

УДК 547.853.3:54.057:548.737

**ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ МОЛЕКУЛЯРНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР
4,4,10,10-ТЕТРАМЕТИЛ-1,3,7,9-ТЕТРААЗСПИРО[5.5]УНДЕКАН-2,8-ДИОНА
И ЕГО СОЛЕЙ: МОНОХЛОРИДА, МОНОНИТРАТА, ТЕТРАИОДОТЕЛЛУРАТА**

Е.Е. Нетреба¹, Е.С. Папаянина²

¹Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, Россия
E-mail: evgtnu@gmail.com

²Институт физико-органической химии и углекислоты им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, Донецк

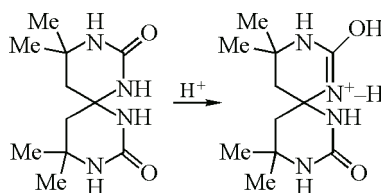
Статья поступила 7 сентября 2013 г.

С доработки — 7 ноября 2013 г.

Впервые синтезированы моногидрат, монохлорид, мононитрат и тетраиодотеллурад 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-диона: $C_{11}H_{20}N_4O_2 \cdot H_2O$ (**I**), $C_{11}H_{21}N_4O_2^+ \cdot Cl^-$ (**II**), $C_{11}H_{21}N_4O_2^+ \cdot NO_3^-$ (**III**), $2(C_{11}H_{21}N_4O_2^+) \cdot TeI_4^{2-} \cdot C_3H_6O$ (**IV**) и определены их структуры. Кристаллы **I** моноклинные: пр. гр. $P2_1/c$, при 298 К $a = 5,7118(7)$, $b = 17,842(2)$, $c = 13,5905(16)$ Å, $\beta = 91,621(11)^\circ$, $V = 1384,5(3)$ Å³, $d_{\text{выч}} = 1,239$ г/см³, $Z = 4$. Кристаллы **II** тетрагональные: пр. гр. $P4_3$, при 298 К $a = 6,4134(3)$, $c = 34,292(2)$ Å, $V = 1410,47(14)$ Å³, $d_{\text{выч}} = 1,303$ г/см³, $Z = 4$. Кристаллы **III** триклинные: пр. гр. $P\bar{1}$, при 298 К $a = 8,7614(14)$, $b = 9,3904(18)$, $c = 10,028(2)$ Å, $\alpha = 63,27(2)$, $\beta = 78,591(16)$, $\gamma = 84,308(15)^\circ$, $V = 722,3(2)$ Å³, $d_{\text{выч}} = 1,40$ г/см³, $Z = 2$. Кристаллы **IV** триклинные: пр. гр. $P\bar{1}$, при 100 К $a = 10,4630(4)$, $b = 11,9372(6)$, $c = 16,4118(5)$ Å, $\alpha = 72,058(3)$, $\beta = 76,406(3)$, $\gamma = 87,029(3)^\circ$, $V = 1895,04(12)$ Å³, $d_{\text{выч}} = 2,06$ г/см³, $Z = 2$. Выявлено, что в среде ацетона невозможно синтезировать комплексы *s*- и *p*-металлов со спирокарбонном из-за протонирования по атому кислорода карбонильной группы. Основной кристаллический продукт реакции комплексообразования — моно соль. Доказано, что при перекристаллизации и высушивании синтезированный препарат спирокарбона представляет собой моногидрат (**I**), для подтверждения его чистоты и монофазности проведено уточнение по методу Ритвельда порошковой рентгенограммы, параметры решетки при комнатной температуре: $a = 5,6885(12)$, $b = 17,8496(12)$, $c = 13,518(3)$ Å, $\beta = 91,449(15)^\circ$, $V = 1372,1(4)$ Å³. Образец монофазный.

Ключевые слова: спиробисмочевина, спирокарбон, моногидрат, монохлорид, мононитрат, тетраиодотеллурад, ЯМР ¹H, ИК, структура, РСА, РФА.

Спирокарбон или 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-дион (Sk) относится к конденсированным бициклическим бисмочевинам спиробициклоундеканового класса (см. схему):



(Схема 1)

Спирокарбон впервые получил А. Weinschenk конденсацией ацетона и мочевины в 1901 г. [1], позже G. Zigeuner с сотрудниками доказали его спиробиспиримидиновое строение [2, 3]. Различные методики синтезов Sk описаны в ряде работ [4—9], продукты, полученные при синтезах, охарактеризованы с помощью элементного анализа, ИКС, ЯМР ^{13}C и ^1H , но в данных исследованиях Sk не был охарактеризован с помощью ни РСА, ни РФА.

Профессором А. Федоренко описан водный сольват Sk состава $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [10] с помощью ИКС и термогравиметрии, но в данной работе также отсутствует какая-либо структурная информация.

Авторы работы [11], проводя перекристаллизации спирокарбона из водного раствора и раствора DMSO, получили два вида кристаллов. Кристаллы тригидрата спирокарбона $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — моноклинные, пространственная группа $P2_1/n$, $a = 14,621(7)$, $b = 18,703(9)$, $c = 11,350(6)$ Å, $\beta = 95,51(2)^\circ$, $V = 3089,4$ Å³, $Z = 8$, а также ассоциат Sk, полученный из раствора DMSO, — $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, кристаллы триклинные, пространственная группа $P\bar{1}$, $a = 13,500(7)$, $b = 11,889(6)$, $c = 6,217(3)$ Å, $\alpha = 104,89(3)$, $\beta = 95,91(3)$, $\gamma = 67,07(3)^\circ$, $V = 888,1$ Å³, $Z = 2$.

