

УДК 548.736:546.47:54.057

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ
СТРУКТУРЫ КООРДИНАЦИОННОГО ПОЛИМЕРА ХЛОРИДА ЦИНКА С
4,4,10,10-ТЕТРАМЕТИЛ-1,3,7,9-ТЕТРААЗОСПИРО[5.5]УНДЕКАН-2,8-
ДИОНОМ (СПИРОКАРБОНОМ – Sk)**

Нетреба Е.Е., Федоренко А.М.

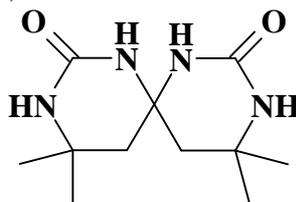
*Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, Украина
E-mail: evgtnu@gmail.com*

Впервые синтезирован координационный полимер $\{[\text{ZnCl}_2(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2)]\}_n$ и определена его структура. Кристаллы моноклинные: пр. гр. $P2_1$, $a = 6,2121(17) \text{ \AA}$, $b = 11,276(3) \text{ \AA}$, $c = 11,387(3) \text{ \AA}$, $\beta = 94,99(3)^\circ$, $V = 794,6(3) \text{ \AA}^3$, $d_{\text{выч}} = 1,574 \text{ г/см}^3$, $Z = 2$. Координационный полиэдр цинка представляет собой тетраэдр в вершинах которого расположены два атома хлора и карбонильные атомы кислорода O1 и O2 двух молекул органического лиганда связанных между собой операцией симметрии $[2-z, 1/2+y, 2-z]$. Валентные углы, центрированные на атоме цинка варьируются в диапазоне $101.05(12)$ - $122.13(9)^\circ$. Расстояние $\text{Zn}\dots\text{Zn}$ в полимере составляет $9,48 \text{ \AA}$. Молекулы в координационных полимерах дополнительно связаны между собой межмолекулярными водородными связями $\text{N2-H2}\dots\text{O2}^{\text{i}}$ [i: $2-x, 1/2+y, 2-z$] ($\text{H}\dots\text{O} 2,17 \text{ \AA}$, $\text{N-H}\dots\text{O} 147^\circ$) и $\text{N4-H4}\dots\text{Cl2}^{\text{ii}}$ [ii: $1-x, -1/2+y, 2-z$] ($\text{H}\dots\text{Cl} 2,48 \text{ \AA}$, $\text{N-H}\dots\text{Cl} 159^\circ$). Цепочки связаны в слое вдоль плоскости $(0\ 0\ 1)$ межмолекулярными водородными связями $\text{N1-H1}\dots\text{Cl1}^{\text{iii}}$ [iii: $1-x, -1/2+y, 2-z$] ($\text{H}\dots\text{Cl} 2,78 \text{ \AA}$, $\text{N-H}\dots\text{Cl} 148^\circ$).

Ключевые слова: цинк(II), спирокарбон, координационный полимер, структура, PCA.

ВВЕДЕНИЕ

Координационные полимеры с лигандами в виде циклических спиروبисмочевин, относятся к классу практически не изученных веществ. Одним из таких лигандов является 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетра-азоспиро[5.5]ундекан-2,8-дион, или спирокарбон (Sk):



Данное вещество, как предшественник мочевины обладает рядом ценных биологических свойств: низкий уровень токсичности, $\text{LD}_{50} = 3000 \text{ мг/кг}$ [1], проявляет мембранотропность [2], способно проходить и накапливаться в цитоплазме лейкозных клеток линий L1210 и СЕМ-Т4, мыши и человека соответственно [3]. Так же оно способствует повышению количества белка и

снижению крахмалистости в зерне овса [4]. В работе [5] доказана эффективность применения спирокарбона, как стимулятора каллюсообразования у Форзиции европейской, и стимулятора корнеобразования у Чубушника венечного. Автор Козычар М.В. в работе [6] показывает эффективность применения спирокарбона, как стимулятора роста и развития в овцеводстве. Поэтому получение и изучения координационных соединений данного лиганда позволит, пояснит более полно химизм взаимодействия Sk с ионами металлов, позволит предполагать его биохимические особенности в условиях *in vitro* и *in vivo*, а также получить вещества с новыми ценными свойствами для различных сфер.

