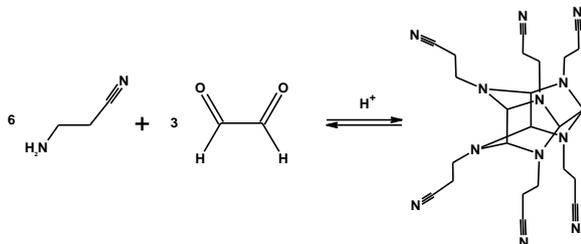


# ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА 2,4,6,8,10,12-ГЕКСАЦИАНОЭТИЛ-2,4,6,8,10,12-ГЕКСААЗАТЕТРАЦИКЛО[5.5.0.0<sup>3,11</sup>.0<sup>5,9</sup>]ДОДЕКАНА

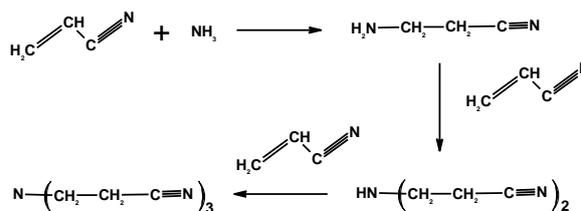
Ю.И. Жукова, С.В. Сысолятин, В.Н. Сурмачев, Ю.В. Гатилов

*Впервые получено гексацианоэтильное производное гексаазаизовюрцитана, исследованы условия проведения реакции.*

Известно, что гексаазаизовюрцитановый каркас образуется в результате взаимодействия глиоксаля с первичными аминами. В литературе [1] описаны способы получения ряда соединений гексаазаизовюрцитанового строения на основе некоторых аминов. Данное обстоятельство дало основание предположить возможность получения производного гексаазаизовюрцитана на основе аминопропионитрила:



Описанные в литературе способы получения 3-аминопропионитрила сводятся к аммонолизу акрилонитрила. Взаимодействие акрилонитрила с аммиаком протекает по следующей схеме:



Важным моментом при проведении процесса аммонолиза является температура реакции. По литературным данным [2] наибольший выход аминопропионитрила достигается при температуре минус 30 °С, снижаясь с увеличением температуры реакции, и приближается к нулю при 70 °С. Важным условием протекания процесса в направлении образования целевого продукта является соотношение реагентов. По данному источнику приводится мольное соотношение аммиака к акрилонитрилу 10:1.

Мы выбрали метод аминирования акрилонитрила при температурах минус 10 °С и минус 5 °С, при соотношении акрилонитрила к аммиаку 1:10.

Результаты по аминированию акрилонитрила представлены в таблице 1.

Таблица 1

Выход аминопропионитрила

Температура, °С	-5					-10				
	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0
Выдержка, ч.										
Выход, %	17,0	17,4	18,2	19,0	26,0	12,7	21,0	22,8	24,0	25,0

Из таблицы видно, что наибольший выход аминопропионитрила (26 %) достигается при температуре минус 5 °С и выдержке 3 часа. Низкий выход связан, по-видимому, с образованием побочных продуктов.

Согласно литературным данным [3] конденсация глиоксаля с первичными аминами протекает в среде полярного растворителя в присутствии каталитических количеств кислоты.

Реакцию конденсации глиоксаля с аминопропионитрилом проводили в средах двух растворителей: ацетонитрила и этанола в присутствии муравьиной кислоты. В процессе эксперимента изменяли такие параметры, как

температура реакции и продолжительность выдержки. Данные представлены в таблице 2.

Результаты эксперимента показали, что наибольший выход продукта (18 %) достигается при комнатной температуре в среде ацетонитрила. Из таблицы видно, что гексацианоэтильное производное образуется уже через 2 часа выдержки реакционной массы, и дальнейшее продолжение процесса нецелесообразно. При попытке оптимизации реакции путем изменения температуры наблюдалось снижение выхода целевого продукта. Использование этанола в качестве растворителя при сохранении остальных параметров также привело к снижению выхода.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА 2,4,6,8,10,12-ГЕКСАЦИАНОЭТИЛ-2,4,6,8,10,12-ГЕКСААЗАТЕТРАЦИКЛО[5.5.0.0<sup>3,11</sup>.0<sup>5,9</sup>]ДОДЕКАНА

