

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова  
Российской Академии Наук (ИОНХ РАН)

На правах рукописи



**НАВАСАРДЯН МГЕР АРМЕНОВИЧ**

**КРИСТАЛЛОХИМИЯ НОВЫХ ПЕРОКСОСОЛЬВАТОВ И  
ГИДРАЗИНОСОЛЬВАТОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

02.00.04 – физическая химия

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

кандидат химических наук

Чураков А.В.

Москва – 2021

# СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	3
1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	8
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....	52
2.1. Исходные соединения .....	52
2.2. Инструментальные методы анализа .....	54
2.3. Получение монокристаллов пероксосолеватов органических соединений .....	55
2.4. Получение монокристаллов гидразиносольватов органических соединений .....	69
3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ .....	76
3.1. Структурные исследования пероксосолеватов непротеиногенных аминокислот.....	76
3.1.1. Кристаллическая структура пероксосолевата саркозина $C_3H_7NO_2 \cdot H_2O_2$ .....	76
3.1.2. Кристаллическая структура пероксосолевата фенилсерина $C_9H_{11}NO_3 \cdot H_2O_2$ .....	79
3.1.3. Кристаллическая структура пероксосолевата DL-пиперидиний-2-карбоксилата $C_6H_{11}NO_2 \cdot 2H_2O_2$ .....	83
3.2. Кристаллические структуры пероксосолеватов циклических дипептидов.....	91
3.2.1. Пероксосолеват циклического дисаркозина $C_6H_{10}N_2O_2 \cdot H_2O_2$ .....	92
3.2.2. Пероксосолеват циклического диаланина $C_6H_{10}N_2O_2 \cdot 2H_2O_2$ .....	94
3.2.3. Пероксосолеват циклического диглицина $C_4H_6N_2O_2 \cdot 2H_2O_2$ .....	97
3.2.4. Частично гидратированный пероксосолеват циклического диглицина $C_4H_6N_2O_2 \cdot 1.786H_2O_2 \cdot 0.214H_2O$ .....	99
3.3. Структурные исследования пероксосолеватов, содержащих 0D кластеры из молекул пероксида водорода.....	100
3.4. Кристаллическая структура пероксосолевата 2,3,5,6-тетракис(пиридин-2-ил)пиразина $C_{24}H_{16}N_6 \cdot 4.75H_2O_2$ .....	112
3.5. Стабилизация пероксида водорода водородными связями в кристаллической структуре пероксосолевата 2-аминобензимидазола $2C_7H_7N_3 \cdot H_2O_2$ .....	117
3.6. Кристаллическая структура пероксосолевата сульфата гуанидиния $2(CH_6N_3)^+SO_4^{2-} \cdot H_2O_2$ .....	122
3.7. Изоморфное замещение гидразина водой в кристаллических структурах гидразиносольватов .....	125
3.7.1. Кристаллическая структура гидразиносольвата 18-краун-6 эфира $C_{12}H_{24}O_6 \cdot 2N_2H_4$ ..	125
3.7.2. Кристаллические структуры гидразиносольватов ацетата тетрабутиламмония и его гидрата .....	130
ВЫВОДЫ.....	136
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	138
БЛАГОДАРНОСТИ.....	151

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Пероксид водорода, являясь ближайшим гомологом воды, представляет собой одну из наиболее значимых биологически активных молекул благодаря комбинации ряда уникальных химических свойств – как окислительно-восстановительных, так и кислотно-основных. Благодаря малым размерам и исключительным способностям образовывать водородные связи она легко может проникать в практически любые живые структуры. Это приводит к тому, что она несет сигнальные функции в клетках и ответственна за ряд важнейших биохимических процессов, таких как, например, окислительный стресс, утилизацию низших спиртов каталазой, клеточный апоптоз, активацию широкого ряда сенсорных белков, окисление липидов и т.д. Было показано, что транспорт пероксида водорода в мембранах, как и транспорт ее ближайшего родственника – воды, происходит благодаря взаимосогласованному разрыву и образованию водородных связей с клеточными белками специальных каналов (аквапоринов) [1]. Однако исследование этих процессов весьма затруднено из-за чрезвычайной сложности и подвижности подобных молекулярных систем. И вот тут следует отметить, что пероксосолюваты (твердые аддукты пероксида водорода), не содержащие связей металл-пероксид могут стать простейшими модельными веществами для таких процессов, поскольку именно водородные связи пероксида с органическими коформерами полностью определяют их образование и стабильность [2]. С другой стороны, кристалличность пероксосолюватов дает нам возможность использовать мощные и однозначные рентгенодифракционные методы для исследования природы водородных связей и топологических свойств кооперативных сетей водородно-связанных молекул пероксида в этих соединениях. В связи с вышесказанным, особый интерес в настоящее время представляют пероксосолюваты природных и фармакологически активных соединений. Помимо этого, особый интерес представляет сравнение кристаллических структур пероксосолюватов и

гидразиносольватом, поскольку гидразин является молекулой, полностью изоэлектронной пероксиду водорода.

**Цель диссертационной работы** заключалась в установлении с помощью рентгенодифракционных методов кристаллических структур новых пероксосольватов и гидразиносольватов органических соединений с последующим анализом получаемых кристаллических упаковок, водородно-связанных сеток и их топологии с привлечением информации из структурных баз данных.

В качестве **объектов исследования** были выбраны пероксосольваты и гидразиносольваты органических соединений, способных образовывать значительное число водородных связей в кристаллах. Основное внимание уделялось природным и фармакологически активным органическим коформерам.

В соответствии с поставленными целями работы были сформулированы следующие **задачи**:

1. Исследование ранее неизвестных кристаллических структур пероксосольватов непротеиногенных аминокислот и их сравнение с ранее известными структурами пероксосольватов протеинообразующих аминокислот.

2. Установление кристаллических структур пероксосольватов дипептидов и сравнительный анализ их кристаллических упаковок с пероксосольватами исходных аминокислот.

3. Исследование структур новых пероксосольватов, содержащих кластеры из молекул пероксида водорода. Установление требований, предъявляемых к органическим коформерам для получения сокристаллов с крупными водородно-связанными ассоциатами, состоящими из молекул пероксида водорода.

4. Установление кристаллических структур пероксосольватов органических соединений, не содержащих активных атомов водорода, то есть способных выступать исключительно в роли акцепторов водородной связи. В

первую очередь рассматривались электронодефицитные полипиридиновые соединения.

5. Кристаллизация и исследование кристаллических структур гидразиносольватов органических соединений разных классов. Определение основных особенностей их кристаллических упаковок в сравнении с соответствующими пероксосольватами.

#### **Научная новизна работы**

1. Впервые структурно охарактеризованы пероксосольваты непротеиногенных аминокислот.

2. Впервые установлены кристаллические структуры дипептидов природных аминокислот.

3. Впервые обнаружены кластеры молекул пероксида водорода в кристаллах ряда фармакологически активных органических соединений

4. Впервые сформулированы требования к органическим коформерам, позволяющие получать пероксосольваты, содержащие бесконечные водородно-связанные цепочки из молекул пероксида водорода.

5. Впервые обнаружены изоморфизм гидразиносольватов и кристаллогидратов и изоморфное замещение гидразина водой в структурах органических сокристаллов.

**Практическая значимость работы.** Результаты, полученные в ходе выполнения данной работы, могут быть использованы для получения новых пероксосольватов и гидразиносольватов природных и фармакологически активных соединений, перспективных с точки зрения создания новых лекарственных форм.

Кристаллохимические данные могут быть использованы как стартовые для компьютерного моделирования процессов транспорта малых молекул в клеточных мембранах.

#### **На защиту выносятся:**

1. Результаты рентгеноструктурных исследований пероксосольватов непротеиногенных аминокислот и сравнение их кристаллических упаковок с

ранее известными структурами пероксосолевых протеинообразующих аминокислот.

2. Сравнительный анализ упаковочных мотивов в новых структурах пероксосолевых дипептидов и пероксосолевых исходных аминокислот.

3. Кристаллические структуры пероксосолевых, содержащих кластерные агрегаты из молекул пероксида водорода, и их особенности в сравнении с кластерными кристаллогидратами.

4. Результаты структурных исследований пероксосолевых органических соединений, не содержащих активных атомов водорода, в первую очередь электронодефицитных полипиридиновых соединений.

5. Методы кристаллизации и структурные характеристики по данным рентгенодифракционных исследований для гидразиносолевых органических соединений различных классов.

**Достоверность полученных результатов** подтверждается применением комплекса современных инструментальных методов (рентгеноструктурный анализ, рентгенофазовый анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, термогравиметрический анализ, элементный анализ, масс-спектрометрический анализ, ИК-Фурье спектроскопия). Все полученные в данной работе результаты рентгеноструктурного анализа были депонированы в КБСД [3]. При этом они успешно прошли стандартную проверку в установленном Международным Союзом Кристаллографов порядке программным комплексом CheckCif (<https://checkcif.iucr.org/>).

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационного исследования представлены на всероссийских (в том числе с международным участием) конференциях: VII – IX Всероссийских конференциях молодых ученых по общей и неорганической химии ИОНХ РАН (РФ, Москва, 2017 – 2019 гг.), VIII и IX Национальной кристаллохимической конференциях (РФ, Суздаль, 2016 и 2018 гг.), Первом Российском кристаллографическом конгрессе (РФ, Москва, 2016 г.).

**Гранты.** Диссертационная работа выполнена в рамках следующих проектов: гранты РФФИ № 17-03-00762 и № 20-03-00449.

**Публикации.** Основное содержание диссертационной работы опубликовано в 8 статьях в научных изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, изданиях из перечня, рекомендованных Минобрнауки РФ, и в 6 тезисах докладов научных конференций различного уровня.

**Личный вклад соискателя** состоит в выполнении рентгеноструктурных исследований с полным установлением кристаллического строения новых пероксосолеватов органических соединений, анализом кристаллических упаковок и сеток водородных связей в данных кристаллах. Помимо этого, соискателем получены новые гидразиносольваты и определены их кристаллические структуры, а также сформулированы требования к строению органических коформеров, определяющие возможности для стабилизации подобных кристаллов. Выполнен первый масштабный обзор литературы по структурам гидразиносольватов.

**Структура и объем диссертации.** Представленная диссертационная работа изложена на 151 странице машинописного текста, включает 7 таблиц, 85 рисунков и 2 схемы. Состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 123 источника.

## 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Пероксосольваты (пероксогидраты, пергидраты) и гидразиносольваты – твердые соединения, содержащие кристаллизационные пероксид водорода или гидразин таким же образом, как кристаллогидраты включают сольватную воду. Водородные связи являются доминирующими структурообразующими факторами для пероксосольватов и гидразиносольватов; без них существование данных соединений невозможно. Прочность и количество водородных связей определяют стабильность пероксосольватов и гидразиносольватов [2]. В свою очередь, количество Н-связей определяется топологией водородно-связанных сеток в кристаллической упаковке этих соединений [4].

Данная работа посвящена исследованию пероксосольватов и гидразиносольватов, в которых молекулы  $H_2O_2$  ( $N_2H_4$ ) не взаимодействуют напрямую с атомами металлов. Совсем недавно появилось несколько подробных обзоров, посвященных кристаллохимии органических пероксосольватов [2,4]. Поэтому мы решили вообще не затрагивать здесь строение пероксосольватов и сосредоточиться исключительно на литературных данных по получению и структуре гидразиносольватов. Данный выбор дополнительно обусловлен тем, что к настоящему времени вообще нет обзорной литературы по гидразиносольватам. При этом основное внимание будет уделено кристаллическому строению гидразиносольватов, поскольку именно топология и прочность сеток водородных связей в этих соединениях определяют их стабильность и даже возможность их существования.

Перед тем, как перейти к структурным данным по гидразиносольватам, упомянем основные особенности структур пероксосольватов по данным обзоров [2,4], необходимых для дальнейшего сравнения этих классов соединений:

1. Молекулы пероксида водорода образуют до 6 водородных связей за счет своих двух атомов водорода и четырех неподеленных электронных пар атомов кислорода.