Спирокарбон вызывает интерес у исследователей различных сфер благодаря наличию ряда ценных биологических свойств: низкой токсичности ($\text{LD}_{50} = 3000$ мг/кг) [12], мембранотропности [13], кумуляции лейкозными клеткам линий L1210 мышей и СЕМ-Т4 человека [14]. Также доказано, что Sk влияет на физико-химические и функциональные свойства гемоглобина, состояние антиоксидантной системы регулирования внутриклеточных процессов через NO^{\cdot} и его дериваты [15]. Спирокарбон способствует повышению количества белка и снижению крахмалистости в зерне овса и ячменя [16, 17]. В работах [18, 19] доказана эффективность применения Sk как стимулятора каллюсообразования у *Форзиции европейской* и корнеобразования у *Чубушника вечнозеленого*. Применение Sk в сельском хозяйстве [20] показало, что Sk стимулирует рост и развитие шерсти у овец.

Имея в своем составе 6 гетероатомов, Sk может выступать как лигандообразователь с металлами различных групп Периодической системы химических элементов. В процессе изучения комплексообразующих свойств Sk нами были предприняты попытки получить координационные соединения нитратов *s*-металлов (Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba) в среде ацетона, что не привело к ожидаемым результатам. Основным продуктом оказался ранее не описанный в литературе моногидрат Sk — $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I). При изучении комплексообразующих свойств Sk с *p*-элементами в системах $\text{SbCl}_3\text{—Sk}\cdot\text{H}_2\text{O—M}_2\text{CO}$, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O—Sk}\cdot\text{H}_2\text{O—M}_2\text{CO}$, $\text{M}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O—Sk}\cdot\text{H}_2\text{O—M}_2\text{CO}$ ($\text{M} = \text{Al, Ga, In, Fe, Bi}$) и $\text{TeI}_2\text{—Sk}\cdot\text{H}_2\text{O—M}_2\text{CO}$ также не были получены ожидаемые соединения. Во всех случаях основными продуктами оказались ранее не описанные в литературе кристаллические соли $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2 \cdot \text{HCl}$ (II), $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2 \cdot \text{HNO}_3$ (III) и сольват с ацетоном $(\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{O}_2^+)_2\text{TeI}_4^{2-} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (IV).

Полученные результаты послужили основой для формирования целей данной работы: синтез и изучение строения ранее не описанных соединений моногидрата, монохлорида, мононитрата, тетраиодотеллулата 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-диона: $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I), $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{O}_2^+ \cdot \text{Cl}^-$ (II), $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{O}_2^+ \cdot \text{NO}_3^-$ (III), $2(\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{O}_2^+) \cdot \text{TeI}_4^{2-} \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (IV) и определение их структур.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез веществ. Моногидрат 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-диона $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I) получали из Sk, синтезированного по методике [21], путем трехкратной перекристаллизации из дистиллированной воды и высушиванием в термостате при 50 °С в течение 10—15 ч.

Монохлорид спирокарбона $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{O}_2^+ \text{Cl}^-$ (II) получали следующим образом: 2,58 г (0,01 моль) $\text{Sk}\cdot\text{H}_2\text{O}$, полученного по методике [21], прибавляли к 10 мл 1 М раствора HCl (ХЧ) при перемешивании и оставляли выкристаллизовываться при комнатной температуре. Кри-

сталлы отфильтровывали и промывали ацетоном, сушили на воздухе. Выход по спирокарбону для $Sk \cdot HCl$ (**II**) — 93 %.

Мононитрат спирокарбона $C_{11}H_{21}N_4O_2^+ NO_3^-$ (III**)** получали следующим образом: 2,58 г (0,01 моль) $Sk \cdot H_2O$, полученного по методике [14], прибавляли к 10 мл 1 М раствора HNO_3 (ХЧ) при перемешивании и оставляли выкристаллизовываться при комнатной температуре. Кристаллы отфильтровывали и промывали ацетоном, сушили на воздухе. Выход по спирокарбону для $Sk \cdot HNO_3$ (**III**) — 89 %.

Тетраиодотеллурат спирокарбона (IV**), сольват с ацетоном 1:1** получали следующим образом: в 20 мл безводного ацетона вносили 3,05 г (0,008 моль) TeI_2 , затем добавляли 2,58 г (0,01 моль) Sk , полученного по методике [21], и интенсивно перемешивали около 1 ч, отфильтровывали, фильтрат выдерживали в неплотно закрытой колбе 2 дня. Выпавшие коричнево-бурые кристаллы (**IV**) отфильтровывали, промывали ацетоном, выход по спирокарбону — 41 %.

Элементный анализ. Содержания С, Н, N в **I** и **III** проведено на элементном анализаторе EA-3000 фирмы EuroVector (Италия), а для **II** и **IV** — по методике [22]. С, Н, N найдено/вычислено (%): **I** — 51,14/51,15, 8,59/8,58, 21,67/21,69; **II** — 48,02/47,74, 7,69/7,65, 20,21/20,24; **III** — 43,51/43,56, 6,95/6,98, 23,07/23,09; **IV** — 25,39/25,54, 4,05/4,11, 9,69/9,53.

ИКС. Спектры записывали в таблетках KBr на Фурье ИК-спектрофотометре Spectrum ONE (PerkinElmer) в области 400—4000 cm^{-1} .

На ИК спектрах полученных соединений **I—IV** наблюдаются следующие характеристические полосы, ($\bar{\nu}$, cm^{-1}): **I** — 3416 (H_2O); 3335, 3293, 3218 (HN); 3075, 2991, 2978 (CH_3 , CH_2); 1653 (C=O, амид I); 1418 (C—N); **II** — 3407 (O—H); 3268, 3117 (NH); 3023, 2981, 2970 (CH_3 , CH_2); 1694, 1636, 1607 (C=O, амид I); 1415 (C—N); **III** — 3334, 3313 (O—H); 3236, 3205 (NH); 3078, 2972 (CH_3 , CH_2); 1703, 1667, 1646, 1625 (C=O, амид I); 1412 (C—N); **IV** — 3407 (O—H); 3265 (NH); 3117, 2991, 2978 (CH_3 , CH_2); 1694, 1636, 1607 (C=O, амид I); 1415 (C—N).