Цель настоящей работы – получение координационного полимера хлорида цинка с молекулами спирокарбона - $[\text{ZnCl}_2(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2)]_n$ (I) и определение его структуры.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Синтез. Для получения I использовали безводный ZnCl_2 («х.ч.»), 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-дион (спирокарбон – Sk), полученный по методике [7] и ацетон («осч.»). Для этого 1,2 г (8,8 ммоль) хлорида цинка растворяли в 10 мл ацетона, затем вносили 1,49 г (6,2 ммоль) спирокарбона и 5-10 минут перемешивали на магнитной мешалке. Полученный раствор фильтровали, и выдерживали несколько часов до испарения 1/3 растворителя и формирования кристаллов. Выделившиеся кристаллы белого цвета отфильтровывали, промывали ацетоном и сушили на воздухе. Выход по лиганду ~ 93%.

Элементный анализ для определения C, H, N проведен по методикам [8].

Найдено, %: C 35,12; H 5,96; N 14,51.

Для $[\text{ZnCl}_2(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2)]_n$

вычислено, % C 35,08; H 5,35; N 14,88.

ИК-спектры исходных реагентов и синтезированного координационного полимера I записывались на спектрофотометре Specord-75IR в области 400-4000 cm^{-1} (суспензия в вазелиновом масле).

РСА. Экспериментальные данные для монокристаллов I получены на автоматическом четырехкружном дифрактометре «Xcalibur 3». Структура расшифрована прямым методом по комплексу программ SHELX-97 [9]. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены по модели наездника с $U_{\text{изо}}=nU_{\text{эkv}}$ несущего атома ($n=1,5$ для воды и метильных групп, $n=1,2$ для остальных атомов водорода). Структура уточнена по F^2 полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов до $wR_2 = 0,102$ по 2859 отражениям ($R_1 = 0,053$ по 2228 отражениям с $F > 4\sigma(F)$, $S = 0,99$).

Основные характеристики эксперимента и параметры элементарной ячейки приведены в табл. 1. Координаты атомов и другие параметры структуры I депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 877812).

Таблица 1.
Основные кристаллографические данные и характеристики эксперимента для структуры I

Параметры	Значения	Параметры	Значения
M_r	376,58	$\mu(\text{MoK}\alpha)$, мм^{-1}	1,887
Сингония	Моноклинная	$F(000)$	388
Пр. гр.	$P2_1$	Температура съемки, К	298
Параметры ячейки:		Излучение (λ , Å)	MoK α , графитовый монокроматор
a , Å	6,2121(17)	Тип сканирования	ω
b , Å	11,276(3)	$2\theta_{\text{макс}}$ °	57,58
c , Å	11,387(3)	R-фактор, %	5,3
β , °	94,99(3)	Общее число отражений/независимых	4950 / 2859 ($R_{\text{int}} = 0,058$)
V , Å ³	794,6(3)	Число отражений с $F > 4\sigma(F)$, $S = 0,99$	2228
Z	2	R (все данные)	$R_1 = 0,053$, $wR_2 = 0,102$
$d_{\text{выч}}$, г/см ³	1,574		

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ИК-спектрах соединения I и лиганда наблюдаются следующие полосы, табл. 2:

Таблица 2.
Основные полосы поглощения для лиганда Sk и полученного соединения I

ν , см^{-1}	Sk·H ₂ O	Соединение I
$\nu_s(\text{H-O-H})$, $\nu_{as}(\text{H-O-H})$	3480	-
$\nu_s(\text{N-H})$, $\nu_{as}(\text{N-H})$	3320, 3280, 3180 3050	3300
$\nu(\text{C=O, амид I})$	1640	1620
$\nu(\text{C-N}) + \delta(\text{CH}_3)$	1450, 1415	1460, 1410
$\nu_{as}(\text{C-O}) + \delta(\text{C-H})$	1250, 1210, 1120	1260, 1190
ν_γ (скелетные колебания кольца), $\gamma(-\text{CH}_2-)$ и $\delta(=\text{C-H})$	1090, 1010, 820, 770, 750, 620	1010, 950, 840, 750, 630, 600
δ (амид III) + $\pi(\text{C=O, выход изплоскости цикла})$	590	560
δ_γ (скелетные колебания кольца)	490	500

Как видно при сравнении валентных колебаний $\nu(\text{C=O, амид I})$ происходит смещение на 20 см^{-1} в дальнюю область из-за координирования, так же смещение в

ближнюю область $\nu_s(\text{N-H})$, $\nu_{as}(\text{N-H})$, что характерно для аминогрупп при координированном карбониле [10]. На спектре отсутствует полоса поглощения $\nu(\text{H-O-H})$, что свидетельствует об отсутствии воды в исследуемом **I**.