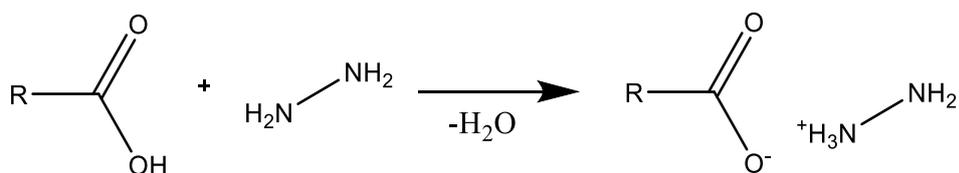
2. Молекулы пероксида водорода всегда образуют как минимум две донорных водородных связи HOON...A. Таким образом, молекулы H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> могут образовывать от 2-х до 6-ти водородных связей.

3. В кристаллах молекулы H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> как правило располагаются в общих положениях, но могут также находиться на кристаллографических центрах инверсии или осях 2-го порядка, проходящих через центр связи O-O.

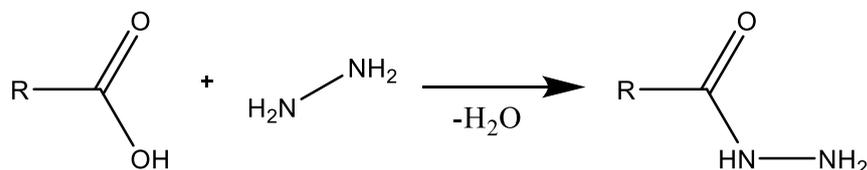
4. Наиболее прочные пероксосольваты (5-6 водородных связей на одну молекулу H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) образуют малые плоские органические коформеры с примерным соотношением Н-донорных/акцепторных центров 2:1.

Важнейшим при рассмотрении химии гидразиносольватов является вопрос о том, какие органические соединения можно использовать для их получения. Проблема заключается в очень высокой реакционной способности гидразина вследствие его а) высокой основности и сильной нуклеофильности; б) мощных восстановительных свойств. Так, к примеру, гидразиносольваты не могут быть получены из таких распространенных классов органических соединений, как

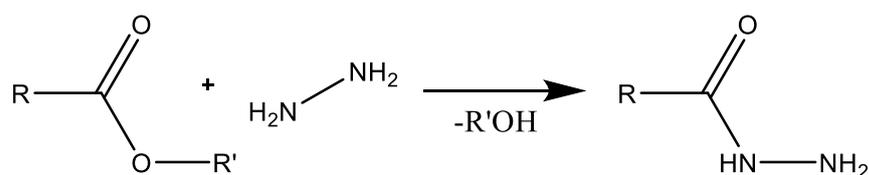
1. соединения кислой природы (карбоновые кислоты, аммонийные соли и т.д.), протонирующие гидразин:



2. альдегиды и кетоны, поскольку они моментально реагируют с N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> с образованием гидразонов:



3. сложные эфиры и амиды кислот, образующие с гидразином производные:



4. соединений, проявляющих сильные окислительные свойства (полонитросоединения, перхлораты), которые могут взаимодействовать с  $\text{N}_2\text{H}_4$  со взрывом.

Таким образом, круг молекул-коформеров при попытках кристаллизации гидразиносольватов является весьма ограниченным [5].

По данным КБСД <sup>1</sup>(версия 5.42, ноябрь 2020, [3]) известно всего 36 структур гидразиносольватов, три из которых являются полиморфными модификациями других структур, а ещё три получены и структурно охарактеризованы в рамках настоящей работы [6].

В далёком 1951 году вышла статья, где была описана кристаллическая структура гидразина  $\text{N}_2\text{H}_4$  (**I**) [7]. Спустя чуть более десяти лет за ней последовали две статьи с первым примером сокристалла с участием гидразина – его моногидрат – или же гидразиносольват воды  $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{N}_2\text{H}_4$  (**II**) [8,9].

Несмотря на то, что статьи со структурой **II** появились еще в 1962-1964 годах, кристаллохимия «настоящих» гидразиносольватов берет свое начало лишь с 1967 года, когда впервые были опубликованы структуры состава  $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{N}_2\text{H}_4$  (HYDETH, [10]) и  $4\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{N}_2\text{H}_4$  (HYDTML, [11]). Годом позднее вышла ещё одна статья с двумя полиморфами структуры гидразиносольвата бисметанола  $2\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{N}_2\text{H}_4$  (BMLHYD высокотемпературный полиморф, BMLHYD01 низкотемпературный полиморф) [12]. Этот период условно можно назвать первым этапом становления кристаллохимии гидразиносольватов.

Вторым шагом в развитии кристаллохимии гидразиносольватов было исследование структур  $\text{Nd}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (QQQGZG, 1973),  $\text{V}(\text{C}_2\text{H}_4)_4^- \cdot \text{N}_2\text{H}_5^+ \cdot \text{N}_2\text{H}_4$  (TEYNBH, 1978),  $\text{V}_{10}\text{H}_{12}(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$  (GAWTON, 1981).

<sup>1</sup> Кембриджская база структурных данных

Третий этап начинается с 1994 года и продолжается по сей день. За четверть века было исследовано еще 26 структур, что составляет около 80% от общего числа всех гидразиносольватов, рис. 1).

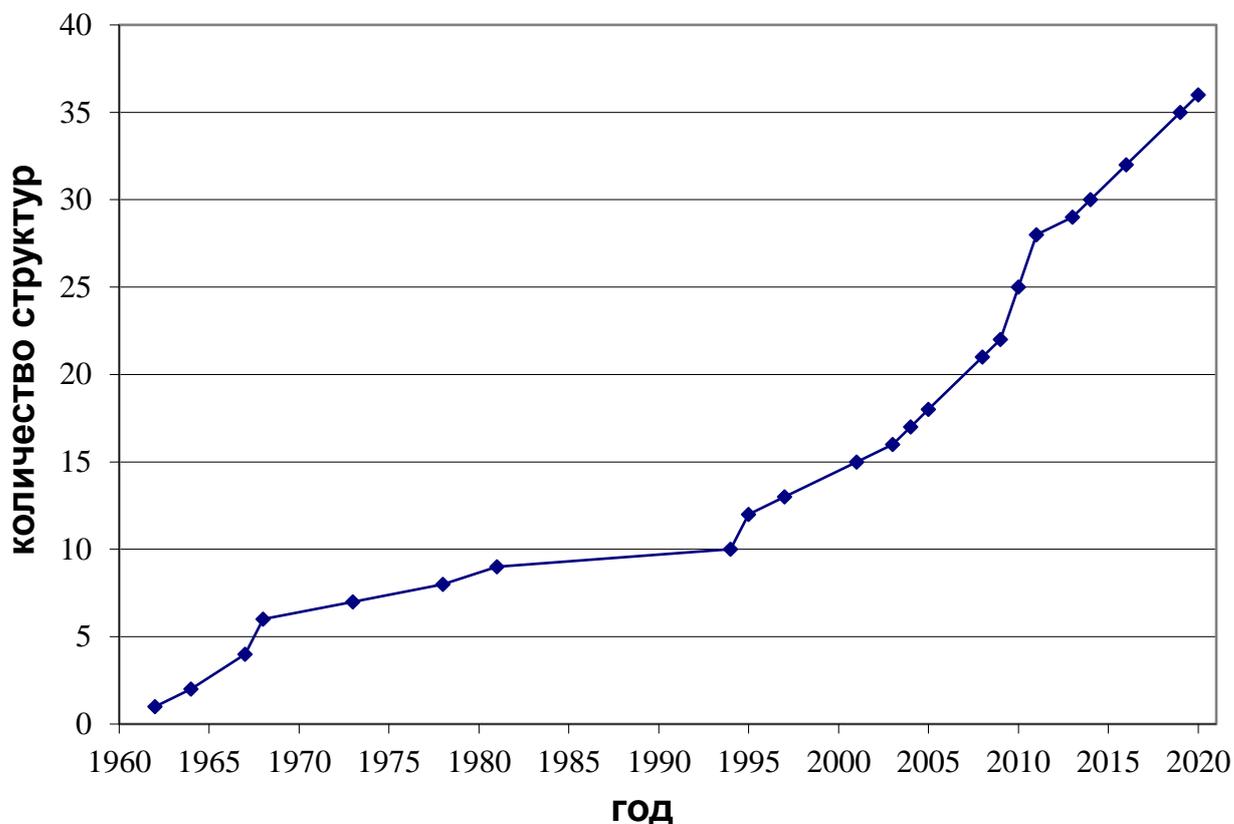


Рис. 1. Динамика количества опубликованных структур гидразиносольватов.

### Кристаллическая структура гидразина $N_2H_4$ (I)

Температура плавления чистого гидразина составляет  $1.4\text{ }^{\circ}\text{C}$  [7]. Чистый образец перегоняли под вакуумом в тонкую капиллярную трубку из стекла размером менее 1 мм в диаметре. После охлаждения гидразина жидким азотом трубку запаяли и установили непосредственно на головку гониометра. Внутри капилляра кристалл рос по направлению оси  $b$  вдоль оси капилляра. Смонтированный на гониометр капилляр охлаждали потоком холодного воздуха. Большая часть эксперимента проводилась при  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ , однако при длительных съемках кристалл разлагался, вероятно, в результате микровзрывов внутри капилляра. При понижении температуры до  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  скорость разложения оказалось достаточно низкой для того, чтобы выдерживать продолжительную экспозицию вплоть до двенадцати часов [7].

Элементарная ячейка содержит две молекулы гидразина, причем связь N-N лежит на зеркальной плоскости. Сингония моноклинная, пространственная группа  $P2_1/m$ , параметры ячейки:  $a = 3.56(1)$ ,  $b = 5.78(1)$ ,  $c = 4.53(1)$  Å,  $\beta = 109.5^\circ$ . Согласно рентгеноструктурному исследованию, длина связи N-N составляет 1.46 Å [7]. По данным электронографического анализа гидразина в газовой фазе  $d(N-N) = 1.47$  Å, что довольно неплохо коррелирует с результатами РСА [13]. Данное значение ( $d(N-N) = 1.45$  Å) также было подтверждено на примере диметилгидразина [14].

Определить положение атомов водорода в структуре гидразина **I**, к сожалению, авторам не удалось. Однако удалось вычислить значения ближайших несвязанных расстояний между атомами азота: 3.19, 3.25 и 3.30 Å. Эти значения хорошо коррелировали с аналогичными в других соединениях: 3.09 и 3.28 Å в 4-амино-2,6-дихлоропиримидине, 2.96 и 3.07 Å в 5-бromo-4,6-диаминопиримидине, 3.21 и 3.37 Å в 2-амино-4,6-дихлоропиримидине [15,16]. В гидроклориде аденина 3.18 и 2.99 Å [17], в аммиаке 3.38 Å [18] и в азиде аммония  $NH_4N_3$  2.98 Å [19].

### **Кристаллическая структура гидразиносольвата воды $H_2O \cdot N_2H_4$ (IIa, IIб)**

В 1962 году группе ученых из США [8] методом рентгеноструктурного анализа ( $T = -60$  °C) удалось расшифровать и уточнить структуру гидразиносольвата воды (**IIa**). Авторы в своей работе указали температуру плавления, полученную Семишиным в 1938 году ( $T_{пл.} = -46.8^\circ C$ ) [20].

Соединение **IIa** относится к структурному типу NaCl с неупорядоченными молекулами  $H_2O$  и  $N_2H_4$ , замещающими ионы  $Na^+$  и  $Cl^-$ , соответственно. Решетка гранецентрированная кубическая,  $a = 6.76(2)$  Å. Рентгенофазовый анализ при  $T = -80$  °C показал превращение вещества в фазу с более низкой симметрией.

К сожалению, в банках данных и в оригинальной статье отсутствуют координаты атомов водорода, а также длины связей N-N, N-H и значения углов N-N-H. Однако авторы другой статьи [9] ссылаются на эту [8] работу и приводят значение длины связи N-N для структуры **IIa** (1.45(8) Å).

Последующий эксперимент, проведенный при более низкой температуре ( $T = -165^{\circ}\text{C}$ ) того же гидразиносольвата воды, позволил установить существование другого полиморфа **Пб** [9]. Приведенная в этой работе температура плавления гидразиносольвата ( $T_{\text{пл}} = -52^{\circ}\text{C}$ ) хорошо коррелирует с величинами, полученными для того же соединения ранее ( $T_{\text{пл}} = -51.7$  и  $51.5^{\circ}\text{C}$ ) [21,22].

