

Л. В. Батог, Л. С. Константинова, В. Е. Эман, М. С. Суханов,
А. С. Бацанов, Ю. Т. Стручков, О. В. Лебедев, Л. И. Хмельницкий

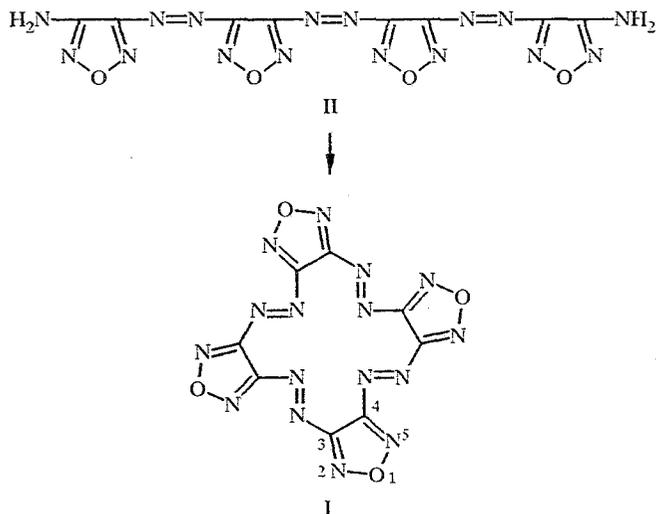
НОВЫЙ СПОСОБ СИНТЕЗА
3,4 : 7,8 : 11,12 : 15,16-ТЕТРАФУРАЗАНО-1,2,5,6,9,10,13,14-
ОКТААЗАЦИКЛОГЕКСАДЕКА-1,3,5,7,9,11,13,15-ОКТАЕНА
И ЕГО КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

Установлено образование тетрадиазенофуразанового макроцикла в результате внутримолекулярной окислительной циклизации 4,4'-бис(4-аминофуразанил-3-азо)-3,3'-азофуразана и изучена его кристаллическая структура.

Путем межмолекулярной окислительной циклоконденсации 3,4-диаминофуразана или 4,4'-диамино-3,3'-азофуразана при действии смеси $Pb(OAc)_4$ с $Vu_4NBг$ нами впервые были получены полидиазенофуразановые макроциклы, среди которых преобладало соединение с четырьмя диазенофуразановыми фрагментами — 3,4 : 7,8 : 11,12 : 15,16-тетрафуразано-1,2,5,6,9,10,13,14-октаазациклогексадека-1,3,5,7,9,11,13,15-октаен (I) [1].

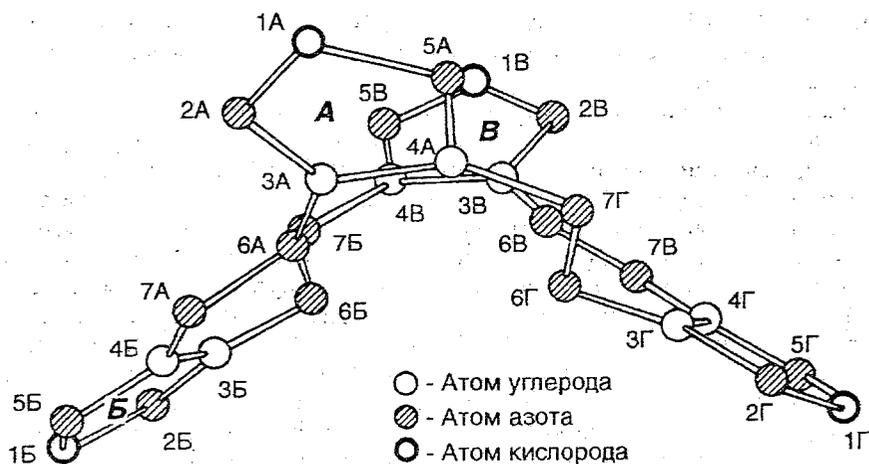
В настоящем сообщении предложен новый способ получения I с количественным выходом при действии на 4,4'-бис(4-аминофуразанил-3-азо)-3,3'-азофуразан (II)* упрямнутой окислительной смеси, а также дибромизоцианурата (ДБИ), успешно использованного ранее для окисления гетероциклических аминов в азосоединения [2], а также для формирования макроциклов из диаминов [3, 4].

Образование I происходит в результате внутримолекулярной окислительной циклизации II.



Установлено, что II успешно претерпевает циклизацию при действии $Pb(OAc)_4$ с $Vu_4NBг$ в $MeCN$ или в C_6H_6 . При проведении реакции II с двухкратным избытком ДБИ в $MeCN$, C_6H_6 или смеси $CH_2Cl_2-EtOAc$, 2 : 1,

* Это соединение было любезно предоставлено нам сотрудницей ИОХ РАН В. О. Кулагиной.