Соединение **I** представляет собой кристаллит координационного полимера $\{[\text{ZnCl}_2(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2)]\}_n$. Координационный полиэдр цинка представляет собой тетраэдр в вершинах которого расположены два атома хлора и карбонильные атомы кислорода O1 и O2 двух молекул органического лиганда связанных между собой операцией симметрии $[2-z, 1/2+y, 2-z]$. Валентные углы, центрированные на атоме цинка варьируются в диапазоне $101,05(12)$ - $122,13(9)^\circ$. Расстояние Zn...Zn в полимере составляет $9,48 \text{ \AA}$ (рис. 1, табл. 3-4). Шестичленные гетероциклы находятся в конформации асимметричное полукресло с заметно скрученными фрагментами N2-C1-N1-C4 и N4-C7-N3-C4 (торсионные углы $21,4(10)^\circ$ и $22,4(10)^\circ$) и отклонениями атомов C2, C3 и C8, C9 от средних плоскостей этих фрагментов на $-0,41(1) \text{ \AA}$, $0,26(1) \text{ \AA}$ и $0,45(1) \text{ \AA}$, $-0,22(1) \text{ \AA}$, соответственно. При этом не наблюдается возникновения укороченных внутримолекулярных контактов между метиленовой и метильной группами двух циклов. Связи C-O заметно удлинены до $1,27 \text{ \AA}$ по сравнению со средним значением для мочевины $1,24 \text{ \AA}$ [11] вследствие координации на атом металла. Интересно отметить, что не наблюдается более сильного сопряжения карбонильной группы с одним из атомов азота мочевинового фрагмента, о чем свидетельствует близость длин связей N-C(=O) $1,328(8)$ - $1,344(8) \text{ \AA}$.

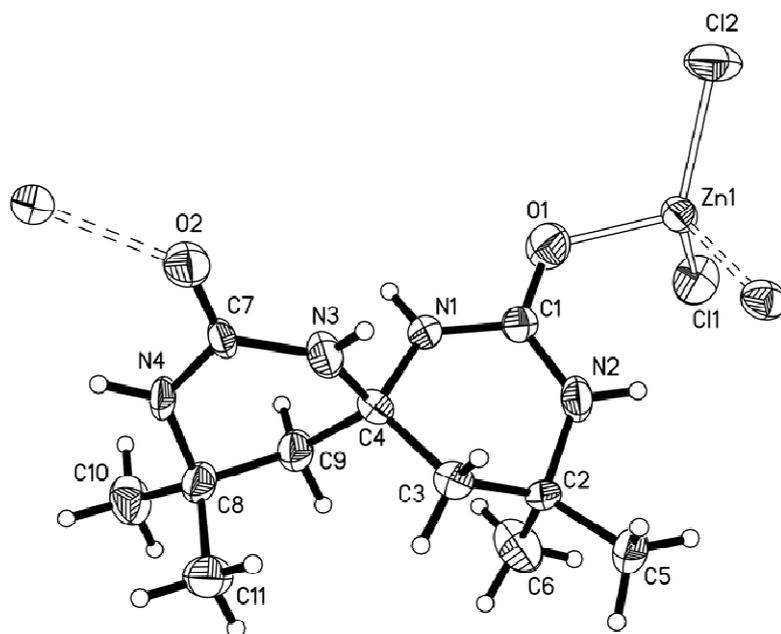


Рис. 1. Структура соединения **I** по данным рентгеноструктурного исследования.

Молекулы в координационных полимерах дополнительно связаны между собой межмолекулярными водородными связями $\text{N2-H2}\dots\text{O2}^i$ [$i: 2-x, 1/2+y, 2-z$] (H...O

2,17Å, N-H...O 147°) и N4-N4...Cl2ⁱⁱ [ii: 1-x, -1/2+y, 2-z] (H...Cl 2,48Å, N-H...Cl 159°). Цепочки связаны в слои вдоль плоскости (0 0 1) межмолекулярными водородными связями N1-N1...Cl1ⁱⁱⁱ [iii: 1-x, -1/2+y, 2-z] (H...Cl 2,78 Å, N-H...Cl 148°) (рис. 2).