ЯМР 1H . Спектры записывали на приборе Bruker DPX-400 (400,40 МГц) в $DMCO-d_6$, внутренний стандарт — TMS. В спектрах ЯМР 1H для **I—IV** наблюдаются следующие химические сдвиги, (δ , м. д. (J , Гц): **I** — 1,17, 1,20 (по 6H, все с, 4 CH_3); 1,78—1,98 (4H, м, 2 CH_2); 3,31 (2H, уш. с, H_2O); 6,37 (4H, уш. с, 4NH); **II** — 1,19, 1,22 (по 6H, все с, 4 CH_3); 1,83—2,01 (4H, м, 2 CH_2); 5,50—5,81 (4H, м, 4NH); 6,86 (1H, с, OH); **III** — 1,18, 1,20 (по 6H, все с, 4 CH_3); 1,81—1,99 (4H, м, 2 CH_2); 6,67—7,27 (4H, м, 4NH); **IV** — 1,18, 1,20 (по 6H, оба с, 4 CH_3); 1,80—1,99 (по 2H, оба д, $^2J = 13,7$, 2 CH_2); 6,56, 6,95, 7,07, 7,20 (по 1H, все уш. с, 4NH).

РСА. Экспериментальный материал для кристаллов **I—IV** получен на автоматическом четырехкружном дифрактометре "Xcalibur 3", MoK_{α} -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$. Структуры расшифрованы прямым методом по комплексу программ SHELX-97 [23]. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены по модели наездника с $U_{\text{изо}} = nU_{\text{экр}}$ несущего атома ($n = 1,5$ для воды и метильных групп, $n = 1,2$ для остальных атомов водорода). Структуры уточнены полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов по F^2 . Абсолютная конфигурация кристалла **II** установлена на основании параметра Флека $-0,15(10)$. Положение атома водорода гидроксильной группы для **II—IV** определено независимо. Основные характеристики эксперимента и параметры элементарных ячеек приведены в табл. 1. Координаты атомов и другие параметры структур депонированы в Кембриджском банке структурных данных (deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

РФА. Для подтверждения чистоты полученного образца **I** проведено уточнение по методу Ритвельда порошковой рентгенограммы, дифрактометр Siemens D500, Cu-излучение, графитовый монохроматор на вторичном пучке с использованием результатов монокристалльного РСА **I** в качестве исходной модели для программы FullProf [24]. Для этого образец **I** после растирания помещали в стеклянную кювету с рабочим объемом $2 \times 1 \times 0,1 \text{ см}^3$ для регистрации дифрактограммы. Полнопрофильная дифрактограмма измерена в интервале углов $3 < 2\theta < 70^\circ$ с шагом $0,02^\circ$ и временем накопления 40 с в каждой точке.

Т а б л и ц а 1

Основные кристаллографические данные и характеристики эксперимента для структур I—IV

Параметр	Структура			
	I	II	III	IV
Эмпирическая формула	C ₁₁ H ₂₂ N ₄ O ₃	C ₁₁ H ₂₁ N ₄ O ₂ Cl	C ₁₁ H ₂₁ N ₅ O ₅	C ₂₅ H ₄₈ I ₄ N ₈ O ₅ Te
<i>M</i>	258,33	276,77	303,33	1175,91
Температура съемки, К	293(2)	293(2)	293(2)	100(2)
Сингония	Моноклинная	Тетрагональная	Триклинная	Триклинная
Пр. гр.	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 4 ₃	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
Параметры ячейки: <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å;	5,7118(7), 17,842(2), 13,5905(16);	6,4134(3), 6,4134(3), 34,292(2);	8,7614(14), 9,3904(18), 10,028(2);	10,4630(4), 11,9372(6), 16,4118(5);
α , β , γ , град.	90,00, 91,621(11), 90,00	90,00, 90,00, 90,00	63,27(2), 78,591(16), 84,308(15)	72,058(3), 76,406(3), 87,029(3),
<i>V</i> , Å ³ ; <i>Z</i>	1384,5(3); 4	1410,49; 4	722,3(2); 2	1895,04(12); 2
ρ (выч.), г/см ³	1,239	1,303	1,395	2,061
μ (MoK α), мм ⁻¹	0,091	0,273	0,111	4,086
<i>F</i> (000)	560	592	324	1116
Размер кристалла, мм	0,14×0,17×0,27	0,15×0,15×0,32	0,07×0,30×0,43	0,08×0,14×0,24
Область углов θ , град.	3,00—25,00	3,18—31,91	3,01—32,52	2,94—32,58
Интервалы индексов отражений	-6 ≤ <i>h</i> ≤ 6 -21 ≤ <i>k</i> ≤ 21 -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-6 ≤ <i>h</i> ≤ 9 -7 ≤ <i>k</i> ≤ 7 -50 ≤ <i>l</i> ≤ 49	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13 -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24
Число измер. / независ. рефлексов	12798 / 2425 (<i>R</i> _{int} = 0,0613)	6070 / 3860 (<i>R</i> _{int} = 0,0245)	12728 / 4754 (<i>R</i> _{int} = 0,0384)	35916 / 12287 (<i>R</i> _{int} = 0,0550)
Число рефлексов с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	1400	2956	2896	9163
Число уточняемых переменных	167	168	195	388
<i>R</i> -фактор (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	<i>R</i> ₁ = 0,0843, <i>wR</i> ₂ = 0,2382	<i>R</i> ₁ = 0,0535, <i>wR</i> ₂ = 0,1273	<i>R</i> ₁ = 0,0600, <i>wR</i> ₂ = 0,1411	<i>R</i> ₁ = 0,0765, <i>wR</i> ₂ = 0,1875
<i>R</i> -фактор по всем отражениям	<i>R</i> ₁ = 0,1393, <i>wR</i> ₂ = 0,2633	<i>R</i> ₁ = 0,0813, <i>wR</i> ₂ = 0,1571	<i>R</i> ₁ = 0,1093, <i>wR</i> ₂ = 0,1736	<i>R</i> ₁ = 0,1037, <i>wR</i> ₂ = 0,2053
GOOF по <i>F</i> ²	1,063	1,088	1,035	1,075
$\Delta\rho_{\max}$ и $\Delta\rho_{\min}$, eÅ ⁻³	0,383 и -0,267	0,302 и -0,264	0,484 и -0,297	7,011 и -1,969
CCDC	911024	893220	893221	893222

