

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.834.1

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ДИЭТИЛ-1-ИЗОБУТИЛ-9-ГИДРОКСИ-9-МЕТИЛ-7-ФЕНИЛ-1,4-ДИАЗАСПИРО[4,5]ДЕКАН-6,8-ДИКАРБОКСИЛАТА  $C_{25}H_{38}N_2O_5$ А.М. Магеррамов<sup>1</sup>, А.И. Исмиев<sup>1</sup>, Н.А. Кадырова<sup>1</sup>, К.Э. Гаджиева<sup>1</sup>,  
Р.К. Аскеров<sup>1</sup>, К.А. Потехин<sup>2</sup><sup>1</sup>Бакинский государственный университет

E-mail: arif\_ismiev@mail.ru

<sup>2</sup>Владимирский государственный университет

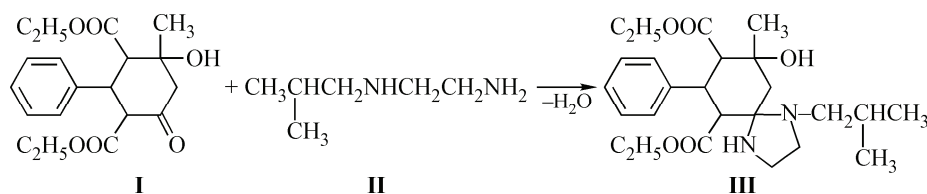
Статья поступила 17 июля 2012 г.

С доработки — 19 апреля 2013 г.

Проведена реакция диэтил-4-гидрокси-4-метил-2-фенил-6-оксоциклогексан-1,3-дикарбоксилата с N-изобутилэтилендиамином и методом РСА определена кристаллическая структура продукта этой реакции — диэтил-1-изобутил-9-гидрокси-9-метил-7-фенил-1,4-дiazоспиро[4,5]декан-6,8-дикарбоксилата.

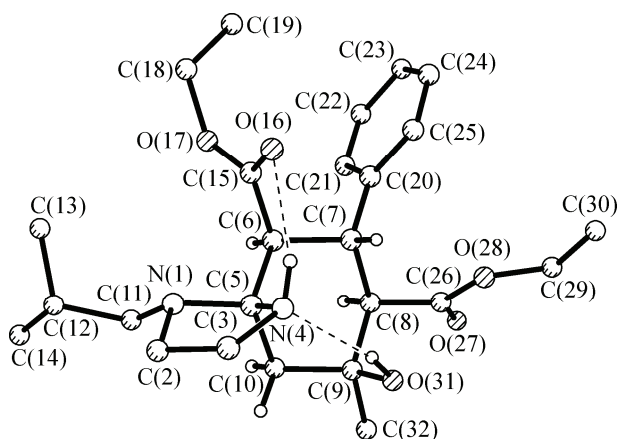
**Ключевые слова:** оксоциклогександикарбоксилаты, N-изобутилэтилендиамин, diaзоспироциклы.

Ранее нами было показано [1], что реакция диэтил-4-гидрокси-4-метил-2-фенил-6-оксоциклогексан-1,3-дикарбоксилата (I) с этилендиамином приводит к образованию диэтил-1-изобутил-9-гидрокси-9-метил-7-фенил-1,4-дiazоспиро[4,5]декан-6,8-дикарбоксилата, который содержит diaзоспироциклический фрагмент. Этот результат мы получили для незамещенных атомов азота, поэтому необходимо было проверить, является ли наличие объемистого заместителя хотя бы у одного из атомов азота серьезным препятствием для образования diaзоспироциклической системы. С целью ответа на этот вопрос мы изучили взаимодействие реагента I с N-изобутилэтилендиамином II. Эксперимент показал, что указанные реагенты, взятые в мольном соотношении 1:1, образуют диэтил-1-изобутил-9-гидрокси-9-метил-7-фенил-1,4-дiazоспиро[4,5]декан-6,8-дикарбоксилат III с выходом 76 %.



Для однозначного доказательства молекулярной структуры синтезированного нами соединения мы воспользовались РСА.

**Экспериментальная часть.** Кристалл для РСА получен двукратной кристаллизацией соединения III из этанола. Рентгеноструктурное исследование соединения III проведено на дифрактометре Bruker SMART APEX II CCD ( $MoK_{\alpha}$ -излучение, графитовый монохроматор,  $\varphi$  и  $\omega$ -сканирование). Измерено 23578 дифракционных отражений,  $\theta_{max} = 26^{\circ}$ . Интенсивности симметрически эквивалентных отражений были усреднены. В результате усреднения получили 4980 независимых дифракционных отражений с  $R(int) = 0,0314$ , которые были использованы для расшифровки и уточнения кристаллической структуры.



Перспективный вид молекулы **III** с нумерацией неводородных атомов.

Внутримолекулярные водородные связи показаны штриховыми линиями

Кристаллы  $C_{25}H_{38}N_2O_5$  **III** ромбические:  $a = 11,1898(6)$ ,  $b = 17,2725(9)$ ,  $c = 13,1003(7)$  Å,  $V = 2532,0(2)$  Å<sup>3</sup>, пр. гр.  $Pna2_1$ ,  $Z = 4$ .