Для второго, низкотемпературного полиморфа (**Пб**) сингония тригональная, пространственная группа  $P3_121$ . Параметры ячейки  $a = 4.873(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.94(1) \text{ \AA}$ . Кристаллы гидрата гидразина получали из раствора гидразина в воде в стеклянном капилляре. Кристаллы росли очень медленно при температуре чуть ниже точки плавления, затем их постепенно охлаждали до  $-100^{\circ}\text{C}$  непосредственно перед рентгеноструктурным исследованием. Кристаллы хорошего качества охлаждали до  $-165^{\circ}\text{C}$ .

Молекула гидразина находится на оси второго порядка, длина связи N-N в гидразине в структуре **Пб** составляет  $1.45(1) \text{ \AA}$ , что хорошо коррелирует с ранее известными величинами  $1.46(1) \text{ \AA}$  [7] и  $1.45(8) \text{ \AA}$  [8].

В кристалле каждая из молекул воды образует шесть водородных связей с молекулами гидразина, которые, в свою очередь, тоже образуют шесть водородных связей с молекулами воды. Такое водородное связывание приводит к образованию трехмерной сетки водородных связей.

Положения атомов водорода были вычислены исходя из общепринятых представлений о том, что (1) углы H-O-H и H-N-H составляют около  $109^{\circ}$ , (2) атом водорода расположен близко к оси связи, (3) только один атом водорода присутствует в каждой связи и (4) электронная пара доступна на приемлемом близком к каждой водородной связи расстоянии.

В **Па** наблюдаются расстояния N...O двух видов: два коротких  $\sim 2.79 \text{ \AA}$  и четыре более длинных  $3.11, 3.11, 3.15$  и  $3.15 \text{ \AA}$ , соответственно. Два атома водорода в молекуле воды образуют короткие водородные связи ( $2.79 \text{ \AA}$ ), каждая из которых включает электронную пару одного атома азота из разных молекул гидразина. Это расстояние O-H...N соответствовало среднему значению  $\sim 2.80 \text{ \AA}$ ,

полученному для этого типа связи из длин связей в некоторых различных соединениях [23]. Каждая молекула воды выступает в роли акцептора, то есть принимает две слабые водородные связи от атомов азота разных молекул гидразина (3.11 и 3.15 Å). Для ряда различных аминных соединений среднее значение расстояния N<sub>H</sub>...O составляет 3.04 Å [23].

### Кристаллическая структура гидразиносольвата этанола (HYDETH, III)

Сингония орторомбическая, пространственная группа *Pbcn*. Параметры ячейки  $a = 18.470(1)$  Å,  $b = 4.889(3)$  Å,  $c = 8.7553(5)$  Å. Рентгеноструктурный анализ проводили при  $T = -188$  °C. Монокристалл вырастили в капилляре диаметром 0.3 мм в низкотемпературной камере, капилляр запаяли. [24] Соединение III плавится при  $-31.2$  °C [10,25]. Также авторами сообщается, что в температурном диапазоне от  $-50$  до  $-188$ °C фазовых превращений не наблюдается.

Длина связи N-N в молекуле азота составляет  $1.460(4)$  Å. Атомы азота в гидразине связаны друг с другом осью второго порядка, параллельной кристаллографической оси *b*. Положения атомов водорода были получены из разностных карт Фурье, длины связей N-H равны 1.00 и 1.05 Å, углы N-N-H  $105.3$  и  $107.3$ °. Двугранный угол между плоскостями N-N-H составляет  $92$ °.

В структуре III молекулы гидразина и этанола посредством водородных связей образуют бесконечные слои параллельно плоскости *yz*. Каждый атом азота и кислорода вовлечены в три водородные связи, причем атом азота является акцептором в одной и донором в двух водородных связях, в то время как кислород, наоборот, образует две донорные и одну акцепторную водородные связи (рис. 2)<sup>2</sup>. Водородно-связанные слои удерживаются только благодаря Ван-дер-Ваальсовым взаимодействиям. Расстояния между атомами азота и кислорода в водородных связях, где азот выступает в качестве донора водорода, составляют

---

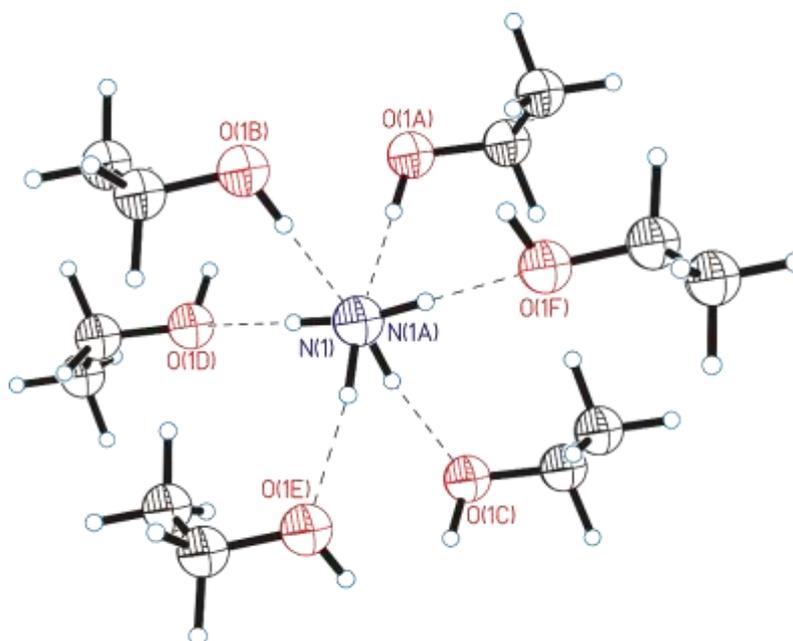
<sup>2</sup> Здесь и далее под терминами «донорная водородная связь» и «акцепторная водородная связь» подразумеваются водородные связи, в которых молекула гидразина (или пероксида водорода) выступают в роли донора водорода и акцептора водорода, соответственно.

3.041(3) и 3.060(3) Å. В акцепторной водородной связи расстояние  $O_H \dots N$  равно 2.730(3) Å.

Длины водородных связей  $N_H \dots O$  (3.041 и 3.060 Å) можно сравнить с соответствующими значениями в структуре  $N_2H_4 \cdot H_2O$  (**IIб**, 3.113 и 3.149 Å, [9]). Однако в предыдущем случае каждая неподеленная электронная пара молекулы воды принимает два водородных атома, что может привести к удлинению связей  $N-H \dots O$ . В  $N_2H_4 \cdot H_2O$  четыре неподеленные электронные пары окружены шестью водородными атомами, доступными для водородного связывания в одной формульной единице.

Связь  $O_H \dots N$  (2.730 Å) в  $N_2H_4 \cdot 2C_2H_5OH$  (**III**) короче, чем соответствующая связь в  $N_2H_4 \cdot H_2O$  (**IIб**, 2.790 Å). При сравнении этих двух связей наблюдаются следующие различия: 1) замещение атома водорода воды этильной группой дает  $C_2H_5OH$ ; 2) разница в координационном числе кислорода. Поскольку электроотрицательности водорода и этила являются сопоставимыми, укорочение связи  $N_H \dots O$  может вызвано уменьшением координационного числа кислорода; КЧ=6 в  $N_2H_4 \cdot H_2O$  по сравнению с КЧ=4 в  $N_2H_4 \cdot 2C_2H_5OH$ . Укорочение связей  $N_H \dots X$  с уменьшением координационного числа  $X$  в аммониевых и алкиламмониевых галогенидах наблюдалось Линдгреном и Оловсоном [26].

Углы между атомами кислорода и азота отклоняются менее чем на  $7^\circ$  от тетраэдрических углов, кроме случаев, когда расстояние  $N \dots O$  составляет 3.060 Å. Угол  $O-H \dots N$  составил  $177^\circ$ , углы  $N-H \dots O$   $160^\circ$  и  $157^\circ$ .



**Рис. 2.** Система водородных связей, образуемых гидразином в структуре **III**.

### Кристаллические структуры гидразиносольватов метанола

Гидразиносольваты метанола состава  $N_2H_4 \cdot 4CH_3OH$  и  $N_2H_4 \cdot 2CH_3OH$  плавятся конгруэнтно при  $-69.5$  и  $-57.8$  °С, соответственно [25]. Сольват метанола  $N_2H_4 \cdot CH_3OH$  плавится инконгруэнтно при  $-47.3$  °С, однако его монокристалл вырастить не удалось.

#### *Гидразиносольват тетраметанола $N_2H_4 \cdot 4CH_3OH$ (HYDTML, IV)*

Кристаллы **IV** вырастили в капилляре диаметром 0.3 мм в камере Вайсенберга, оборудованной низкотемпературной приставкой. Все работы по очистке веществ осуществляли в сухом боксе в атмосфере сухого азота. Наблюдаемая авторами температура плавления кристалла составила  $-70$ °С, что согласуется с предыдущим значением. Рентгеноструктурный анализ проводили при  $-188$  °С. Сингония тетрагональная, пространственная группа  $P4_2$ , параметры ячейки  $a = 10.418(1)$  Å,  $c = 4.779(7)$  Å.

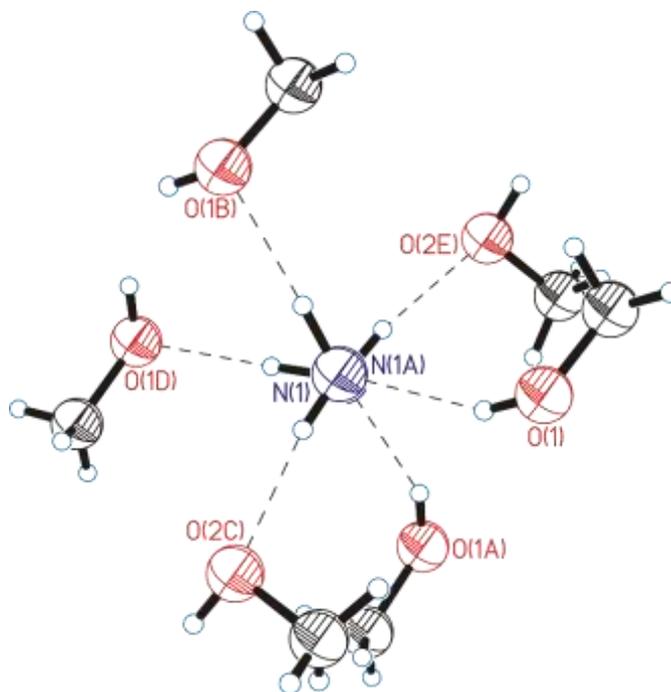
Длина связи N-N составляет  $1.468(6)$  Å. Положения атомов водорода, как и в структуре **III**, были получены из разностных карт Фурье. Длины связей N-H в молекуле гидразина равны  $0.87$  и  $1.00$  Å. Углы N-N-H принимают почти одинаковые значения  $106.6$  и  $106.7$ °. Атомы азота в молекуле гидразина связаны друг с другом осью второго порядка, проходящей через центр связи N-N,

аналогично структурам гидрата гидразина (**IIб**) и гидразиносольвата бисэтанола (**III**). Двугранный угол между плоскостями N-N-H меньше аналогичного значения в **III** и составляет  $67^\circ$ .

Структура **IV** содержит трехмерную сетку, образованную между молекулами метанола и гидразина посредством водородных связей. На две кристаллографически независимые молекулы метанола приходится половина молекулы гидразина, или на четыре молекулы метанола приходится одна молекула гидразина.

Так, каждый из атомов азота образует три водородные связи с метанолом (рис. 3), в двух из которых выступает в качестве донора водорода ( $d(N_{H...O}) = 2.959(4)$  и  $3.025(6)$  Å). Длина водородной связи, в которой гидразин является акцептором водорода, составляет  $2.682(6)$  Å, что короче аналогичных значений, полученных для структур **IIб** и **III**.

Углы на атомах водорода в донорных водородных связях почти линейные ( $d(N-H...O) = 176.8$  и  $169.0$ ), в то время как связь O-H...N сильно изогнута ( $149.0^\circ$ ).



**Рис. 3.** Система водородных связей, образуемых гидразином в структуре **IV**.

### Гидразиносолеват бисметанола $N_2H_4 \cdot 2CH_3OH$ (Va, Vб)

Как и в предыдущем случае, монокристаллы получали в стеклянном капилляре диаметром 0.3 мм в камере Вайсенберга.

Рентгеноструктурный анализ проводили при -90 и -188 °С. Так, при -110°С наблюдался фазовый перевод, который приводил к понижению симметрии.