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Невозможность синтеза координационных соединений *s*-металлов с Sk в среде ацетона можно пояснить тем, что *s*-металлы характеризуются слабыми координирующими свойствами, также взятые для синтеза нитраты имеют низкую растворимость в среде ацетона, сам ацетон характеризуется низким значением диэлектрической проницаемости (ДП = 20,7) по сравнению с водой (ДП = 78,5) и низким значением акцепторного числа (AN = 12,5) [25].

Синтезировать координационные соединения Sk с *p*-элементами в среде ацетона также невозможно, что можно пояснить тем, что использованные для синтеза соли содержат кристаллическую воду, высвобождение которой в ацетоне приводит к гидролизу катиона металла с образованием катионов гидроксония в системе [26]. Снижение pH системы приводит к протонизации карбонильной группы Sk с формированием катиона спирокарбония — SkH⁺, заряд которого компенсируется имеющимися анионами (см. схему 1).

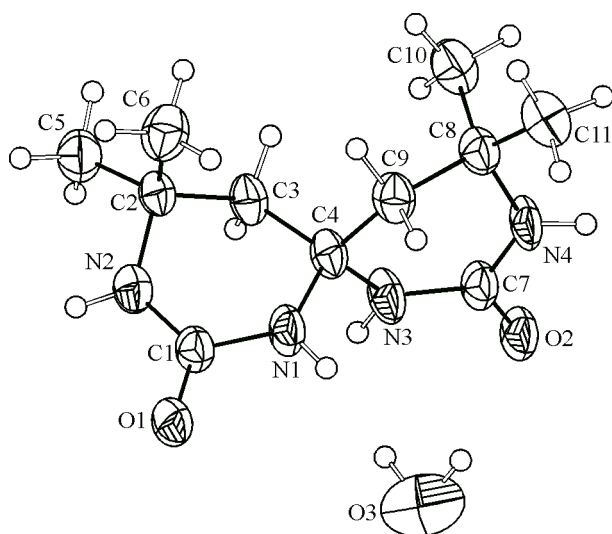


Рис. 1. Молекулярная структура I

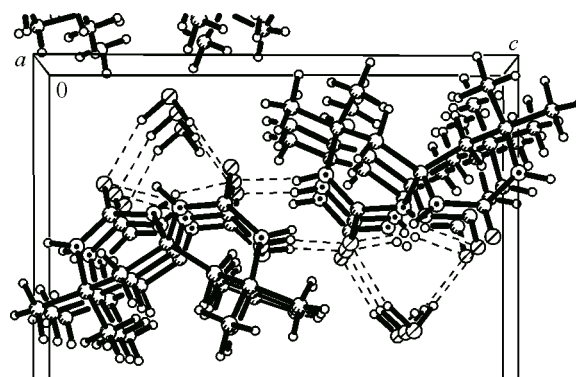
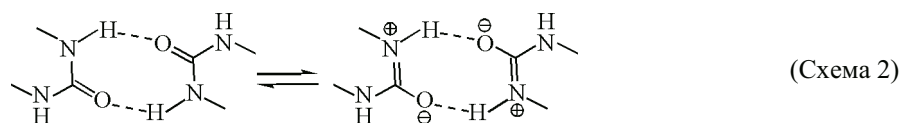


Рис. 2. Кристаллическая структура I (показана часть элементарной ячейки)

Проведение рентгеноструктурного исследования соединений I—IV показало, что соединение I представляет собой кристаллогидрат 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-диона с водой состава 1:1. Шестичленные гетероциклы Sk находятся в конформации *полукресло* с практически плоскими фрагментами N(2)—C(1)—N(1)—C(4) и N(4)—C(7)—N(3)—C(4) (торсионные углы $-4,6(5)$ и $-7,2(6)^\circ$) и отклонениями атомов C(2), C(3) и C(8), C(9) от средних плоскостей этих фрагментов на $0,441(7)$, $-0,207(7)$ и $0,402(7)$, $-0,223(7)$ Å соответственно. В такой конформации возникают укороченные внутримолекулярные контакты H(3a)...H(10c) $2,31$ Å и H(9b)...H(6c) $2,18$ Å (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов $2,32$ Å [27]). В мочевиновых фрагментах наблюдается укорочение связей N(2)—C(1) $1,329(5)$, N(4)—C(7) $1,331(5)$ Å и удлинение связей O(1)—C(1) $1,249(4)$ и O(2)—C(7) $1,258(4)$ Å по сравнению со средними значениями [28] длин связей N—C $1,35$ и O—C $1,24$ Å (рис. 1, табл. 2).