Таблица 2  
Зависимость выхода гексацианоэтилгексаазазиворцитана от условий реакции

№ п/п	Выдержка, ч.	Температура, °С	Растворитель	Выход, %
1	7	25	ацетонитрил	9
2	6	25		12
3	5	25		17
4	4	25		18
5	3	25		18
6	2	25		18
7	3	0		11
8	3	40	этанол	11
9	3	25		1

Структура продукта подтверждена методами ИК, ЯМР спектроскопии, элементного и рентгеноструктурного анализа.

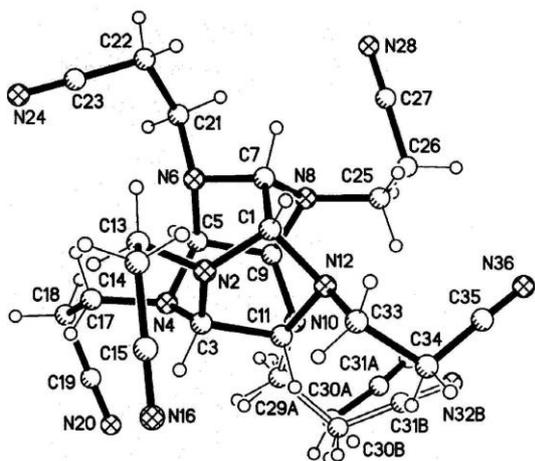


Рисунок 1. Рентгеноструктурный анализ 2,4,6,8,10,12-гексацианоэтил-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло[5.5.0.0<sup>3,11</sup>.0<sup>5,9</sup>]додекана (1)

Все циклические атомы азота в молекуле (1) неплоские, высоты пирамид лежат в интервале 0,214 (N(2)) – 0,527 Å (N(12)). Ориентация цианэтильных групп син-клиальная, торсионные углы N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CN равны 46,9 – 68,4°.

Среди межмолекулярных взаимодействий отметим сокращенные на ~0,2 Å по сравнению с суммой ванн-дер-ваальсовых радиусов контакты C(13)H...N(36) и C(22)H...N(28), которые рассматриваются как слабые водородные связи C-H...N. Водородная связь C(13)-H...N(36) (параметры: C-H 0,99, H...N 2,55 Å, C-H...N 142°) приводит к образованию цепочек типа голова-хвост вдоль оси с, а связь C(22)-H...N(28) (параметры: C-H 0,99, H...N 2,55 Å, C-H...N 143°) объединяет цепочки в «двойной» слой параллельно ас. Внутри

слоя также имеются более слабые, контакты H...N сокращенные на ~0,1 Å, взаимодействия C(13)-H...N(28) (параметры: C-H 0,99, H...N 2,62 Å, C-H...N 143°) и C(18)-H...N(16) (параметры: C-H 0,99, H...N 2,61 Å, C-H...N 127°). Среди межслоевых взаимодействий наблюдаются C(34)-H...N(20) (параметры: C-H 0,99, H...N 2,64 Å, C-H...N 120°).

По данным ИК – спектра отсутствие полос поглощения в областях 3100-3400 см<sup>-1</sup> (ОН, NH группы), 1650-1800 см<sup>-1</sup> (C=N группа) подтверждает наличие производного гексаазазиворцитана.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Аминопропионитрил.** В трехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой и термометром, и охлаждаемую смесью льда с солью, помещают 120 мл насыщенного водного раствора аммиака и дозируют 11,5 г (0,2 моль) акрилонитрила при минус 5 °С за 30 мин. Дают выдержку в течение трех часов при постоянном барботаже газообразным аммиаком. Реакционную массу упаривают под вакуумом, остаток подвергают вакуумной перегонке, отбирая фракцию, выкипающую при T=73-75 °С/14 мм рт ст.

### 2,4,6,8,10,12-гексацианоэтил-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло[5.5.0.0<sup>3,11</sup>.0<sup>5,9</sup>]додекан.