Таблица 3.

Длины связей (Å) в структуре I

Связь	Длина, Å	Связь	Длина, Å	Связь	Длина, Å
Zn1-Cl1	2,2165(18)	N1-C4	1,468(8)	C2-C5	1,519(9)
Zn1-Cl2	2,223(2)	N2-C1	1,328(8)	C2-C6	1,511(8)
Zn1-O1	1,979(5)	N2-C2	1,486(8)	C3-C4	1,544(10)
Zn1-O2 ¹	2,028(4)	N3-C4	1,478(8)	C4-C9	1,555(9)
O1-C1	1,273(8)	N3-C7	1,331(8)	C8-C9	1,523(9)
O2-Zn1 ²	2,028(4)	N4-C7	1,329(7)	C8-C10	1,510(8)
O2-C7	1,273(7)	N4-C8	1,470(7)	C8-C11	1,515(9)
N1-C1	1,344(8)	C2-C3	1,523(9)		

Операции симметрии: ¹[2-x, 1/2+y, 2-z]; ²[2-x, -1/2+y, 2-z].

Таблица 4.

Валентные углы (град.) в структуре I

Фрагмент	Угол, °	Фрагмент	Угол, °
Cl1-Zn1-Cl2	122,13(9)	C6-C2-C3	115,4(6)
O1-Zn1-Cl1	105,20(15)	C6-C2-C5	110,2(6)
O1-Zn1-Cl2	112,42(15)	C2-C3-C4	116,1(5)
O1-Zn1-O2 ¹	103,52(19)	N1-C4-N3	107,2(5)
O2 ¹ -Zn1-Cl1	101,05(12)	N1-C4-C3	108,7(5)
O2 ¹ -Zn1-Cl2	110,50(13)	N1-C4-C9	107,7(5)
C1-O1-Zn1	126,0(4)	N3-C4-C3	108,4(5)
C7-O2-Zn1 ²	130,9(4)	N3-C4-C9	108,6(5)
C1-N1-C4	126,5(6)	C3-C4-C9	116,0(5)
C1-N2-C2	124,0(6)	O2-C7-N3	119,1(6)
C7-N3-C4	126,1(5)	O2-C7-N4	122,2(6)
C7-N4-C8	123,8(5)	N4-C7-N3	118,5(5)
O1-C1-N1	117,8(6)	N4-C8-C9	106,5(5)
O1-C1-N2	124,1(7)	N4-C8-C10	109,3(5)
N2-C1-N1	118,1(7)	N4-C8-C11	108,7(5)
N2-C2-C3	106,0(5)	C10-C8-C9	109,0(6)
N2-C2-C5	106,7(6)	C10-C8-C11	110,3(6)
N2-C2-C6	108,4(6)	C11-C8-C9	113,0(6)
C5-C2-C3	109,7(6)	C8-C9-C4	115,9(5)

Операции симметрии: ¹[2-x, 1/2+y, 2-z]; ²[2-x, -1/2+y, 2-z].

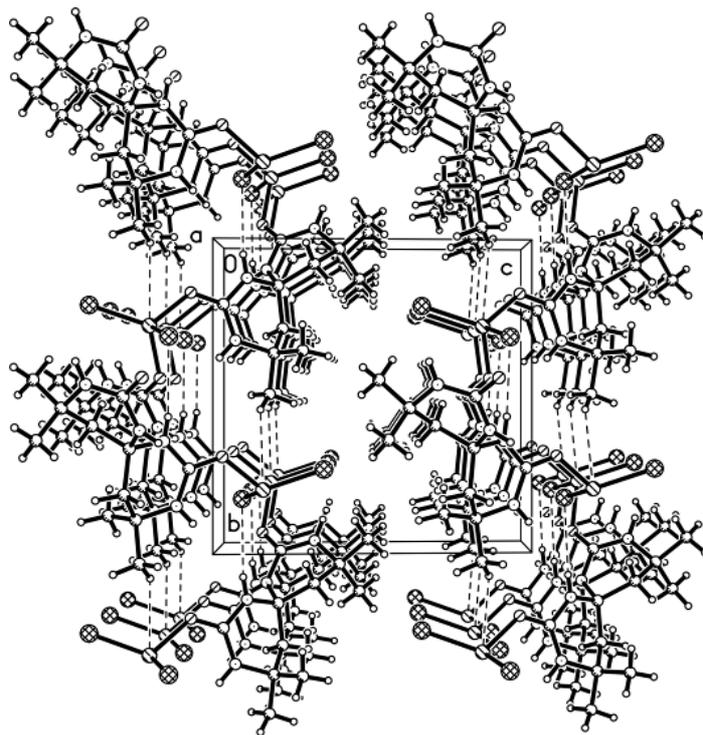


Рис. 2. Общий вид структуры вдоль направления [001].