Сильное сопряжение атомов азота N(2) и N(4) с карбонильными группами связано с образованием межмолекулярных резонансно-усиленных водородных связей (ВС) N(2)—H(2)...O(2)ⁱ [i: $1+x$, $1/2-y$, $1/2+z$]; (H...O $2,07$ Å, N—H...O 152°) и N(4)—H(4)...O(1)ⁱⁱ [ii: $-1+x$, $1/2-y$, $-1/2+z$] (H...O $2,10$ Å, N—H...O 160°), которые связывают молекулы в кристалле в бесконечные цепочки вдоль направления [1 0 1]. В результате образования таких ВС стабилизируется цвиттер-ионная структура с переносом заряда с атома азота на карбонильную группу (см. схему):



(Схема 2)

В кристалле такие цепочки связаны между собой межмолекулярными ВС, в которых участвует молекула воды O(3)—H(3c)...O(1)ⁱⁱⁱ [iii: $-1+x$, y , z] (H...O $2,06$ Å, O—H...O 165°) и O(2)—H(3d)...O(2) (H...O $2,05$ Å, O—H...O 157°), а также слабыми ВС N—H...O N(1)—H(1)...O(2)^{iv} [iv: $1+x$, y , z] (H...O $2,35$ Å, N—H...O 144°) и N(3)—H(3)...O(1)ⁱⁱⁱ (H...O $2,35$ Å, N—H...O 147°) (рис. 2).

Соединение II представляет собой монохлорид 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-диона. Избыточный положительный заряд делокализован между атомами азота N(1) и N(2), о чем свидетельствует укорочение связей N(1)—C(1) и N(2)—C(1) до значений $1,328(4)$ и $1,298(5)$ Å соответственно, которые являются промежуточными между типичными для мочевины $1,35$ Å и двойных связей C=N $1,28$ Å [27]. Также наблюдается удлинение

Т а б л и ц а 2

Валентные углы и длины связей фрагмента N—C(=O)—N в структурах I—IV
и фрагмента N⁺=C(OH)—N в структурах II—IV

Угол	ω, град.	Угол	ω, град.	Связь	d, Å	Связь	d, Å
Структура I							
N(2)C(1)N(1)	117,9(3)	O(1)C(1)N(2)	122,7(3)	O(1)—C(1)	1,249(4)	N(2)—C(1)	1,329(5)
N(4)C(7)N(3)	118,1(3)	O(2)C(7)N(3)	119,9(3)	O(2)—C(7)	1,258(4)	N(3)—C(7)	1,353(5)
O(1)C(1)N(1)	119,3(3)	O(2)C(7)N(4)	122,0(3)	N(1)—C(1)	1,357(4)	N(4)—C(7)	1,331(5)
Структура II							
N(2)C(1)N(1)	123,2(3)	O(1)C(1)N(2)	117,1(3)	O(1)—C(1)	1,316(4)	N(2)—C(1)	1,298(5)
N(4)C(7)N(3)	118,2(3)	O(2)C(7)N(3)	119,2(3)	O(2)—C(7)	1,240(4)	N(3)—C(7)	1,370(4)
O(1)C(1)N(1)	119,8(3)	O(2)C(7)N(4)	122,6(3)	N(1)—C(1)	1,328(4)	N(4)—C(7)	1,336(5)
Структура III							
N(2)C(1)N(1)	122,81(16)	O(1)C(1)N(2)	116,83(15)	O(1)—C(1)	1,309(2)	N(2)—C(1)	1,305(2)
N(4)C(7)N(3)	119,59(16)	O(2)C(7)N(3)	119,87(16)	O(2)—C(7)	1,267(2)	N(3)—C(7)	1,345(2)
O(1)C(1)N(1)	120,33(17)	O(2)C(7)N(4)	120,53(15)	N(1)—C(1)	1,329(2)	N(4)—C(7)	1,323(2)
Структура IV							
O(1)C(1)N(1)	118,1(7)	N(7)C(14)N(6)	121,4(7)	O(1)—C(1)	1,260(9)	N(3)—C(3)	1,320(10)
O(1)C(1)N(4)	122,3(7)	O(4)C(14)N(6)	117,6(7)	O(2)—C(3)	1,305(9)	N(4)—C(1)	1,332(10)
N(4)C(1)N(1)	119,7(7)	O(4)C(14)N(7)	121,0(7)	O(3)—C(12)	1,295(9)	N(5)—C(12)	1,337(9)
O(2)C(3)N(2)	116,8(7)	O(3)C(12)N(5)	115,0(7)	O(4)—C(14)	1,295(9)	N(6)—C(14)	1,339(9)
O(2)C(3)N(3)	121,2(7)	O(3)C(12)N(8)	124,3(7)	N(1)—C(1)	1,346(9)	N(7)—C(14)	1,314(10)
N(3)C(3)N(2)	121,9(7)	N(8)C(12)N(5)	120,7(7)	N(2)—C(3)	1,324(9)	N(8)—C(12)	1,303(10)

связи N(3)—C(7) до 1,370(4) Å и укорочение N(4)—C(7) до 1,336(5) Å, что свидетельствует о более сильном сопряжении карбонильной группы C(7)—O(2) с атомом азота N(4). Шести-членные гетероциклы находятся в конформации *полукресло* с практически плоскими фрагментами N(2)—C(1)—N(1)—C(4) и N(4)—C(7)—N(3)—C(4) (торсионные углы $-3,4(6)$ и $4,7(5)^\circ$) и отклонениями атомов C(2), C(3) и C(8), C(9) от средних плоскостей этих фрагментов на 0,152(7), $-0,466(7)$ и $-0,268(7)$, 0,340(7) Å соответственно. Метиленовая группа C(9) ориентирована к метильной C(6), что приводит к возникновению между ними укороченного внутримолекулярного контакта H(9b)...H(6c) 2,12 Å при сумме ван-дер-ваальсовых радиусов 2,32 Å [28] (рис. 3, см. табл. 2).

В кристалле катионы Sk и хлорид-анионы связаны трехмерной сетью ВС O(1)—H(1)...Cl(1) (H...Cl 2,09 Å, O—H...Cl 163°), N(2)—H(2)...O(2)ⁱ [i: 1-y, +x, -1/4+z] (H...O 1,89 Å, N—H...O 165°), N(1)—H(1a)...Cl(1) (H...Cl 2,51 Å, N—H...Cl 143°), N(3)—H(3)...Cl(1)ⁱⁱ [ii: 1+x, +y, +z] (H...Cl 2,57 Å, N—H...Cl 162°) и N(4)—H(4)...O(1)ⁱⁱⁱ [iii: +y, 1-x, 1/4+z] (H...O 2,39 Å, N—H...O 156°) (рис. 4).