7,0 г (0,1 моль) аминопропионитрила, 1,4 г (0,03 моль) муравьиной кислоты помещают в круглодонную колбу на 250 мл, снабженную термометром, капельной воронкой. Дозируют в нее 7,3 г (0,05 моль) 40 %-ного раствора глиоксаля. Выдерживают в течение 2 часов при комнатной температуре. Реакционную массу упаривают под вакуумом, после обработки водным этанолом, получают 2,47 г (18 % от теор.) кристаллического продукта с T<sub>пл</sub>=145-147 °С.

Строение молекулы установили методом рентгеноструктурного анализа (РСА) по стандартной методике на дифрактометре Bruker Карра APEX II, оснащенный CCD-детектором, при температуре минус 100°С с использованием излучения молибденового анода и графитового монохроматора, (максимальный угол 2θ = 50,7°). В интенсивности измеренных отражений ввели поправки на поглощение по программе SADABS (трансмиссия 0,71-0,95). Структуру расшифровали прямым методом и уточнили в анизотропно-изотропном (для H) приближении по комплексу программ SHELXTL. Положение атомов водорода уточ-

няли в модели наездника. Кристаллографические данные и параметры дифракционного эксперимента приведены в таблице 3.

Таблица 3

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры молекулы 2,4,6,8,10,12-гексацианоэтил-2,4,6,8,10,12-гексаазатетра-цикло[5.5.0.0<sup>3,11</sup>.0<sup>5,9</sup>]додекана

Брутто-формула	C <sub>24</sub> H <sub>30</sub> N <sub>12</sub>
Мол. масса	486,60
Температура, К	173
Сингония	Моноклинная
Пространственная группа	P2 <sub>1</sub> /n
a, Å	8,7949(3)
b, Å	28,142(1)
c, Å	10,1440(4)
β, град.	99,649(1)
V, Å <sup>3</sup>	2475,2(2)
Z	4
ρ <sub>выч</sub> , г/см <sup>3</sup>	1,306
μ, мм <sup>-1</sup>	0,086
Размеры кристалла, мм	0,14×0,4×0,5
Измерено отражений	14106
Независимых отражений	4517 (R <sub>int</sub> = 0,0726)
Число уточняемых параметров	353
R (по  F  для 2983 отражений с I>2σ)	0,0670
wR <sub>2</sub> (по  F  <sup>2</sup> для всех отражений)	0,1688

Регистрацию ИК спектров проводили на двухлучевом спектрофотометре «Perkin - Elmer-684», в таблетках KBr. Характеристические пики 2920 см<sup>-1</sup> (CH<sub>2</sub> группа), 2240 см<sup>-1</sup> (нитрильная группа).

Спектры ЯМР регистрировали на приборе «Bruker AM-400» 400,13 Мгц (<sup>1</sup>H) и 100,61 Мгц (<sup>13</sup>C). Химические сдвиги ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C измеряли относительно растворителя ДМСО-d<sub>6</sub> – 2,5 и 39,2 м.д. ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО): 2,50-2,61 м.д. (тр., 12H, CH<sub>2</sub>), 2,98-3,14 м.д. (тр., 12H, CH<sub>2</sub>), 4,01 м.д. (с., 2H, CH), 4,17 м.д. (с., 4H, CH). ЯМР <sup>13</sup>C (ДМСО): 17,9 м.д. (CH<sub>2</sub>); 46,9;47,9 м.д. (CH<sub>2</sub>); 76,2 м.д. (CH); 82,3 (CH); 120,7 м.д. (CN).

Элементный состав определяли на элементном С, Н, N, О анализаторе FlashEA<sup>TM</sup>1112. Вычислено С–60,0 %, Н–6,2 %, N–34,6 %; найдено С–60,73 %, Н–6,51 %, N–33,47 %.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сысолятин С.В., Лобанова А.А., Черникова Ю.Т., Сакович Г.В. // Успехи химии 74 (8), 830 – 838, (2005).
2. Лобкина В.В., Плаксунова С.А., Портнянский А.Е. // Журнал органической химии 2, № 6 (1966).
3. Gregoire Herve, Guy Jacob, Roger Gallo // Chem. Eur. J. 12, 3339 – 3344 (2006).