Для структуры низкотемпературного полиморфа (**BMLHYD01, Va**) известны лишь некоторые кристаллографические данные: сингония ромбическая, пространственная группа  $P2_12_12_1$ , параметры ячейки  $a = 17.165(14)$ ,  $b = 4.087(9)$ ,  $c = 8.259(1)$  Å. Координаты атомов, межатомные расстояния и углы вычислить не удалось. Плохое качество уточнения структуры авторы связывают с двойникованием исследуемого кристалла.

Для высокотемпературного полиморфа (**BMLHYD, Vб**) сингония орторомбическая, пространственная группа  $Pm\bar{c}n$ , параметры ячейки  $a = 17.636(2)$ ,  $b = 4.153(10)$ ,  $c = 8.316(1)$  Å.

Молекула гидразина занимает общее положение. Длина связи N-N в молекуле гидразина составляет 1.446(5) Å, что хорошо коррелирует с аналогичным значением в структуре  $H_2O \cdot N_2H_4$  (**IIб**), но чуть короче соответствующего значения в структуре  $N_2H_4 \cdot 2C_2H_5OH$  (**III**) [9,10].

Каждый из атомов азота молекулы гидразина имеет в своем окружении по три атома кислорода, причем для одного азота расстояния N...O составляют 2.747(4), 2.931(5) и 3.104(6) Å, для другого атома азота 2.724(5), 3.064(6) и 3.104(5) Å. Так, у каждого атома кислорода есть шесть соседних атомов азота.

Два коротких взаимодействия соответствуют водородной связи типа  $O_H \dots N$ , одна длинная водородная связь соответствует типу  $N_H \dots O$ .

Молекулы гидразина и метанола посредством водородных связей образуют перпендикулярные оси  $a$  бесконечные слои, удерживающиеся вместе только благодаря Ван-дер-Ваальсовым взаимодействиям. Молекула гидразина разупорядочена по двум позициям [12].

## Гидрат гидразиносолявата оксалата неодима (QQQGZG, VI)

Сингония моноклинная, пространственная группа  $P2_1/c$ , параметры ячейки  $a = 11.58(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 10.05(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.58(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 119.1^\circ$ . Рентгеноструктурный анализ проводили при комнатной температуре.

Никаких сведений о длинах связей и углах (как внутримолекулярных в гидразине, так и межмолекулярных в кристалле) не сообщается, однако известно, что авторы также исследовали гидраты гидразиносоляватов лантанидов состава  $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{N}_2\text{H}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где Ln – La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, а  $n = 1-2$ . Авторами установлена изоструктурность и совпадение пространственных групп для всех изученных образцов. [27]

## Кристаллическая структура гидразиносолявата тетраэтинилбората гидразиния (TEYNBH, VII)

Температура плавления  $130.0(2)^\circ\text{C}$ . Сингония моноклинная, пространственная группа  $P2_1/b$ , параметры ячейки  $a = 9.862 \text{ \AA}$ ,  $b = 11.758 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.653 \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 106.95^\circ$ . Рентгеноструктурный анализ проводили при комнатной температуре.

Независимая область элементарной ячейки состоит из аниона  $\text{B}(\text{C}\equiv\text{CH})_4^-$ , катиона гидразиния и молекулы гидразина, причем соотношение компонентов составляет 1:1:1. Молекула гидразина занимает общее положение.

Длина связи N-N в молекуле гидразина составляет  $1.418 \text{ \AA}$ , длины связей N-H колеблются в пределах  $0.74-0.95 \text{ \AA}$ .

Каждый атом азота молекулы  $\text{N}_2\text{H}_4$  образует водородную связь с катионом  $\text{N}_2\text{H}_5^+$ , а каждый катион, в свою очередь, образует водородные связи с двумя молекулами  $\text{N}_2\text{H}_4$ , связанными центром симметрии  $1/2, 1/2, 1/2$ . Два катиона гидразиния  $\text{N}_2\text{H}_5^+$  и две молекулы гидразина  $\text{N}_2\text{H}_4$  посредством водородных связей объединяются в ассоциаты со следующими параметрами:  $d(\text{N}\dots\text{H}) = 1.94$  и  $1.99 \text{ \AA}$ , угол  $\text{NHN} = 170^\circ$ , угол  $\text{NHN} = 172^\circ$ . Расположение атомов водорода гидразиния таково, что они обеспечивают координацию атомов азота гидразина

до тетраэдра, при этом соответствующие углы NNH составляют 119° и 116°, а углы HNH 113°, 109°, 108° и 110°.

Анион  $\text{B}(\text{C}\equiv\text{CH})_4^-$  имеет почти правильную тетраэдрическую конфигурацию; среднее значение валентного угла CBC совпадает с идеальным тетраэдрическим значением (109.5°).

Следует отметить, что гидразин является только акцептором водорода в обеих водородных связях. [28]

### Гидразиносольват 1,7-диамминдекаборана (GAWTON, VIII)

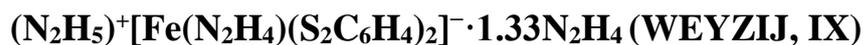
Сингония моноклинная, пространственная группа B112/b, параметры ячейки  $a = 11.596(7) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.772(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.135(5) \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 81.51(2)^\circ$ . Рентгеноструктурный анализ проводили при комнатной температуре.

Молекула гидразина лежит на оси второго порядка. Длина связи N-N в молекуле гидразина составляет 1.431 Å, N-H 0.80 и 0.89 Å, углы NNH 105.4 и 105.6°.

В структуре каждый из атомов азота молекулы гидразина принимают по одной водородной связи так, что длина связи N...H составляет 2.037 Å, а угол N-H...N почти линейный, 175.8°. Молекула гидразина находится в *gouh*-конформации. Расстояние между атомами азотов диамминдекаборана и молекулой гидразина составляет 2.93 Å, в образовании данной водородной связи донором водорода является аммонийная группа. Угол при атоме водорода составляет 150°. Посредством водородных связей молекулы  $\text{B}_{10}\text{H}_{12}(\text{NH}_3)_2$  и  $\text{N}_2\text{H}_4$  образуют зигзагообразную цепочку вдоль оси *a*.

Как указывают авторы, соединение  $\text{B}_{10}\text{H}_{12}(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$  (VIII) начинает разлагаться при 67°C, а при дальнейшем нагревании до 177°C наблюдается полная аморфизация вследствие термической деструкции. Так, десольватация приводит к полной потере гидразина (уменьшение молекулярного веса на 17%, объема ячейки на 15%), а последующая кристаллизация дает монокристаллы состава  $\text{B}_{10}\text{H}_{12}(\text{NH}_3)_2$  [29].

## Кристаллическая структура

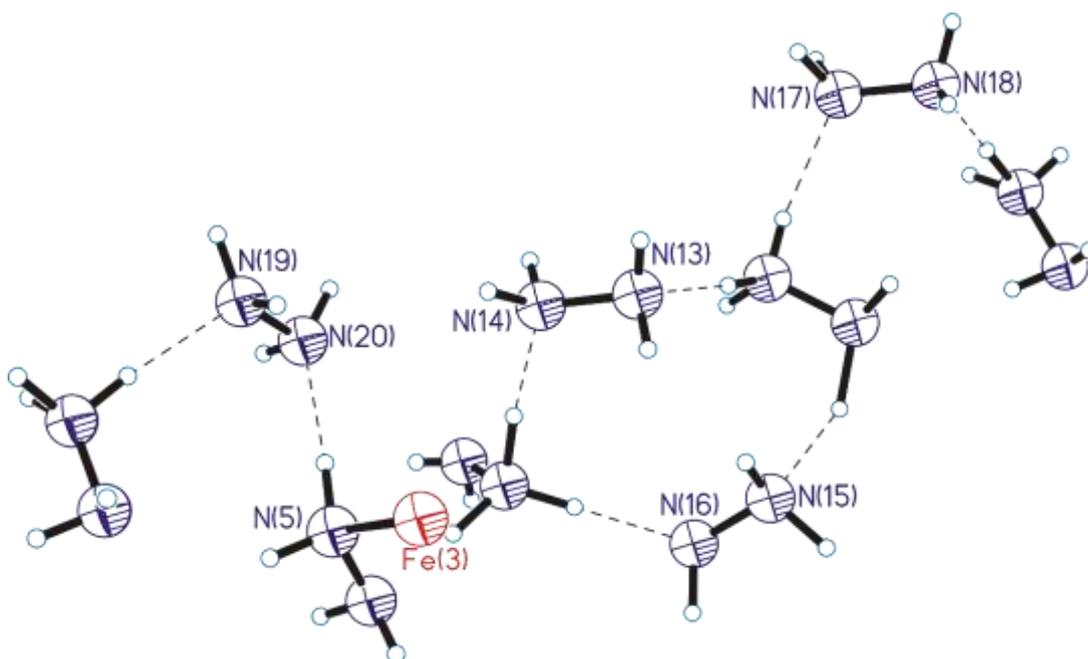


Сингония триклинная, пространственная группа  $P \bar{1}$ , параметры ячейки  $a = 13.642(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 14.632(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 16.905(2) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 113.91(1)$ ,  $\beta = 109.00(1)$ ,  $\gamma = 96.71(1)^\circ$ . Рентгеноструктурный анализ проводили при  $-73^\circ\text{C}$  [30].

Структура **IX** содержит три кристаллографически независимых металлокомплекса, четыре молекулы гидразина и три катиона гидразиния. Все молекулы гидразина занимают общие положения. Длины связей N-N в молекулах гидразина варьируются от 1.428 до 1.441  $\text{ \AA}$ , длины связей N-H колеблются в более широком диапазоне: 0.87-1.11  $\text{ \AA}$ . Углы N-N-H в большинстве своем идеально тетраэдрические, однако часть значений явно выбивается из основного списка в большую сторону (до  $121^\circ$ ).

Примечательно, что ни одна из молекул гидразина не служит донором водорода в образовании водородных связей, но каждый из атомов азота всех молекул гидразина выступают в роли акцептора водорода, образуя, таким образом, в общей сложности восемь водородных связей (рис. 4).

Все углы N-N-N почти линейные и их величины варьируются в пределах  $161-174^\circ$ , за исключением одного случая, где тот же угол сильно отклоняется от нормы и составляет  $142.3^\circ$ . Расстояния между взаимодействующими азотами (молекула гидразина – катион гидразиния) колеблются в довольно широком диапазоне от 2.763 до 3.236  $\text{ \AA}$ .



**Рис. 4.** Система водородных связей, образуемых молекулами гидразина. Для наглядности и лучшего восприятия на картине отсутствуют металлокомплексы и водородные связи, в которых молекула гидразина не участвуют. Атом Fe(3) показан для ясности.

### **Кристаллические структуры гидразиносольватов гидрохинона (X) и *n*-метоксифенола (XI)**

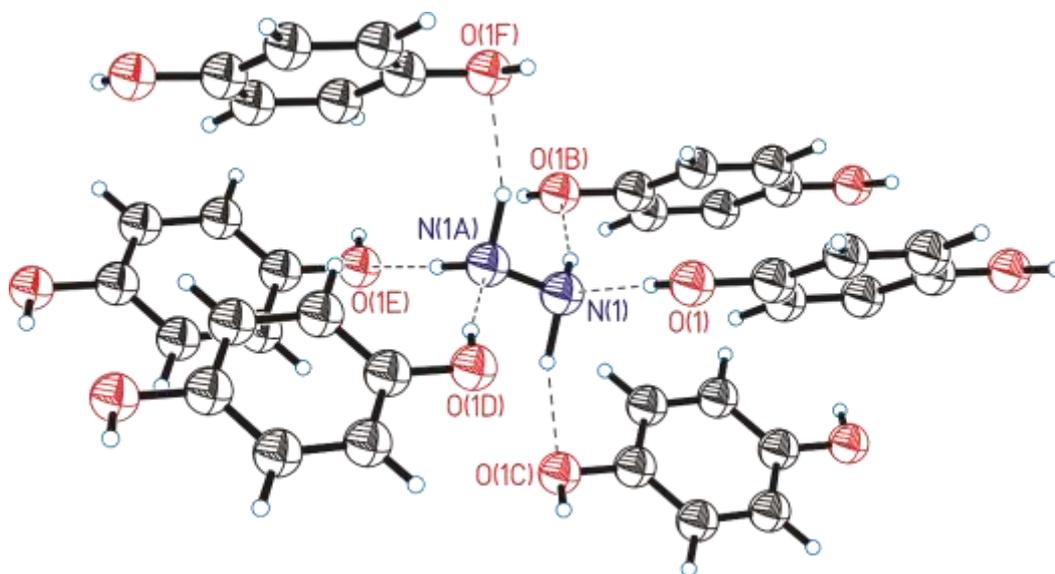
Устойчивые гидразиносольваты, являющиеся перспективными реагентами для твердофазных реакций, были получены при взаимодействии водного гидразина с гидрохиноном и *n*-метоксифенолом. [31] Было показано, что реакции сложных эфиров с гидразиносольватами в твердом состоянии дают гораздо более чистые гидразиды, чем те, которые были получены реакциями в растворе с гидразингидратом.