Строение молекулы I

Длины связей (d , Å, $\sigma = 0,003$ Å), валентные углы (ω , $\sigma = 0,2^\circ$) и торсионные углы (ω , $\sigma = 0,3^\circ$) в молекуле I

Связь	Диазенофурановые фрагменты				Среднее значение
	А	Б	В	Г	
O(1)—N(2)	1,393	1,398	1,395	1,396	1,396
O(1)—N(5)	1,371	1,360	1,374	1,365	1,368
N(2)—C(3)	1,296	1,296	1,301	1,299	1,298
N(5)—C(4)	1,306	1,307	1,309	1,307	1,307
C(3)—C(4)	1,428	1,419	1,430	1,422	1,425
C(3)—N(6)	1,413	1,421	1,417	1,420	1,418
N(6)—N(7)	1,257	1,247	1,257	1,252	1,253
N(7)—C(4)*	1,408	1,410	1,412	1,407	1,409

Валентный угол

N(2)—O(1)—N(5)	111,2	111,8	111,9	111,9	111,7
O(1)—N(2)—C(3)	105,1	104,3	104,6	104,4	104,6
O(1)—N(5)—C(4)	105,4	105,1	104,9	104,9	105,1
N(2)—C(3)—C(4)	109,3	109,7	109,4	109,4	109,4
N(2)—C(3)—N(6)	122,1	123,2	121,6	123,5	122,6
C(4)—C(3)—N(6)	128,3	126,9	128,6	127,1	127,7
N(5)—C(4)—C(3)	109,0	109,1	109,2	109,4	109,2
N(5)—C(4)—N(7)*	118,1	117,5	118,1	117,7	117,8
C(3)—C(4)—N(7)*	132,9	133,3	132,7	132,8	132,9
C(3)—N(6)—N(7)	111,4	112,1	111,8	111,1	111,2
N(6)—N(7)—C(4)*	111,4	110,7	111,4	111,5	111,2

Торсионный угол

N(2)—C(3)—N(6)—N(7)	-54,6	55,9	-49,6	54,7
C(3)—N(6)—N(7)—C(4)*	177,0	179,3	175,6	178,5
N(6)—N(7)—C(4)—N(5)*	-174,8	175,4	-176,5	175,5

* Атом, относящийся к одному из диазенофурановых фрагментов, непосредственно соединенных с рассматриваемым фрагментом (А, Б, В или Г).

циклизация II наблюдается только в MeCN. В других растворителях в изученных условиях она не идет и исходное соединение возвращается из реакции в неизменном виде.

С целью выяснения пространственной ориентации фуразановых циклов относительно N=N связей в I, расположения их относительно друг друга, а также установления других геометрических параметров молекулы I был проведен рентгеноструктурный анализ этого соединения. Следует отметить, что соединение I явилось первым представителем макроциклов, состоящих только из диазенофуразановых звеньев, кристаллическая структура которого была строго установлена. Показано, что азогруппа в положении 3 фуразанового кольца почти копланарна фуразановому циклу и имеет *E*-ориентацию (торсионные углы C—N=N—C равны 175...177°) относительно его связи C=N, а азогруппа в положении 4 фуразанового кольца имеет *Z*-ориентацию и развернута относительно плоскости цикла на 50...56°. Двугранный угол между плоскостями циклов А и В -104,7°, Б и Г - 117,4° (см. рис.). Длины связей, валентные и торсионные углы в молекуле I представлены в таблице.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рентгеноструктурный эксперимент проведен на автоматическом 4-кружном дифрактометре Syntex P21, λ MoK α , при -120 °С, 2353 независимых отражения с $I \geq 2\sigma I$, кристаллы соединения I (C₈N₁₆O₄) выращены из смеси CH₂Cl₂ и гептана (1 : 1), моноклинные, $a = 25,577(8)$, $b = 6,835(2)$, $c = 16,376(5)$ Å, $\beta = 95,41(2)^\circ$, $V = 2850(2)$ Å³, пространственная группа C2/c, $Z = 8$, $d_{\text{выч}} = 1,80$ г/см³, $R = 0,040$, $R_w = 0,033$.

Соединение I получали по следующим методикам: А. Суспензию 0,1 г (0,26 ммоль) II, 0,09 г (0,28 ммоль) Вu₄NBr и 1 г (2,26 ммоль) Pb(OAc)₄ в 30 мл сухого C₆H₆ или MeCN перемешивают при комнатной температуре 1 ч. Отфильтровывают осадок, промывают 5 мл растворителя, маточный раствор упаривают в вакууме досуха. Экстрагируют I 10 мл C₆H₆, раствор упаривают в вакууме досуха, снова экстрагируют 10 мл C₆H₆ и хроматографируют на колонке (силикагель LS 40/100, элюент C₆H₆). Получают 0,095 г (97%) I. Его физико-химические характеристики соответствуют характеристикам соединения I, полученного в работе [1].

Б. Суспензию 0,1 г (0,26 ммоль) II и 0,14 г (0,49 ммоль) ДБИ в 30 мл MeCN перемешивают при комнатной температуре 15 мин, отфильтровывают осадок, маточник упаривают в вакууме досуха. Экстрагируют I 10 мл C₆H₆, раствор упаривают досуха, растворяют в 10 мл C₆H₆, выделяют I аналогично методу А и получают 0,098 г (100%) I.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Eman V. E., Sukhanov M. S., Lebedev O. V., Batog L. V., Konstantinova L. S., Rozhkov V. Yu., Khmel'nitskii L. I. // *Mendeleev Commun*, in press.
2. Семенов С. Е., Чураков А. М., Иоффе С. Л., Виноградова Е. А., Злотин С. Г., Лукьянов О. А. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* — 1991. — № 8. — С. 1940.
3. Sheremetev A. B., Kharitonova O. V. // *Mendeleev Commun.* — 1992. — N 4. — P. 157.
4. Epishina M. A., Makhova N. N., Batog L. V., Konstantinova L. S., Khmel'nitskii L. I. // *Mendeleev Commun.* — 1994. — N 5. — P. 102.