Соединение III представляет собой моонитрат 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазо-спиро[5.5]ундекан-2,8-диона. Два шести-членных гетероцикла имеют неэквивалентную конформацию. Цикл, содержащий атом C(1), имеет конформацию *полукресло* с немного скрученным фрагментом C(4)—N(1)—C(1)—N(2) (торсионный угол $-6,4(3)^\circ$), атомы C(2) и C(3) отклоняются от этой плоскости на 0,212(3) и $-0,395(3)$ Å соответственно. Цикл, содержащий атом C(7), имеет конформацию *sofa* с отклонением атома C(9) от средней плоскости остальных атомов цикла 0,543(3) Å. В такой конформации молекулы возникают укороченные внутримолекулярные контакты H(3a)...H(10c) 2,04 Å и H(9b)...H(6c) 2,16 Å (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов 2,32 Å [28]).

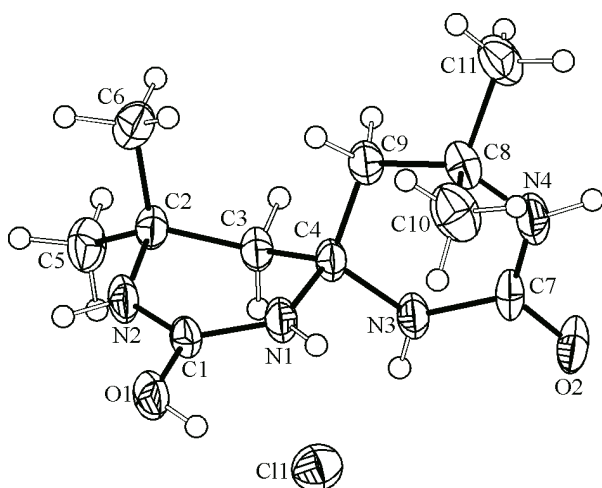
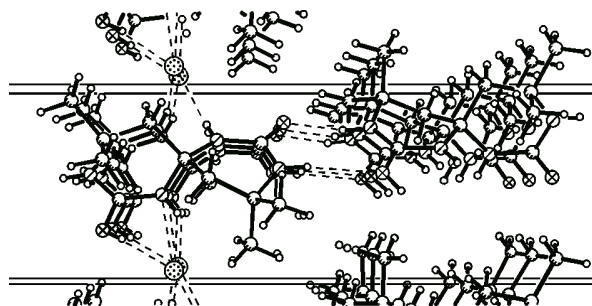


Рис. 3. Молекулярная структура II

Рис. 4. Кристаллическая структура II (вид вдоль оси *a*, показана часть элементарной ячейки)

Избыточный положительный заряд делокализован между атомами азота N(1) и N(2), о чем свидетельствует укорочение связей N(1)—C(1) и N(2)—C(1) до значений 1,329(2) и 1,305(2) Å соответственно, которые являются промежуточными между типичными для мочевины 1,35 Å и двойных связей C=N 1,28 Å [27]. Кроме этого, наблюдается укорочение связи N(4)—C(7) до 1,323(2) (среднее значение 1,35 Å), O(1)—C(1) до 1,309(2) Å (среднее значение 1,33 Å) и удлинение связи C(7)—O(2) до 1,267(2) Å (среднее значение 1,23 Å) (рис. 5, см. табл. 2).

Такое перераспределение длин связей является следствием образования ВС O(1)—H(1)...O(2)ⁱ [i: 1-x, 2-y, -z] (H...O 1,74 Å, O—H...O 151°), N(1)—H(1a)...O(4)ⁱ (H...O 2,02 Å, N—H...O 173°), N(2)—H(2)...O(3)ⁱⁱ [ii: 1-x, 1-y, -z] (H...O 2,07 Å, N—H...O 170°), N(3)—H(3)...O(4) (H...O 2,07 Å, N—H...O 162°) и N(4)—H(4)...O(2)ⁱⁱⁱ [iii: 1-x, 2-y, 1-z] (H...O 2,20 Å, N—H...O 165°), молекулы в кристалле связаны в слои, параллельные плоскости [1 0 0] (рис. 6).

Соединение IV представляет собой ассоциат тетраиодотеллурата 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-диона с ацетоном состава 1:1. В независимой части элементарной ячейки содержится ион TeI_4^{2-} , два катиона SkH^+ и сольватная молекула ацетона. Ион TeI_4^{2-} имеет плоскватратное строение с углами I—Te—I 87,39(2)—93,97(2)°. Шестичленные