#### *Гидразиносольват гидрохинона C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>·N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (ZAPFAX, X)*

Сингония моноклинная, пространственная группа *C*2/*c*, параметры ячейки  $a = 17.277(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.193(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 8.142(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 96.49(2)^\circ$ . Рентгеноструктурный анализ проводили при комнатной температуре. Кристаллы термически стабильны, плавятся при 158-159°C без разложения, устойчивы к механическим воздействиям.

Молекула гидразина находится на оси второго порядка. Длина связи N-N равна 1.430 Å, длины связей N-H составляют 1.04 и 1.16 Å. Гидразин плотно фиксируется шестью водородными связями (в четырех из них гидразин выступает в качестве донора водорода, в двух – в качестве акцептора, рис. 5).

Молекула гидрохинона лежит на центре инверсии. Обширная сеть водородных связей между группами NH<sub>2</sub> и группами OH создает слоистую упаковку молекул в элементарной ячейке, уложенных перпендикулярно оси *b* с чередующимися гидрофобными (бензольные кольца) и гидрофильными областями (ОН-группы и молекулы гидразина). Углы NH...O варьируются от 161 до 169°, расстояния N...H-O 2.733 Å, N-H...O 3.132 и 3.162 Å.



**Рис. 5.** Система водородных связей, образуемых гидразином в структуре X.

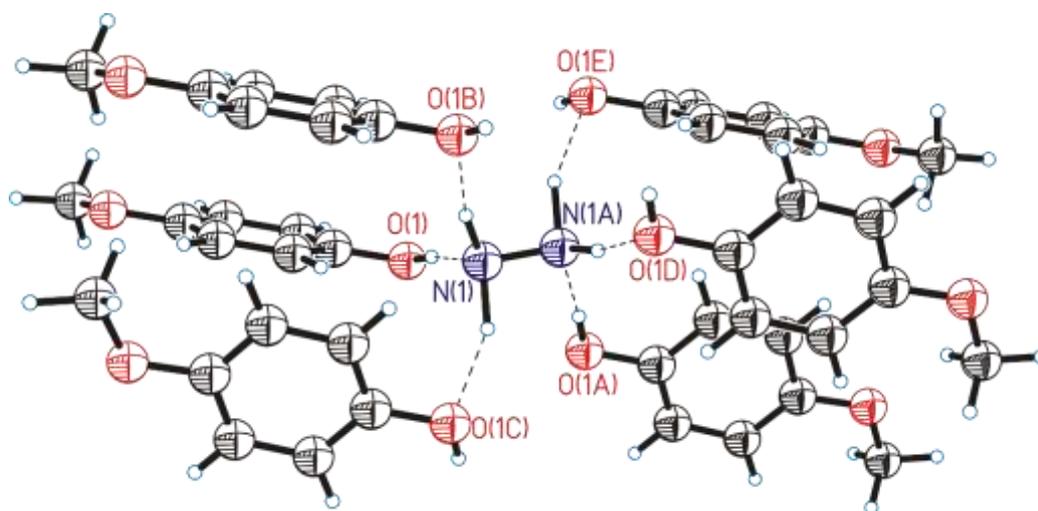
*Гидразиносольват *n*-метоксифенола 2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>·N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (ZAPFEB XI)*

Сингония моноклинная, пространственная группа C2/c, параметры ячейки  $a = 34.333(2)$  Å,  $b = 5.251(3)$  Å,  $c = 8.152(4)$  Å,  $\beta = 93.23(2)^\circ$ . Рентгеноструктурный анализ проводили при комнатной температуре. Температура плавления составляет 90-91°C.

Структура гидразиносольвата *n*-метоксифенола XI аналогична структуре гидразиносольвата гидрохинона X.

Длина связи N-N составляет 1.438 Å, длины связей N-H значительно длиннее предыдущего случая: 1.118 и 1.284 Å, что возможно говорит о неадекватности локализации этих атомов водорода [32].

Молекула гидразина, как и в структуре X, образует 6 водородных связей (4 N-H...O, 2 N...H-O, рис. 6). Углы N-H-O варьируются в более широком диапазоне: от 157 до 172°, при этом длины межмолекулярных взаимодействий хорошо коррелируют с аналогичными значениями в структуре X (N...H-O 2.741 Å, N-H...O 3.133 и 3.191 Å). [31]



**Рис. 6.** Система водородных связей, образуемых гидразином в структуре **XI**.

**Кристаллическая структура гидразиносольвата гидрата гепта натрия бис((μ4-фенилфосфато)-трис(μ3-гидроксо)-(водородо-трис(μ2-фенилфосфато))-гексакис-(μ2-оксо)-гексаоксо-гекса-молибден(V))-натрия (NAWDIY, XII)**

Сингония триклинная, пространственная группа  $P\bar{1}$ , параметры ячейки  $a = 13.161(4)$  Å,  $b = 13.793(6)$  Å,  $c = 18.954(7)$  Å,  $\alpha = 109.64(4)$ ,  $\beta = 96.46(3)$ ,  $\gamma = 103.19(3)^\circ$ . Рентгеноструктурный анализ проводили при комнатной температуре.

В структуре **XII** состава  $7(\text{Na}^+)(\text{C}_{48}\text{H}_{48}\text{Mo}_{12}\text{NaO}_{54}\text{P}_8)^{7-} \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$  каждая из молекул гидразина, как утверждают авторы, разупорядочена по двум положениям, длины связей N-N составляют 1.352 и 1.547 Å. Однако анализ

структуры по данным КБСД показал, что сольватная молекула гидразина выявлена и уточнена некорректно.

Атомы водорода в молекулах гидразина не выявлены, при этом в структуре присутствуют два расстояния N...O, которые лежат в диапазоне водородных связей и соответствуют двум взаимодействиям P-O...(H)...NH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> (2.66 Å) [33].

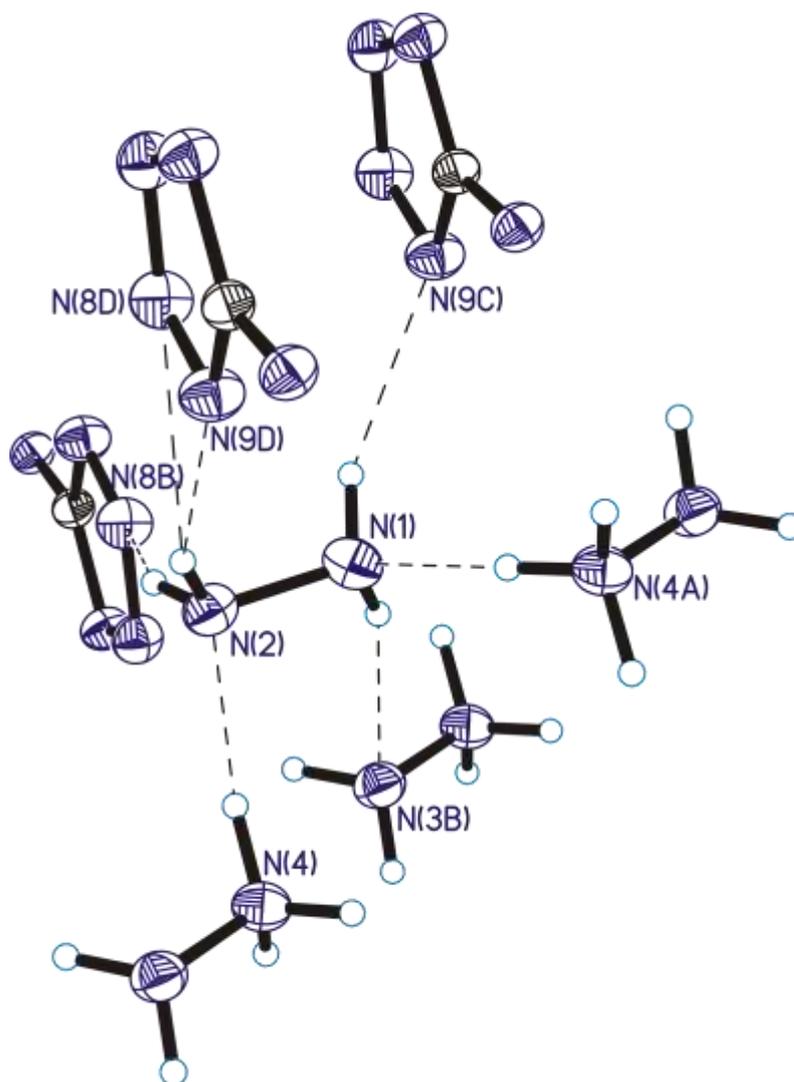
### **Кристаллическая структура гидразиносольвата азотетразола**

#### **дигидразиния (N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>[C<sub>2</sub>N<sub>10</sub>]<sup>2-</sup>·2N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (ЕСІХАР, XIII)**

Сингония триклинная, пространственная группа  $P\bar{1}$ , параметры ячейки  $a = 4.6208(6)$  Å,  $b = 8.585(1)$  Å,  $c = 9.271(1)$  Å,  $\alpha = 108.486(2)^\circ$ ,  $\beta = 95.290(2)^\circ$ ,  $\gamma = 102.991(2)^\circ$ . Молекула гидразина занимает общее положение. Длина связи N-N в молекуле гидразина составляет 1.443 Å, длины связей N-H колеблются от 0.86 до 0.91 Å, углы H-N-N близки к тетраэдрическим: 105-110° [34].

Все водородные атомы участвуют в образовании водородных связей. Некоторые расстояния предполагают, что некоторые из атомов водорода участвуют в образовании бифуркатных водородных связей (рис. 7). Два соседних атома азота азотетразольного кольца образуют водородные связи с молекулой гидразина на примерно равных расстояниях до обоих кольцевых атомов азота (расстояния N...N 3.37 и 3.34 Å соответственно). Также существуют два взаимодействия между катионами гидразиния и молекулами гидразина через водородные мостики с контактными расстояниями N...N, равными 2.84 и 3.15 Å. Они короче контактных расстояний для гидразина (наименьшее контактное расстояние N...N 3.19 Å [7]) из-за заряда иона гидразиния, но хорошо сравниваются с веществом с аналогичными взаимодействиями [N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>-N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> в структуре [N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>[Fe(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(S<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>·1.33N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, согласно которому расстояния N<sub>H</sub>...N составляют около 3 Å [30].

По данным термического анализа выявлено, что первая потеря массы после испарения гидразина в ЕСІХАР обнаружена при температуре около 120 °C с последующим взрывом при 167 °C.