ВЫВОД

Синтезирован координационный полимер хлорида цинка(II) с 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-дионом или спирокарбоном (Sk).

По полученным данным метода прямого рентгеноструктурного анализа спирокарбон является монодентатным лигандом в среде ацетона по каждому кислороду карбонильных групп и за счёт симметричного строения склонен образовывать координационные полимеры.

Список литературы

1. Трибрат Т.П. Влияние биологически активных веществ на рост и яичную продуктивность птицы кросса «Хайсекс браун» / Т.П. Трибрат, В.А. Ересько // Матер. Всеукр. науч.-практ. конф. Херсон, 1994 г. Харьков: Изд-во ХНТУ, 1994. – С. 101–106.
2. Дослідження впливу спірокарбону та похідних піролопіримідиндіонів на лейкозні клітини / Л.С. Старикович, М.А. Старикович, А.Н. Речицкий [и др.] // Біологічні студії / studia biologica. – 2009. – Т. 3, № 2. – С. 93–98.
3. Исследование влияния спирокарбона на физико-химические и биохимические характеристики эритроцитов крыс в норме и при алкогольной интоксикации / Л.С. Старикович, Е.П. Дудок, Н.А. Сибирная [и др.] // Медична хімія. – 2009. – Т. 11, № 1. – С. 57–62.
4. Факторы оптимизации формирования продуктивности растений и качества зерна ярового ячменя и овса / А.Г. Мусатов, А.А. Семьяшкіна, Р.Ф. Дашевский // Хранение и переработка зерна. – 2007. № 7. – С. 38–41.

5. Гуревич А.С. Применение стимуляторов корнеобразования для окоренения черенков декоративных древесных и кустарниковых пород / А.С. Гуревич, В.А. Титов, Э.В. Бабаева [и др.] // «Интродукция, акклиматизация и культивация растений»: Сб. науч. тр. Калининград: Изд-во Калинингр. ун-та, 1998. – С. 30–50.
6. Козичар М.В. Приемы повышения шерстяной продуктивности овец асканийской тонкорунной породы: Дис... канд. с.-г. наук: спец. 06.02.04 / М.В. Козичар. - Херсон, 1998. – 16 с.
7. Синтез и исследование молекулярно-кристаллической структуры 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-диона (спирокарбона – Sk) / Е.Е. Нетреба, А.М. Федоренко, А.А. Павлов // Наук. вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія). – 2011. – № 1(25). – С. 107–115.
8. Основы микрометодов анализа органических соединений / [В.А. Климова]. – М.: Химия, 1975. – 215 с.
9. Foundations of Crystallography / G.M. Sheldrick // Acta Crystallographica Section A. – 2008. – Vol. 64. – P. 112–122.
10. Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений / [А.И. Григорьев]. – Москва: Изд-во МГУ, 1977. – 118 с.
11. Structure correlation / H.B. Burgi, J.D. Dunitz // VCH. Weinheim. – 1994. – Vol. 2. – P. 741–784.

Нетреба Е.Е. Синтез та дослідження молекулярно-кристалічної структури координаційного полімеру хлориду цинку з 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-діоном (спирокарбон – Sk) / Е.Е. Нетреба, О.М. Федоренко // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2012. – Т. 25 (64), № 2. – С. 252-258.