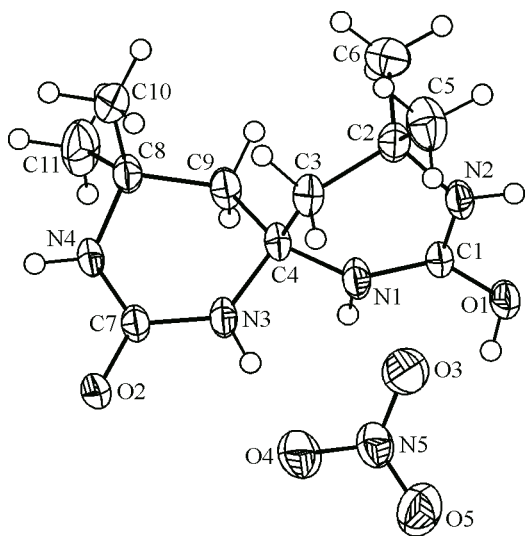


Рис. 5. Молекулярная структура III

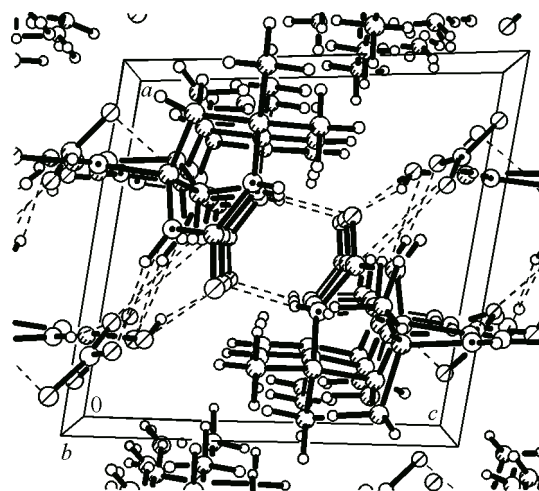


Рис. 6. Кристаллическая структура III

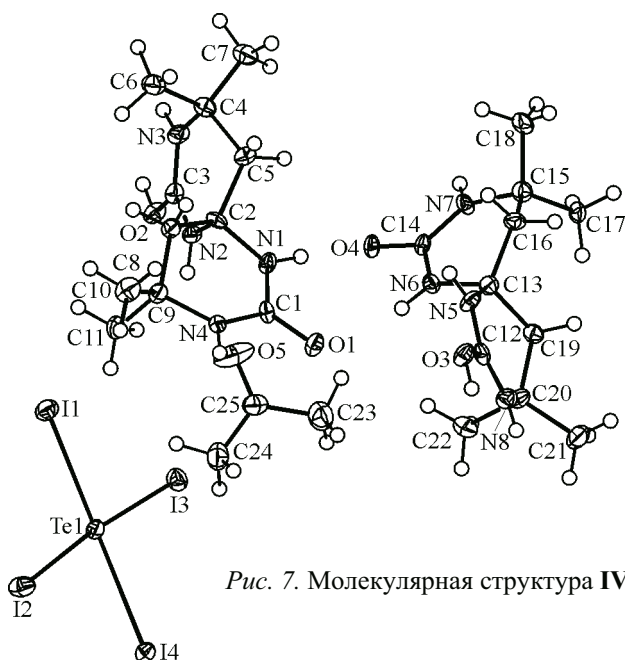


Рис. 7. Молекулярная структура IV

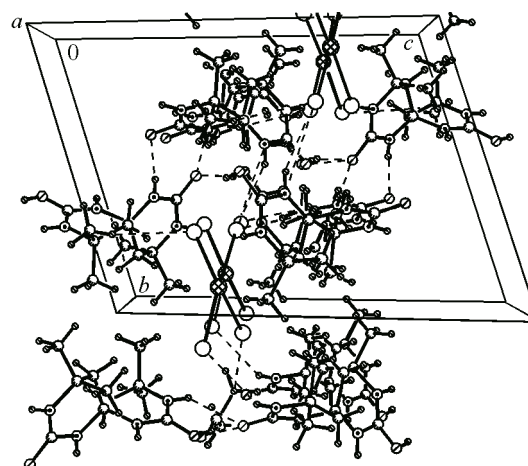


Рис. 8. Кристаллическая структура IV

гетероциклы в молекуле Sk имеют различную конформацию. Циклы, содержащие атомы C(1) и C(12), находятся в конформации, которая является промежуточной между *софой* и *полукреслом* с практически планарными фрагментами N—C(=O)—N—C_{спиро} (абсолютные значения торсионных углов не превышают 5°) и отклонениями атомов C(H₂) и C(Me₂) от этой плоскости на $-0,16 \div -0,22$ Å и $0,40-0,41$ Å соответственно. Цикл, содержащий атом C(14), находится в конформации промежуточной между *полукреслом* и *твист-ванной* с немного скрученным фрагментом N(6)—C(14)—N(7)—C(15) (торсионный угол $-8,3(12)^\circ$) с отклонением атомов C(13) и C(16) от средней плоскости этого фрагмента на $-0,17(1)$ и $0,47(2)$ Å соответственно. Цикл, содержащий атом C(3), находится в конформации *софа* с отклонением атома C(8) от плоскости остальных атомов цикла на $-0,56(1)$ Å. При такой конформации молекул образуются укороченные внутримолекулярные контакты H(2a)...H(11c) 2,09 Å, H(8b)...H(6c) 2,11 Å, H(6)...H(22c) 2,21 Å и H(9a)...H(17a) 2,11 Å (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов 2,32 Å [28]).

Избыточный положительный заряд органических катионов по всей видимости делокализован между атомами азота, о чем свидетельствуют длины связей C—N в карбамидных фрагментах 1,303(10)—1,324(9) Å, которые являются промежуточными между типичными для мочевины 1,35 Å и двойных связей C=N 1,28 Å [27]. Также в молекулах наблюдается укорочение связей C—OH до 1,295(9)—1,305(9) Å (среднее значение 1,33 Å), удлинение связей C=O до 1,260(9)—1,295(9) Å (среднее значение 1,23 Å), а также укорочение связей N(7)—C(14) 1,314(10) и N(4)—C(1) 1,332(10) (рис. 7, см. табл. 2).

Такое перераспределение длин связей вызвано сильным сопряжением между атомами азота и карбонильными группами и стабилизируется благодаря образованию межмолекулярных ВС N(1)—H(1)...O(4) (H...O 1,98 Å, N—H...O 172°), O(2)—H(2)...O(4)ⁱ [i: 2-x, 1-y, -z] (H...O 1,63 Å, O—H...O 178°), N(2)—H(2a)...O(5) (H...O 2,12 Å, N—H...O 145°), O(3)—H(3)...O(1)ⁱⁱ [ii: 1-x, 1-y, 1-z] (H...O 1,66 Å, O—H...O 158°), N(3)—H(3a)...O(4)ⁱ (H...O 2,44 Å, N—H...O 131°) и N(6)—H(6)...O(1) (H...O 2,17 Å, N—H...O 162°). Ионы TeI₄²⁻ связаны с катиона SkH⁺ слабыми водородными связями N(4)—H(4)...I(3) (H...I 2,98 Å, N—H...I 141°), N(5)—H(5)...I(4)ⁱⁱⁱ [iii: 1+x, y, z] (H...I 2,82 Å, N—H...I 148°) и N(8)—H(8)...I(4)^{iv} [iv: -x, 1-y, 1-z] (H...I 3,04 Å, N—H...I 140°) (рис. 8).