**Рис. 7.** Система водородных связей, образуемых гидразином в структуре **XIII**.

**Кристаллическая структура гидразиносольвата 7-(3-аммиопропил)-7,8-дикарба-нидо-ундекабората(10) (QOYUAE, XIV)**

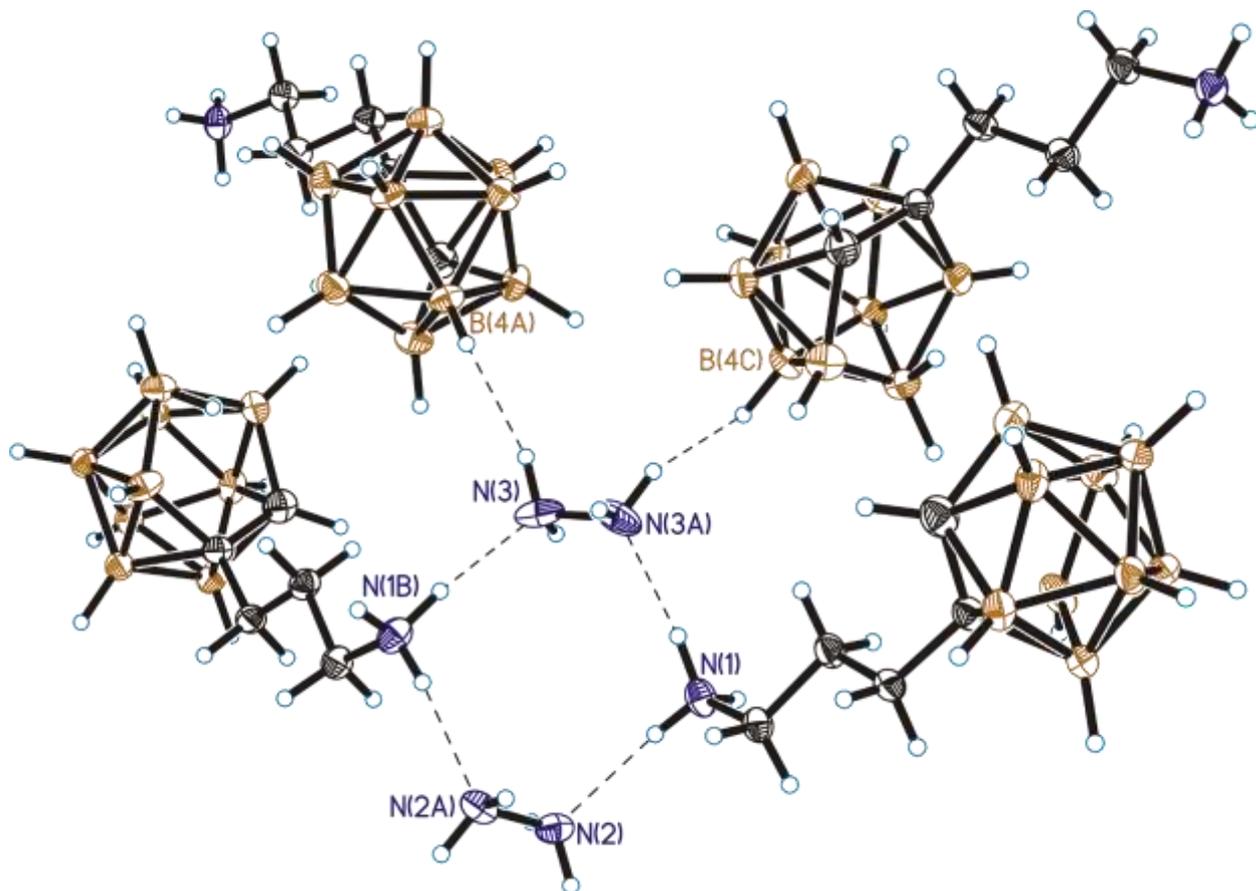
Сингония орторомбическая, пространственная группа  $C222_1$ , параметры ячейки  $a = 10.707(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 12.477(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 20.805(4) \text{ \AA}$ . Рентгеноструктурный анализ проводили при  $-153^\circ\text{C}$ .

Длины связей N-N в молекулах гидразина составляют  $1.441$  и  $1.443 \text{ \AA}$ , обе молекулы находятся на осях второго порядка. Длины связей N-H варьируются в пределах  $0.86$ - $0.89 \text{ \AA}$ .

В обеих молекулах гидразина каждый из атомов азота принимает по одной водородной связи от ундекаборатного цвиттер-иона (две связи на молекулу).

Водородные связи почти линейные ( $167.1$  и  $173.8^\circ$ ), расстояния  $N\dots N_H$  взаимодействия составляют  $2.863$  и  $2.897$  Å [35].

Молекула гидразина  $N(3)N(3A)$  выступает в качестве донора водорода в образовании водородных связей типа  $N-H\dots N-B$  (рис. 8). Из КБСД удалось извлечь следующие данные: расстояния  $N_H\dots N$  и  $N-H$  равны  $2.773$  и  $1.094$  Å, соответственно. Угол  $N-H\dots N$  составляет  $151.4^\circ$ . В силу того, что последние водородные связи не являются классическими, значения длин связей и углов в таблице не приведены, в статистической обработке учитываться не будут.



**Рис. 8.** Система водородных связей, образуемых гидразинами в структуре XIV.

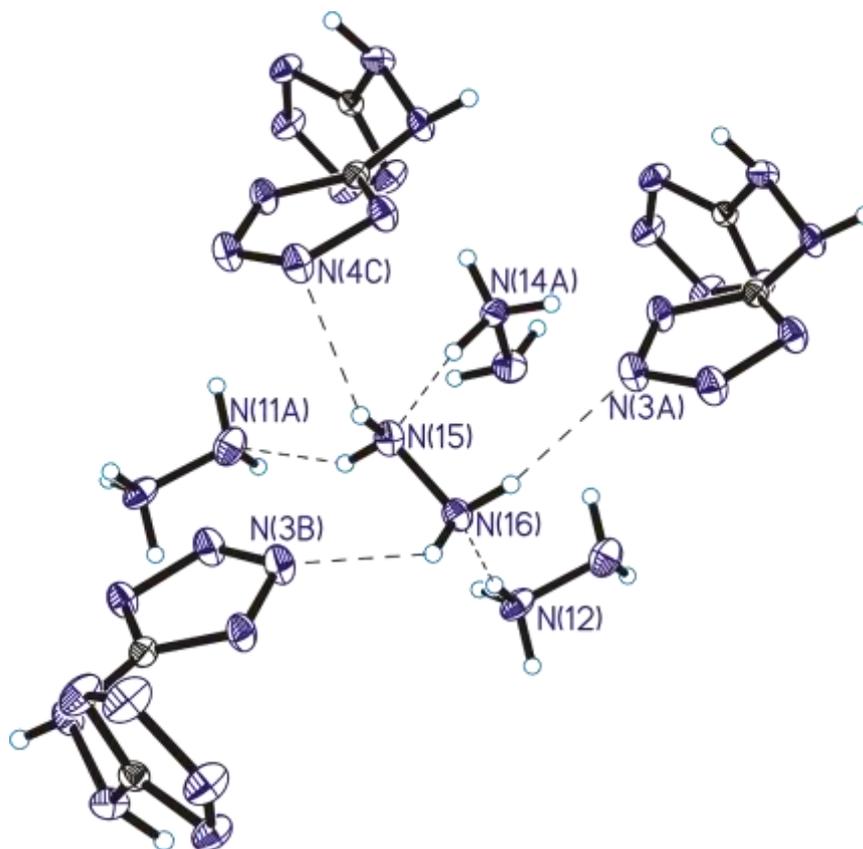
### **Кристаллическая структура гидразиносольвата $N,N'$ -азотетразолата гидразиния (AQESOE, XV)**

Сингония триклинная, пространственная группа  $P\bar{1}$ , параметры ячейки  $a = 5.6311(5)$  Å,  $b = 8.8659(8)$  Å,  $c = 12.701(1)$  Å,  $\alpha = 104.40(1)^\circ$ ,  $\beta = 97.52(1)^\circ$ ,  $\gamma = 101.27(1)^\circ$ . Температура плавления составляет  $150^\circ\text{C}$ , рентгеноструктурный анализ проводили при  $-73^\circ\text{C}$ .

Длина связи N-N в гидразине 1.444 Å, длины связей N-H колеблются от 0.86 до 0.92 Å. Углы N-N-H составляют 105.09-109.80°.

Молекула гидразина занимает общее положение и образует максимально возможное количество водородных связей: в четырех из них выступает в качестве донора, в двух – в качестве акцептора водорода (рис. 9). Четыре донорные водородные связи образованы с тремя молекулами тетразольного коформера и одним катионом гидразиния (расстояния N...N примерно одинаковые и составляют 3.136-3.235 Å, углы варьируются в более широком диапазоне: от 140 до 166°). Две акцепторные водородные связи образованы с катионами гидразиния (расстояния N...N составляют 2.752-2.803 Å, углы взаимодействия N...N<sub>H</sub> почти линейные 165.8-171.4°).

Как указывают авторы, богатая азотом структура XV может быть использована в качестве высокоэнергетического материала. [36]



**Рис. 9.** Система водородных связей, образуемых гидразином в структуре XV.

**Кристаллическая структура гидразиносолявата (4-диэтиламино-2,6-бис(2-сульфанилфенил)сульфанилметил)пиридина)-(гидразина)-рутения (II)  
(QAKPYO, XVI)**

Сингония моноклинная, пространственная группа  $P2_1/n$ , параметры ячейки  $a = 10.911(0) \text{ \AA}$ ,  $b = 13.123(0) \text{ \AA}$ ,  $c = 18.062(0) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 96.562(5)^\circ$ . Рентгеноструктурный анализ проводили при  $-173^\circ\text{C}$ .

Молекула гидразина находится в общем положении, длина связи N-N сильно укорочена и составляет  $1.396(6) \text{ \AA}$ . Вероятно, это связано с тем, что в структуре молекула гидразина разупорядочена по двум положениям, которые авторам не удалось разделить.

Длины связей N-N варьируются от  $1.05$  до  $1.17 \text{ \AA}$ . Углы N-N-N принимают значения от  $101$  до  $110^\circ$ .

Структура **XVI** содержит цепочки молекул, которые связаны межмолекулярными водородными связями. Кроме того, существуют также водородные связи, соединяющие сольватный гидразин с координированным гидразином.

Так, молекула гидразина принимает две водородные связи, то есть служит акцептором водорода, но дает всего одну донорную водородную связь. Тем не менее, структура является довольно стабильной [37].

**Кристаллическая структура гидразиносолявата катена-((P)-(μ<sub>2</sub>-пиридин-2-карбоксилато-N,O,O,O')-(μ<sub>2</sub>-пиридин-4-карбоксилато-N,O)-аква-кадмия (II) (DARYEB, XVII)**

Сингония моноклинная, пространственная группа  $P2_1$ , параметры ячейки  $a = 9.600(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.618(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.478(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 107.693(2)^\circ$ .

Структура слоистая, а между слоями клатратируются молекулы гидразина. Как указывают авторы, по результатам термогравиметрического анализа при нагревании от  $100$  до  $253^\circ\text{C}$  обнаружена потеря в массе  $11.9\%$ , что соответствует одному аквалиганду и одной молекуле гидразина.

Структура содержит один кристаллографически независимый металлокомплекс и одну молекулу гидразина, лежащую в общем положении. Длина связи N-N в гидразине больше обычного и составляет 1.506 Å, длины связей N-H варьируются от 0.929 до 0.932 Å. Углы N-N-H находятся в диапазоне от 117.41 до 122.72°.

Согласно данным, полученным из КБСД, гидразин не участвует в образовании водородных связей.

Еще одним важным замечанием, сделанным из анализа структуры **DARYEB**, является то, что все атомы молекулы гидразина находятся в одной плоскости, что указывает на ошибки в уточнении структуры [38].

### **Кристаллическая структура гидразиносольвата 5-карбоксопиридиний-3-карбоксилата пиразин-2,6-дикарбоновой кислоты (СОКТЕС, XVIII)**

Сингония моноклинная, пространственная группа  $P2_1/c$ , параметры ячейки  $a = 7.305(1)$  Å,  $b = 18.106(4)$  Å,  $c = 12.020(2)$  Å,  $\beta = 97.07(3)^\circ$ . Рентгеноструктурный анализ проводили при комнатной температуре.