Уперше синтезовано координаційний полімер $\{[\text{ZnCl}_2(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2)]\}_n$ та визначена його структура. Кристали моноклінні: пр. гр. $P2_1$, $a = 6,2121(17) \text{ \AA}$, $b = 11,276(3) \text{ \AA}$, $c = 11,387(3) \text{ \AA}$, $\beta = 94,99(3)^\circ$, $V = 794,6(3) \text{ \AA}^3$, $d_{\text{роз}} = 1,574 \text{ г/см}^3$, $Z = 2$. Координаційний поліедр цинку являє собою тетраедр у вершинах якого розташовано два атоми хлору й карбонільні атоми кисню O1 та O2 двох молекул органічного ліганда зв'язаних між собою операцією симетрії $[2-z, 1/2+y, 2-z]$. Валентні кути, центровані на атомі цинку варіюють в діапазоні $101,05(12)$ - $122,13(9)^\circ$. Відстань $\text{Zn}\dots\text{Zn}$ у полімері становить $9,48 \text{ \AA}$. Молекули в координаційних полімерах додатково зв'язані між собою міжмолекулярними водневими зв'язками $\text{N2}\dots\text{H2}\dots\text{O2}^{\text{I}}$ [i: $2-x, 1/2+y, 2-z$] ($\text{H}\dots\text{O}$ $2,17 \text{ \AA}$, $\text{N}\dots\text{H}\dots\text{O}$ 147°) і $\text{N4}\dots\text{H4}\dots\text{Cl2}^{\text{II}}$ [ii: $1-x, -1/2+y, 2-z$] ($\text{H}\dots\text{Cl}$ $2,48 \text{ \AA}$, $\text{N}\dots\text{H}\dots\text{Cl}$ 159°). Ланцюжки зв'язані в шари уздовж площини $(0\ 0\ 1)$ міжмолекулярними водневими зв'язками $\text{N1}\dots\text{H1}\dots\text{Cl1}^{\text{III}}$ [iii: $1-x, -1/2+y, 2-z$] ($\text{H}\dots\text{Cl}$ $2,78 \text{ \AA}$, $\text{N}\dots\text{H}\dots\text{Cl}$ 148°).

Ключові слова: цинк(II), спирокарбон, координаційний полімер, структура, рентгеноструктурний аналіз.

Netreba E.E. Synthesis and investigation of molecular and crystal structure of coordination polymer of zinc chloride with 4,4,10,10-tetramethyl-1,3,7,9-tetraazospiro[5.5]undecan-2,8-dion (spirocarbon – Sk) / E.E. Netreba, A.M. Fedorenko // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2012. – Vol. 25 (64), No. 2. – P. 252-258.

Crystal and molecular structure of first synthesized coordination polymer $\{[\text{ZnCl}_2(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2)]\}_n$ is reported. Crystals are monoclinic, sp. gr. $P2_1$, $a = 6,2121(17) \text{ \AA}$, $b = 11,276(3) \text{ \AA}$, $c = 11,387(3) \text{ \AA}$, $\beta = 94,99(3)^\circ$, $V = 794,6(3) \text{ \AA}^3$, $d_{\text{calc}} = 1,574 \text{ g/cm}^3$, $Z = 2$. Zinc ion is coordinated tetrahedrally with two chlorine atoms and two carbonyl oxygen atoms O1 and O2 of two ligand connected with by symmetry operation $[2-z, 1/2+y, 2-z]$. Bond angles, centered on zinc atom, are in range of $101,05(12)$ - $122,13(9)^\circ$. $\text{Zn}\dots\text{Zn}$ distance in polymer is $9,48 \text{ \AA}$. Molecules in coordination polymers are additionally connected by intermolecular hydrogen bonds $\text{N2}\dots\text{H2}\dots\text{O2}^{\text{I}}$ [i: $2-x, 1/2+y, 2-z$] ($\text{H}\dots\text{O}$ $2,17 \text{ \AA}$, $\text{N}\dots\text{H}\dots\text{O}$ 147°) and $\text{N4}\dots\text{H4}\dots\text{Cl2}^{\text{II}}$ [ii: $1-x, -1/2+y, 2-z$] ($\text{H}\dots\text{Cl}$ $2,48 \text{ \AA}$, $\text{N}\dots\text{H}\dots\text{Cl}$ 159°). Chains are connected in layers along the plane $(0\ 0\ 1)$ by intermolecular hydrogen bonds $\text{N1}\dots\text{H1}\dots\text{Cl1}^{\text{III}}$ [iii: $1-x, -1/2+y, 2-z$] ($\text{H}\dots\text{Cl}$ $2,78 \text{ \AA}$, $\text{N}\dots\text{H}\dots\text{Cl}$ 148°).

Keywords: zinc (II), spirocarbon, coordination polymer, structure, X-Ray diffraction.

Поступила в редакцію 15.05.2012 г.