16]гексоксациклооктадецин;

4 – 1*H*-имидазол-4,5-дикарбонитрил; **5** – 3-нитро-1,2,4-триазол; **6** – 1*H*-тетразол.

Из двух возможных таутомерных форм тетразола (рис. 1) в составе кристаллического супрамолекулярного соединения (**14**) фиксируется лишь одна – 1*H*-тетразол.



Рис. 1 – Таутомерные формы тетразола

В качестве примера, на рисунках 2, 3 представлено пространственное строение *цис-анти-цис* эйкосагидрибензо[*b,k*][1,4,7,10,13,16]гексокса-циклооктадецина с 1*H*-имидазол-4,5-дикарбонитрилом (**9**) и *цис-анти-цис* эйкосагидрибензо[*b,k*][1,4,7,10,13,16]гексокса-циклооктадецина с 1*H*-тетразолом (**14**).

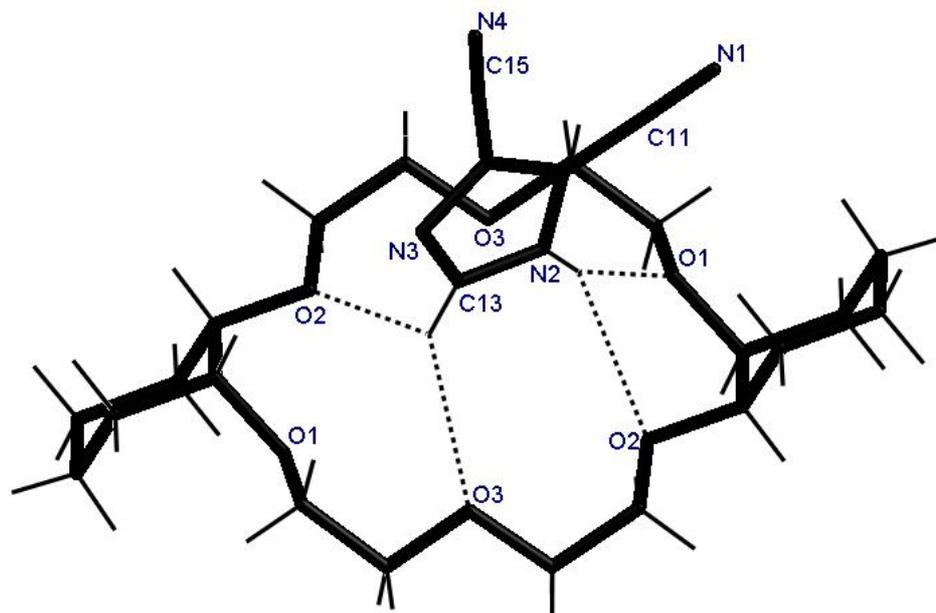


Рис. 2 – Пространственное строение супрамолекулярного соединения (9).

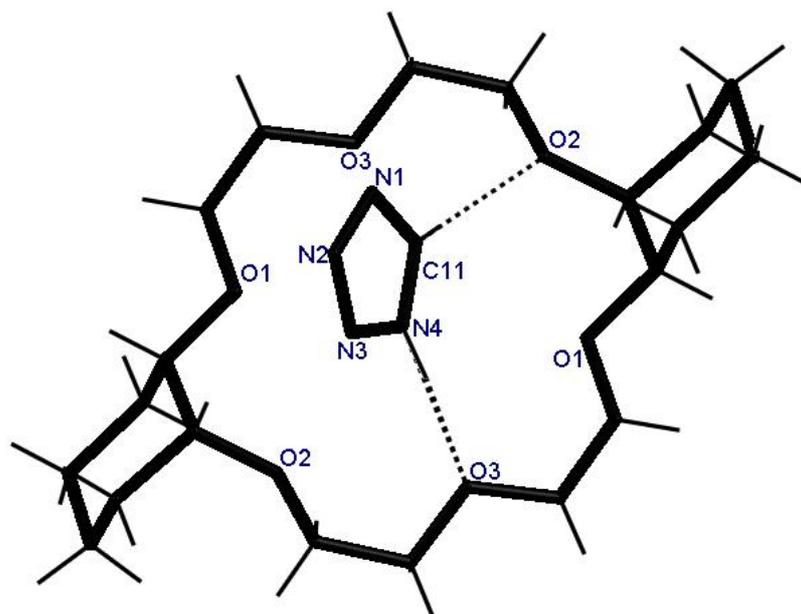


Рис. 3 – Пространственное строение супрамолекулярного соединения (14).