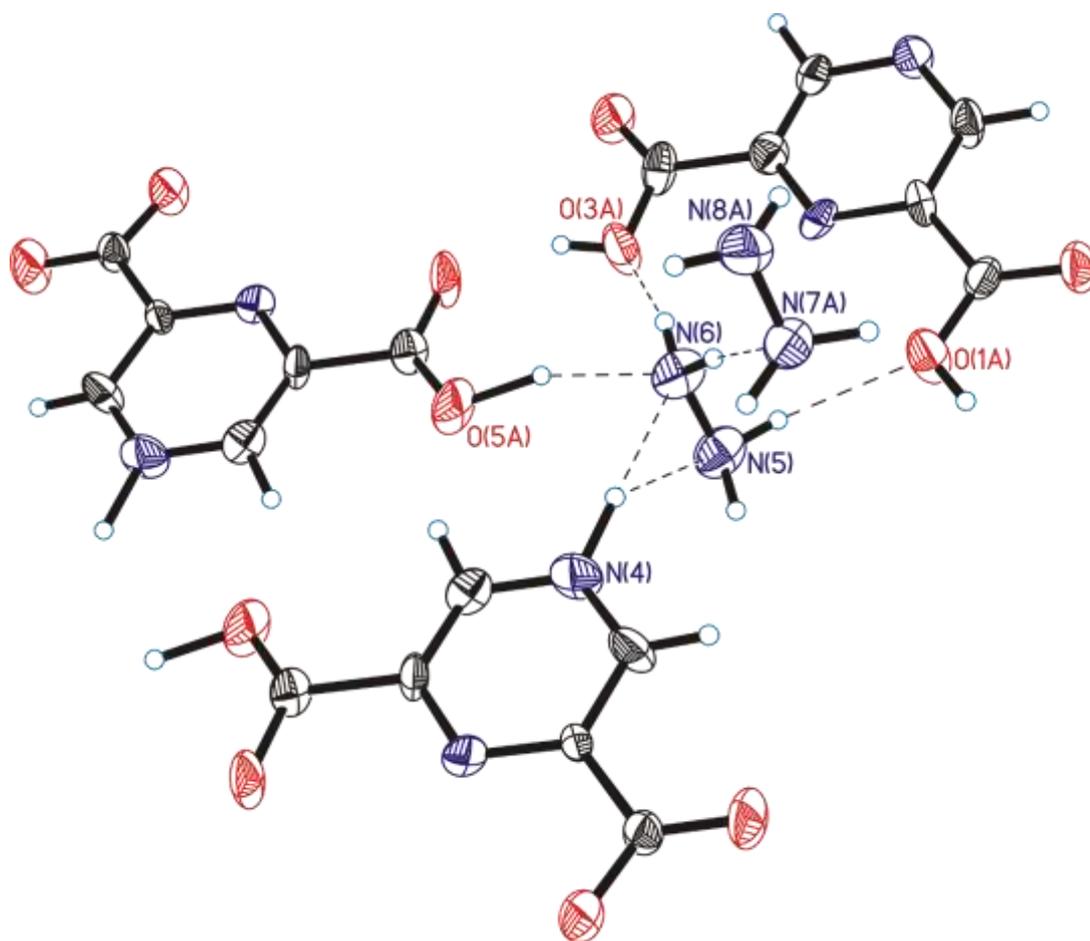
Структура содержит две кристаллографически независимые молекулы гидразина, в одной из которых длина связи N-N несколько укорочена и составляет 1.384 Å. В другой молекуле гидразина длина N-N-связи равна 1.442 Å, что хорошо коррелирует с другими литературными данными. Длины связей N-H варьируются от 0.74 до 1.15 Å, углы N-N-H находятся в диапазоне от 94 до 123°. Обе молекулы гидразина занимают общие положения.

Одна из молекул гидразина образует 6 водородных связей, но не четыре донорных и две акцепторных, как встречалось ранее в структурах **III**, **IV**, **X** и **XI**, а три донорных и три акцепторных связи. Следует отметить, что в последнем случае наблюдается водородная связь бифуркатного типа (рис. 10). Вторая молекула гидразина выступает в качестве донора водорода в образовании четырех водородных связей и в качестве акцептора в одной водородной связи (рис. 11). Так, в общей сложности, две молекулы гидразина образуют 7 донорных

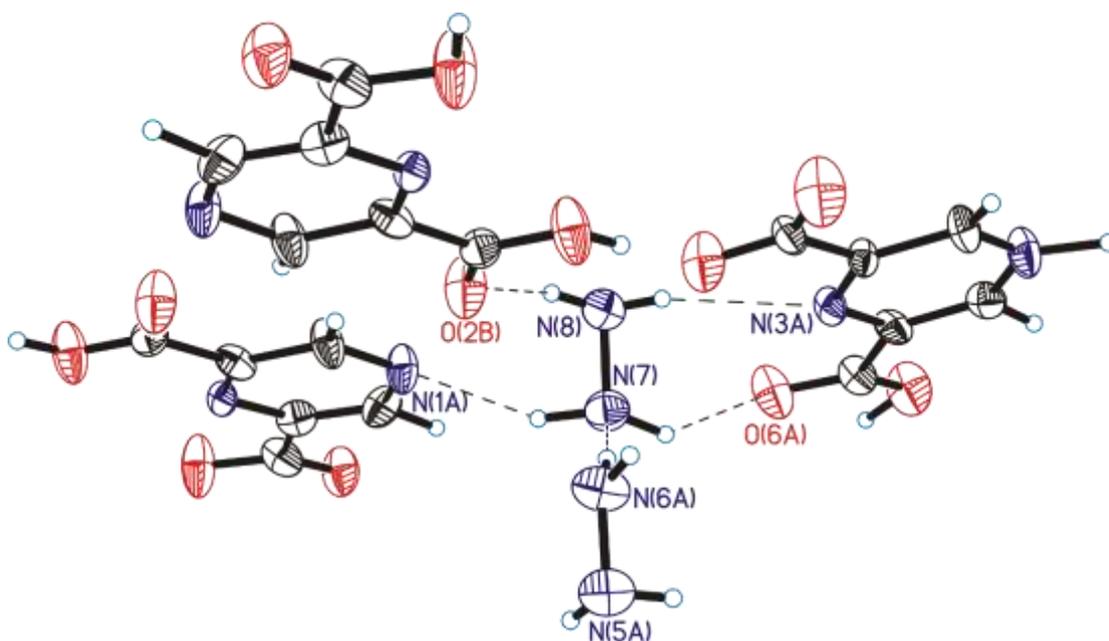
и 4 акцепторных водородных связи, однако общее количество водородных связей в данной структуре равно десяти, поскольку одна из водородных связей (между молекулами гидразина) учитывается дважды.

Посредством водородных связей молекулы гидразина и органических коформеров образуют довольно прочную трехмерную сетку.

Длины межмолекулярных взаимодействий, обусловленных водородными связями, колеблются в пределах 2.773-3.211 Å, соответствующие углы составляют 136.2-173.2° [39].



**Рис. 10.** Система водородных связей, образуемых гидразином N(5)N(6) в структуре XVIII.



**Рис. 11.** Система водородных связей, образуемых гидразином N(7)N(8) в структуре XVIII.

**Кристаллическая структура гидразиносольвата бис( $\mu_2$ -гидразин-*N,N'*)-тетракис(гидразин-*N*)-тетракис(2,4,6-трифенилбензилтиолато-*S*)-ди-железа (II) и ТГФ (ТОQTIID, XIX)**

Сингония триклинная, пространственная группа  $P \bar{1}$ , параметры ячейки  $a = 13.582(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 18.813(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 19.608(2) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 68.62(0)$ ,  $\beta = 89.56(0)$ ,  $\gamma = 89.09(0)^\circ$ . Рентгеноструктурный анализ проводили при  $-73^\circ\text{C}$ .

Молекула гидразина находится в общем положении. Длина связи N-N в единственной свободной (не координированной) молекуле гидразина составляет  $1.410 \text{ \AA}$ . Из-за низкого качества эксперимента (неупорядоченности) не удалось определить точные координаты атомов водорода в молекуле гидразина, поэтому авторы «посадили» водородные атомы с применением ограничений ( $d(\text{N-H}) = 0.89 \text{ \AA}$ ) [40]. Как следствие, углы тоже идеально тетраэдрические.

Несмотря на то, что в структуре довольно много молекул, потенциально пригодных для образования водородных связей, свободная молекула гидразина не участвует в образовании ни одной водородной связи [41].

## **Кристаллическая структура гидразиносольвата пента-калий гептациано-молибдена(II) (UQAYAO, XX)**

Как пишут авторы, в данной структуре наблюдается псевдорегулярная симметрия элементарной ячейки, в связи с чем решение структуры нельзя назвать удовлетворительной, а обсуждение кристаллографических особенностей гидразина невозможно. Попытки решить структуру с использованием более высокой симметрии (например,  $Imm2$  или  $I222$ ) также не увенчались успехом.

Исходя из данных, извлеченных из КБСД, можно привести лишь параметры ячейки:  $a = 9.151(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.160(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.127(3) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . Исследование кристаллической структуры  $K_5^+[Mo(CN)_7]^{5-} \cdot N_2H_4$  проводили с помощью порошковой дифракции при комнатной температуре. Геометрия аниона пентагональная бипирамидальная, молекула гидразина  $N_2H_4$  находится вблизи лигандов  $CN^-$ . Также следует отметить, что структура нестабильна: фотолиз сопровождается каталитическим количественным диспропорционированием гидразина на  $NH_3$  и  $N_2$  [42].

Интересным фактом является необычный способ получения кристаллов: сначала растворяли  $K_4[Mo(CN)_8] \cdot 2H_2O$  и  $KI$  в гидрате гидразина  $N_2H_4 \cdot H_2O$ , затем раствор в колбе Эрленмейера подвергали воздействию солнечного света в течение суток или облучали ртутной лампой низкого давления в течение 30 минут.

## **Кристаллическая структура гидразиносольвата N4-метил-N4-(2-метилфенил)-1H-пирозол[3,4-d]пиримидин-4,6-диамин этанола (POWBOT, XXI)**

Сингония моноклинная, пространственная группа  $C2/c$ , параметры ячейки  $a = 16.349(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 14.051(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 13.625(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 99.308(18)^\circ$ . Рентгеноструктурный анализ проводили при  $-153^\circ C$ .

Соединение XXI кристаллизуется в виде смешанного сольвата состава  $C_{13}H_{14}N_6 \cdot 0.865C_2H_5OH \cdot 0.135N_2H_4$  при медленном испарении этанольного

раствора. Такое соотношение этанола и гидразина соответствует одной молекуле растворителя на одну гетероциклическую молекулу. Важно отметить, что роли двух компонентов растворителя в схеме водородных связей полностью эквивалентны. Данные заселенности удалось уточнить только после применения ограничений к расстояниям C-C и C-O в молекуле этанола 1.45(2) Å в каждом случае и к длине связи N-N гидразина 1.46(2) Å. Гидразиновая компонента уточнялась только изотропно. Водородные атомы в молекуле гидразина геометрически идеализировались так, что длины связей N-H составили 0.88-0.91 Å [43].

В структуре **XXI** молекула гидразина находится в общем положении и образует две водородные связи: одну донорную (угол  $N_{H...N} = 160^\circ$ , расстояние  $N...N$  2.94(3) Å) и одну акцепторную (угол  $N...N_H = 163^\circ$ , расстояние  $N...N$  3.05(3) Å). [43]

Благодаря системе водородных связей, образуемых молекулами гидразина, этанола и гетероциклического органического коформера, можно судить о довольно высокой степени стабильности кристаллической структуры.

### **Кристаллические структуры гидразиносольватов хлорида цис-хлоробис(1,2-бис(диэтилфосфино)этан)-(гидразин)-рутения (RUXFEW, XXIIa и RUXFAS, XXIIб)**

Сингония триклинная, пространственная группа  $P \bar{1}$ , параметры ячейки  $a = 10.005(10)$  Å,  $b = 10.721(11)$  Å,  $c = 29.23(3)$  Å,  $\alpha = 89.09(2)$ ,  $\beta = 82.05(3)$ ,  $\gamma = 89.83(3)^\circ$ . Рентгеноструктурный анализ проводили при  $-173^\circ\text{C}$ .

В структуре содержатся две молекулы гидразина, обе лежат в общих положениях. Длины связей N-N составляют 1.423 и 1.352 Å, что говорит о разупорядоченности гидразина, это особенно ярко выражается сильным укорочением длины связи во второй молекуле гидразина. Как указывают авторы, в структуре **XXIIa** был применен ряд ограничений к разупорядоченным группам. Выявление водородных атомов на некоординирующих молекулах гидразина

оказалось невозможным из-за наличия диффузной электронной плотности, а некоторые атомы из-за разупорядоченности и вовсе были уточнены изотропно.

Межмолекулярные водородные связи с участием гидразина в статье отсутствуют, однако, наш анализ окружения атомов азота показывает, что, вероятно, один из атомов азота молекулы гидразина все-таки образует водородную связь с анионом хлора (3.383 Å, **RUXFEW**, КБСД).

Следует отметить, что структура **XXIIa** является одним из полиморфов. Его кристаллизовали из комплекса *цис*-[RuCl( $\eta^1$ -N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(1,2-бис(диэтилфосфино)этана)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (без добавления диэтилового эфира). Вторым полиморф был получен при добавлении диэтилового эфира (для облегчения осаждения).