Структура расшифрована прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов по  $F^2$  в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положение атомов H, которые участвуют в образовании внутримолекулярных водородных связей, найдено из

разностного синтеза электронной плотности и уточнялось в изотропном приближении. Координаты остальных атомов H рассчитаны геометрически и уточнялись в модели "наездника". Конечные значения факторов расходимости:  $R_1 = 0,0386$  и  $wR_2 = 0,0906$  (для 4141 дифракционных отражений с  $I > 2\sigma(I)$ ),  $R_1 = 0,0503$  и  $wR_2 = 0,0974$  по всему массиву независимых дифракционных отражений. Все расчеты проведены с помощью комплекса программ SHELXTL [2].

CIF-файл, содержащий полную информацию по исследованной структуре **III**, был депонирован в CCDC под номером 778198 [3], откуда может быть свободно получен по запросу на следующем интернет-сайте: [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

**Результаты и их обсуждение.** Перспективный вид молекулы **III** с нумерацией неводородных атомов представлен на рисунке. Показано положение атомов H насыщенного карбоциклического фрагмента молекулы и атомы H, которые участвуют в образовании внутримолекулярных водородных связей.

Молекула **III** содержит спироциклический фрагмент, состоящий из двух циклов: 5-членного гетероцикла N1—C2—C3—N4—C5 (*A*) и 6-членного карбоцикла C5—C6—C7—C8—C9—C10 (*B*). Гетероцикл *A* имеет твист-форму (*полукресло*): атомы N1 и C5 отклоняются от плоскости C2—C3—N4 в противоположные стороны на 0,335 и 0,307 Å соответственно. Карбоцикл *B* имеет форму *кресла*: атомы C6 и C9 отклоняются от плоскости, проведенной через атомы C5, C7, C8 и C10, в противоположные стороны на 0,698 и 0,688 Å соответственно.

Аналогичный спироциклический фрагмент имеется в молекуле диэтил-9-гидрокси-9-метил-7-фенил-1,4-дiazаспиро[4,5]декан-6,8-дикарбоксилата (**IV**), исследованной нами ранее [1]. Молекула **IV** отличается от молекулы **III** отсутствием объемистого заместителя в положении 1. В то же время в молекуле **IV** атом H уже имеет достаточно короткие внутримолекулярные невалентные контакты типа 1...4 и 1...5. Например, внутримолекулярный невалентный контакт типа 1...4 между атомами H1N и C6 в молекуле **IV** составляет всего лишь 2,56(3) Å. Очевидно, что замена атома H на более объемистый заместитель, например изобутил, могла бы стать лимитирующим фактором для образования спироциклической системы в связи с возникновением существенного стерического отталкивания между заместителями в положениях 1 и 6. Тем не менее оставалась надежда на то, что изменение конформации гетероцикла и/или инверсия атома азота в положении 1 могут способствовать релаксации и открыть путь к образованию в процессе реакции diaзаспироциклической системы даже при наличии объемистого заместителя в положении 1.

По-видимому, наша попытка синтезировать обсуждаемую спироциклическую систему с объемистым заместителем в положении 1 увенчалась успехом именно потому, что в процессе реакции произошла инверсия атома азота. Если в молекуле **IV** атом водорода в положении 1 имел псевдоаксиальную ориентацию (торсионный угол N4—C5—N1—H1N равен 84°), то в молекуле **III** изобутильный заместитель имеет псевдоэкваториальную ориентацию (торсионный угол N4—C5—N1—C11 равен -162,2°). Другими словами, заместитель в положении 1 и неподеленная электронная пара азота поменялись местами.

*Геометрические характеристики внутримолекулярных водородных связей в молекуле III*

Связь D—H...A	$d(D—H)$ , Å	$d(H...A)$ , Å	$d(D...A)$ , Å	Угол D—H—A, град.
O(31)—H(1O)...N(4)	0,91	1,93	2,738(2)	146
N(4)—H(1N)...O(16)	0,91	2,17	2,957(2)	145

Соединения **III** и **IV** кристаллизуются в разных пространственных группах и тем не менее спироциклические фрагменты этих молекул имеют очень близкие геометрические характеристики (валентные связи, валентные и даже торсионные углы). По-видимому, стабилизация формы спироциклического фрагмента этих молекул осуществляется за счет образования двух внутримолекулярных водородных связей O(31)—H(1O)...N(4) и N(4)—H(1N)...O(16) (см. рисунок), их геометрические характеристики представлены в таблице.

Укороченных межмолекулярных контактов в кристаллической структуре **III** нет.

**Выводы.** Установлено, что наличие N-алкильного заместителя в молекуле этилендиамина не является стерическим препятствием (лимитирующим фактором) для протекания реакции аминирования диэтил-4-гидрокси-4-метил-2-фенил-6-оксоциклогексан-1,3-дикарбоксилата с образованием диазаспироциклической системы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Maharramov A.M., Ismiyev A.I., Rashidov B.A. et al. // Acta Crystallogr. – 2011. – **E67**. – P. o291.
2. Sheldrick G.M. SHELXTL v.6.12, Structure Determination Software Suite, Brüker AXS, Madison, Wisconsin, USA, 2001.
3. Cambridge Structural Database. Version 5.26. Universty of Cambridge, UK.