Связь компонент в комплексах (рис. 2, 3) осуществляется водородными связями (пунктирные линии) за счет протонов имидазола и тетразола соответственно, находящихся при двух соседних С- и N-атомах гетероциклов, разделенных одной ковалентной С–N связью. Способ стабилизации компонент в супрамолекулярных соединениях (7,8, 10-13) – аналогичен.

Выводы Образование устойчивых кристаллических соединения 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.

Список литературы

1. *Comprehensive supramolecular chemistry* / eds.: J-M. Lehn, J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Wogtle, Oxford – New York – Tokyo: Pergamon, 1996. – Vol. 1-11.
2. *Химия комплексов «гость-хозяин»* / Под. ред. Ф. Фегтле, Э. Вебера. – М.: Мир, 1988. – 512 с.
3. *Elbasyony A., Klimes J., Knochel A. Anionenaktivierung, III. Zur Bedeutung von Wasserstoffbrückenbindungen für das reaktive Verhalten von Kronendthern und Aminopolydthern* // *Z. Naturforsch.* – 1976. – Bd.31B, N 9. – S.1192-1200.
4. *Elbasyony A., Brugge H.J., Deuten K. Host-guest complexes of 18-crown-6 with neutral molecules possessing the structure element XH_2 ($X = O, N, C$)* // *J. Am. Chem. Soc.* – 1983. – V.105, N 22. – P.6568-6577.
5. *Кристаллическая и молекулярная структуры комплекса 1:2 18-краун-6 с 2-ацетиламино-1,3,4-тиадиазол-5-сульфамидом* / М.С. Фонарь, А.А. Дворкин, Э.В. Ганин, С.А. Котляр, Ю.А. Симонов, Т. И. Малиновский // *Журн. общ. химии.* – 1989 – Т. 59, № 10. – С. 2302-2307.
6. *Кристаллическая и молекулярная структура комплекса 18-краун-6 с 6-хлор-7-сульфамидо-3,4-дигидро-1,2,4-бензотиадиазин-1,1-диоксидом (гипотиазидом) состава 1:1* / Дворкин А.А., Ю.А. Симонов, Я. Липковский, М.С. Фонарь, Т.И. Малиновский, Э.В. Ганин, С.А. Котляр // *Кристаллография.* – 1990. – Т. 35, № 3. – С. 682-686.
7. *Строение молекулярных комплексов 18-краун-6 с пятичленными гетероциклическими молекулами: 5-амино-1Н-тетразолом и 5-амино-1,2,3-триазолом* / Р. Люборадский, Я. Липковский, Ю.А. Симонов, М.С. Фонарь, Э.В. Ганин, А.А. Яволовский // *Кристаллография.* – 1997. – Т.41, № 1. – С. 77-87.
8. *Строение молекулярных комплексов 18-краун-6 с производными 1,2,5-оксадиазола* / М.С. Фонарь, Ю.А. Симонов, В.Х. Кравцов, Я. Липковский, А.А. Яволовский, Э.В. Ганин // *Журн. Структ. химии.* – 2001 – Т 42, № 3. – С. 550-562.
9. *Кристаллические структуры молекулярных комплексов 18-краун-6 с гидрозидами 2-аминобензойной и 5-амино-1-бенз-1,2,3-триазол-4-карбоновой кислотой* / Ю.А. Симонов, М.С. Фонарь, В.Х. Кравцов, Я. Липковский, Э.В. Ганин, А.А. Яволовский // *Кристаллография.* – 2002. – Т. 47, № 1. – С. 79-86.
10. *Layer and Chain Structures in the Co-Crystals of 18-Crown-6 with Aromatic Thiosemicarbazide Derivatives* Yu.A. Simonov, M.S. Fonari, J. Lipkowski, E.V. Ganin, A.A. Yavolovskii // *J. Supramol. Chem.* – 2002. – Т. 2. – С. 415-420.
11. *Hydrogen bonding assemblies in host-guest complexes with 18-crown-6* / M. S. Fonari, Yu.A. Simonov, V.Ch. Kravtsov, J. Lipkowski, E.V. Ganin, A.A. Yavolovskii, // *J. Molec. Struct.* – 2003. – № 647. – С. 129-140.