Проведено уточнение параметров решетки I, профильные параметры, фон, общая тепловая поправка и однофазность с помощью РФА образцов моногидрата Sk, полученного по предложенной выше методике. Получены следующие значения параметров решетки ($T = 293$ K):

$a = 5,6885(12)$, $b = 17,8496(12)$, $c = 13,518(3)$ Å, $\beta = 91,449(15)^\circ$, $V = 1372,1(4)$ Å³. Средний размер кристаллитов в порошковом образце **I** составляет 18 нм, микронапряжения практически отсутствуют. Все наблюдаемые линии на рентгенограмме соответствуют основной фазе **I**, примесных линий не наблюдается. Содержание основной фазы **I** в образце составляет 100 ± 1 %.

Таким образом, впервые получен моногидрат 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-диона, его монохлорид, моонитрат и тетраиодотеллулат. Состав и строение полученных соединений проанализированы с помощью элементного анализа, ИКС, ЯМР ¹H, РСА и РФА. Доказано, что при перекристаллизации и высушивании синтезированный препарат Sk представляет собой его моногидрат. Также выявлено, что протонирование Sk происходит по карбонильной группе, что доказано данными РСА и хорошо согласуется с данными ИКС и ЯМР ¹H.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Weinschenk A. // Chem. Ber. – 1901. – **34**, N 2. – P. 2186.
2. Zigeuner G., Fuchs E., Brunetti H. et al. // Monatsh. Chem. – 1966. – **97**, N 1. – P. 36.
3. Lipnick R.L., Fissekis J.D. // J. Org. Chem. – 1979. – **44**, N 26. – P. 4867.
4. Mamaev V.P., Sedova V.F. // Khimiya Geterots. Soed. – 1967. – **3**, N 3. – P. 571.
5. Hatt H.H., Lichtenwalter G.D., Riesser G.H. // Aust. J. Chem. – 1970. – **23**. – P. 561.
6. Butler A.R., Hussain I. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. – 1980. – **2**. – P. 229.
7. Butler A.R., Hussain I. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. – 1980. – **2**. – P. 232.
8. Sedova V.F., Mamaev V.M. // Khimiya Geterots. Soed. – 1968. – **4**, N 5. – P. 921.
9. Hatt H.H., Triffett A.K. // Chem. Commun. – 1965. – **19**. – P. 439.
10. Федоренко А.Ф. Метод относительной растворимости, теория и практика. Дис. ... докт. хим. наук. – Киев: ИОНХ, 1992.
11. Kajtory M., Karon M., Botoshansky M. // Chem. Mater. – 1994. – **6**. – P. 1245.
12. Mahbub A., Fazal H., Khalid L. // Ind. J. Exp. Biology. – 1992. – **30**. – P. 1181.
13. Дудок К.П., Федорович А.М., Дудок Т.Г. и др. // Біологічні студії / Studia Biologica. – 2009. – **3**, № 2. – С. 23.
14. Старикович Л.С., Старикович М.О., Речицький О.Н. и др. // Біологічні Студії / Studia Biologica. – 2009. – **3**, № 2. – С. 93.
15. Дудок К.П., Старикович Л.С., Речицький О.Н. и др. // Вісн. Львів. універ. Сер. біолог. – 2012. – **60**. – С. 126.
16. Мусатов А.Г., Семяшкіна А.А., Дашевский Р.Ф. // Хранение и переработка зерна. – 2007. – **7**. – С. 38.
17. Злобин А.И. Морфофизиологические и биохимические изменения у растений ячменя при обработке регуляторами роста. Автореф. дис. ... канд. биол. наук. – М.: Московская с.-х. акад. им. К.А. Тимирязева, 1994.
18. Гуревич А.С., Титов В.А., Бабаева Э.В. и др. // Тез. докл. конф. "Интродукция, акклиматизация и культивация растений". – Калининград, 1998. – С. 50.
19. Хрусталева Л.И. Экзогенные регуляторы роста и их влияние на геном растения. Автореф. дис. ... докт. биол. наук. – М.: Московская с.-х. акад. им. К.А. Тимирязева, 1994.
20. Козичар М.В. Приемы повышения шерстяной продуктивности овец асканийской тонкорунной породы. Автореф. дис. ... канд. с.-х. наук. – Херсон: Херсонский гос. аграрный ун-т, 1998.
21. Нетреба Е.Е., Федоренко А.М., Павлов А.А. // Журн. наук. Вісн. Ужг. ун-ту. Сер. Хімія. – 2011. – **25**, № 1. – С. 107.
22. Климова В.А. Основы микрометодов анализа органических соединений. – М.: Химия, 1975.
23. Sheldrick G. // Acta Crystallogr. A. – 2008. – **64**. – P. 112.
24. Rodriguez-Carvajal J., Roisnel T. FullProf.98 and WinPLOTR: New Windows 95/NT Applications for Diffraction. Commission for Powder Diffraction, International Union of Crystallography. – Newsletter N 20 (May-August) Summer, 1998.
25. Гутман В. Химия координационных соединений в неводных растворах. – М.: Мир, 1971.
26. Фиалков Ю.Я. Не только в воде. – Л.: Химия, 1989.
27. Зефирюв Ю.В., Зоркий П.М. // Успехи химии. – 1989. – **58**, № 5. – С. 713.
28. Burgi H.-B., Dunitz J.D. Structure correlation. Vol. 2. – Weinheim: VCH, 1994.