12. *Nitrosation* of hydrochlorothiazide and the modes of binding of the N-nitroso derivative with two macrocycles possessing an 18-membered crown ether cavity / Yu.A. Simonov, M.S. Fonari, G.G. Duca, M.V. Gonta, E.V. Ganin, A.A. Yavolovskii, M. Gdaniec, J. Lipkowski, // *Tetrahedron*. – 2005. – Т. 61 – С. 6596–6601.
13. *Kiviniemi S.*, Nissinen M., Lamsa M. T. Complexation of planar organic, five-membered cations with crown ethers // *New J. Chem.* – 2000. – V. 24. – P. 47-52.
14. *Ganin E. V.* Guest-host complexes of crown ethers. Requirements for the proton-donor molecule // *Russ. J. Gen. Chem.* – 1997. – Т. 67, №6. – С. 833-834.
15. *Structures* of the molecular complexes of 18-crown-6 with five-membered heterocyclic molecules: 5-amino-1H-tetrazole and 1,2,4-triazole / R. Luboradski, J. Lipkowski, Yu.A. Simonov, M.S. Fonar, E.V. Ganin, A.A. Yavolovskii // *Kristallografiya*. – 1997. – V. 42, № 1. – P. 77-87.
16. *Лен Ж-М.* Супрамолекулярная химия: Концепции и перспективы. – Новосибирск: Наука, 1998. – 334 с.
17. *Выделение и разделение цис-син-цис- и цис-анти-цис-диастереомеров* дициклогексано-18-краун-6 комплексобразованием с NH-кислотными органическими молекулами / Э.В. Ганин, В.Ф. Макаров, С.А. Котляр, Н.Г. Лукьяненко // *Журн. общ. химии*. – 1988. – Т.58, № 6. – С.1309-1313.

Supramolecular compounds of 1H-imidazole-4,5-dicarbonitrile, 3-nitro-1,2,4-triazole, 1H-tetrazole with crown-ethers

Ganin E.V., Gerasimenko G.I., Gorlichenko M.G., Shevchenko V.F., Vasileva M.G., Shevchenko S.V.

The interaction of 1H-imidazole-4,5-dicarbonitrile, 3-nitro-1,2,4-triazole and 1H-tetrazole which containing one by one proton at two donor atoms and which parted by one covalent bond with crown - ethers of possibility synthesis a neutral crystal supramolecular compounds due to a proton donor properties of aromatic heterocyclic was exhibit.

Key words: 1H-imidazole-4,5-dicarbonitrile, 3-nitro-1,2,4-triazole, 1H-tetrazole, crystal supramolecular compounds, heterocyclic, crown-ethers.

Супрамолекулярні сполуки краун-етерів з 1H-імідазол-4,5-дікарбонітрилом, 3-нітро-1,2,4-триазолом й 1H-тетразолом

Ганін Е.В., Герасименко Г.І., Горліченко М.Г., Шевченко В.Ф., Васильєва М.Г., Шевченко С.В.

Взаємодією 1H-імідазол-4,5-дікарбонітрилу, 3-нітро-1,2,4-триазолу й 1H-тетразолу що містять по одному протоні при двох сусідніх протонодонорних атомах розділених одним ковалентним зв'язком, із краун-етерами показана можливість одержання кристалічних молекулярних супрамолекулярних сполук за рахунок протонодонорних властивостей ароматичних гетероциклів.

Ключові слова: 1H-імідазол-4,5-дікарбонітрил, 3-нітро-1,2,4-триазол, 1H-тетразол, кристалічні супрамолекулярні сполуки, гетероцикли, краун-етери .