Рентгеноструктурное исследование второго полиморфа также проводили при -173°C. Для структуры **XXIIb** выявлена моноклинная сингония с пространственной группой *P*2<sub>1</sub>/*n* и параметрами ячейки *a* = 10.3379(13) Å, *b* = 15.102(2) Å, *c* = 22.205(3) Å,  $\beta$  = 97.253(5)°.

К данным структуры **XXIIb** применялась стандартная процедура SQUEEZE для удаления диффузной электронной плотности, связанной с неупорядоченным растворителем, которую невозможно смоделировать надлежащим образом. [44]

Как следствие, обсуждение длин связей и углов в молекулах гидразина, а также межмолекулярных взаимодействий (водородных связей) с их участием не является возможным.

### **Кристаллическая структура гидразиносольвата дихлорида *цис*-бис(1,2-бис(диметилфосфино)этан)-(гидразин)-рутения (RUXFIA, XXIII)**

Сингония моноклинная, пространственная группа *P*2<sub>1</sub>/*c*, параметры ячейки *a* = 15.9169(15) Å, *b* = 8.9235(9) Å, *c* = 19.8560(19) Å,  $\beta$  = 107.383(3)°. Рентгеноструктурное исследование проводили при -100°C.

Кристаллическая структура комплекта *цис*-[Ru( $\eta^1$ -N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(1,2-бис(диметилфосфино)этана)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> включает в себя две молекула гидразина,

разупорядоченных по двум и по трем позициям, соответственно. Все пять молекул гидразина занимают общие положения. Молекулы гидразина смоделированы при частичной заселенности [44].

Из КБСД удалось извлечь информацию о длинах связей N-N в молекулах гидразина: для гидразина, разупорядоченного по двум положениям, эти значения составляют 1.426 и 1.437 Å; для молекулы гидразина, разупорядоченной по трем положениям, соответствующие значения колеблются, как и следовало ожидать, в более широких диапазонах: 1.422-1.485 Å.

Очевидно, что обсуждение длин N-N связей и углов в молекулах гидразина, а также системы водородных связей, образуемых молекулами гидразина, лишено смысла.

**Кристаллическая структура гидразиносольвата бис(1,2-  
бис(диметилфосфино)этан)-(гидразин)-гидридо-железо хлорида**



Сингония моноклинная, пространственная группа  $P2_1/c$ , параметры ячейки  $a = 16.404(3)$ ,  $b = 9.088(1)$ ,  $c = 17.938(2)$ ,  $\beta = 121.58(1)$ . Рентгеноструктурный анализ проводили при  $-100$  °C.

В структуре две молекулы гидразина находятся в разупорядоченном состоянии, обе находятся в общих положениях; атомы водорода не выявлены. Из банка данных удалось извлечь длины связей N-N: 1.395 и 1.416 Å. Неупорядоченные молекулы гидразина участвуют в образовании водородных связей с дальним атомом азота металлокомплексного коформера, угол N...N-N составляет  $146.9^\circ$  (для основной компоненты) и  $134.6^\circ$  для минорной компоненты. Расстояния N...N составляют 3.270 и 3.152 Å.

Как утверждают авторы, данный гидразиновый комплекс нестабилен в растворе, а в отсутствие избытка гидразина теряет гидразин и превращается в исходное соединение в течение нескольких часов [45].

**Кристаллическая структура гидразиносольвата бис(1,2-  
бис(диметилфосфино)этан)-(гидразин)-гидридо-железо хлорида  
 $C_{12}H_{37}FeN_2P_4Cl \cdot 0.75N_2H_4$  (IZUKIY, XXV)**

Сингония моноклинная, пространственная группа  $P2_1/n$ , параметры ячейки  $a = 9.091(0)$  Å,  $b = 27.982(2)$  Å,  $c = 9.902(0)$  Å,  $\beta = 115.30(0)^\circ$ . Рентгеноструктурный анализ проводили при  $-123$  °C.

Несмотря на то, что данная и предыдущая структуры являются сольватоморфами и близки по составу, форма и цвет кристаллов различаются: бесцветные призмы (XXIV) и желтые иглы (XXV).

При обсуждении данной структуры авторы ничего не пишут про структурные характеристики молекулы гидразина. Попытка извлечь данные из Кембриджского банка структурных данных тоже не увенчалась успехом: молекула гидразина в качестве сольвата в структуре отсутствует [45].

**Кристаллическая структура гидразиносольвата 1-амино-3,3,5-триметил-  
3,4-дигидро-2H-1,2-азагермол-1-иум-2,2-бистеллуrolата гидразиния  
 $[C_6H_{13}GeN_2Te_2][N_2H_5] \cdot 0.5N_2H_4$  (TAQFAU, XXVI)**

Сингония моноклинная, пространственная группа  $Cs$ , параметры ячейки  $a = 31.866(7)$  Å,  $b = 15.441(4)$  Å,  $c = 12.271(4)$  Å,  $\beta = 105.94(3)^\circ$ .

К сожалению, данная структура низкого качества, в связи с чем нет возможности наверняка определить и отличить молекулы гидразина от катионов гидразиния.

Что касается длин связей N-N и N-H, то они для всех катионов гидразиния были примерно приравнены к  $1.440(2)$  и  $0.860(1)$  Å с помощью соответствующих ограничений DFIX.

Как пишут авторы, кристаллы проявляли двойниковый характер. Именно по этой причине либо не удалось выявить ряд атомов водорода, либо удалось выявить ошибочно [46].

**Кристаллическая структура гидразиносольвата 7-(3-аммониопропилтио)-μН-7,8-дикарба-нидо-додекаборана C<sub>5</sub>H<sub>20</sub>B<sub>9</sub>NS·1.5N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (LILREF, XXVII)**

Сингония триклинная, пространственная группа  $P\bar{1}$ , параметры ячейки  $a = 8.437(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.536(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.671(2) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 91.896(3)^\circ$ ,  $\beta = 105.717(3)^\circ$ ,  $\gamma = 107.104(3)^\circ$ . Рентгеноструктурный анализ проводили при  $-173^\circ\text{C}$ . Как указывают авторы, исследуемый кристалл был тройным двойником с примерным соотношением компонентов 6:2:2.

В структуре наблюдается разупорядоченность молекул гидразина по двум положениям. Две молекулы гидразина находятся в общих положениях, третья молекула гидразина расположена на центре инверсии. Длины связей N-N принимают следующие значения: 1.455, 1.468 и 1.426  $\text{ \AA}$ . Длины всех N-H связей составляют 0.88  $\text{ \AA}$ .

Примечательно, что молекулы гидразина выступают лишь в качестве акцептора водорода во всех водородных связях. Длины водородных связей N...H находятся в интервале от 2.01 до 2.23  $\text{ \AA}$ .

Атомы водорода аммония образуют водородные связи с тремя сольватными молекулами гидразина. Молекулы гидразина соединены водородными связями с образованием ассоциатов, включая пару молекул карборана [47].

**Кристаллическая структура гидразиносольвата дихлорида диаква-бис(2-(5-метил-1H-пиразол3-ил)пиридин-никеля(II) (YOMFUD, XXVIII)**

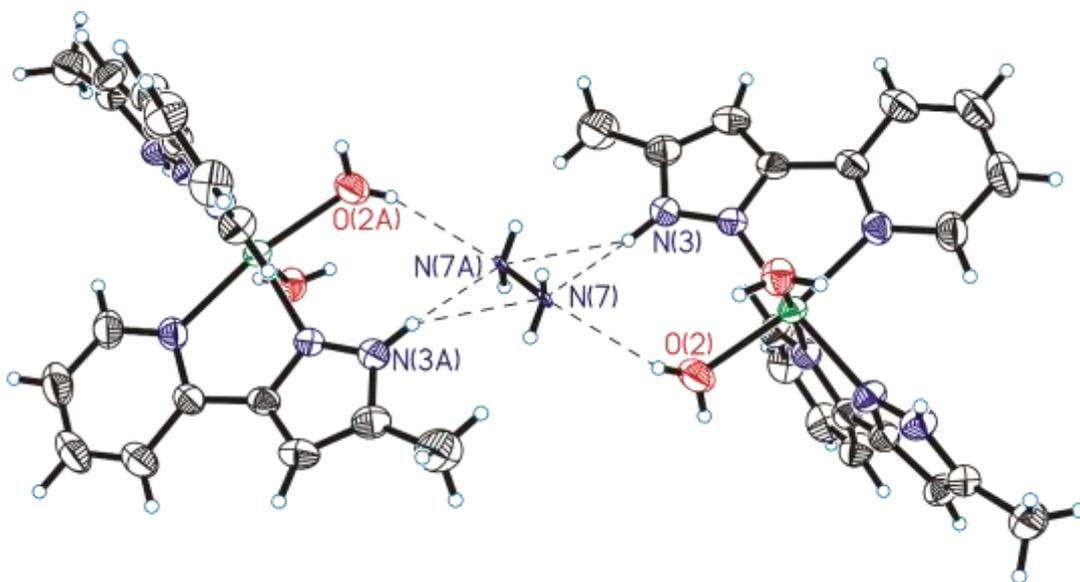
Сингония моноклинная, пространственная группа  $C2/c$ , параметры ячейки  $a = 17.333(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 13.905(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 18.262 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 99.61(0)^\circ$ . Рентгеноструктурный анализ проводили при комнатной температуре. Температура плавления выше трехсот градусов Цельсия.

Молекула гидразина лежит на центре инверсии. Длина связи N-N в сольватном гидразине составляет 1.409  $\text{ \AA}$ , длины связей N-H укорочены и равны

по 0.75 Å, углы N-N-H почти идеально тетраэдрические 109.4-109.6°. Очевидно, что водородные атомы не выявлены из ряда, а помещены в геометрически идеальные положения.

Система водородных связей, образованная молекулой гидразина, заслуживает особого внимания: каждый из атомов азота участвует в образовании трех водородных связей, причем во всех них выступает только в качестве акцептора водородной связи. Как можно увидеть на рис. 12, две водородные связи связаны с атомом азота с тыльной части аминогруппы в области локализации неподеленной электронной пары атома азота. Такие бифуркатные водородные связи ранее наблюдались в структурах первичных аминов [39,48–51].

Расстояния между взаимодействующими атомами посредством водородных связей варьируются в пределах 3.023-3.197(3) Å, углы колеблются от 143.8 до 151.4° [52].



**Рис. 12.** Система водородных связей, образуемых гидразином в структуре XXVIII.

**Кристаллическая структура гидразиносольвата 5,11,17,23-тетра-трет-  
бутил-25,27-бис((гидразинокарбонил)метокси)-26,28-  
бис((карбоксиметил)окси)-2,8,14,20-тетракаликс[4]арена (LAFROC, XXIX)**

Сингония моноклинная, пространственная группа  $C2/c$ , параметры ячейки  $a = 35.723(8) \text{ \AA}$ ,  $b = 13.121(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 25.422(6) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 108.10(0)^\circ$ . Рентгеноструктурный анализ проводили при комнатной температуре.

Оба гидразина занимают общие положения. Длины связей N-N в молекулах гидразина составляют 1.408 и 1.414  $\text{\AA}$ , длины связей N-H колеблются от 0.88 до 0.95  $\text{\AA}$ , углы N-N-H варьируются в пределах 105-110°. [53]

Одна из молекул находится в полости каликсарена, другая – за его пределами. Длины взаимодействий  $N_H \dots A$  для донорных водородных связей и углы N-H...A колеблются в пределах 2.64-3.10  $\text{\AA}$  и 139-160°, соответственно. Молекула гидразина, находящаяся за пределами полости каликсарена, служит акцептором бифуркатной водородной связи (расстояние  $A_H \dots N$  составляет 2.93 и 3.07  $\text{\AA}$ , углы A-H...N 143 и 161°).

Следует отметить, что в структуре наблюдается сильно укороченное расстояние между атомами водорода молекулы гидразина и гидроксогруппы каликсарена (1.56  $\text{\AA}$ ). Такое расстояние указывает на ошибку в выявлении атомов водорода, при этом мы не можем однозначно определить, какой из атомов водорода помещен некорректно. Следствием является отсутствие целесообразности обсуждения системы водородных связей, в которых участвуют гидроксогруппа и молекула гидразина.

**Кристаллическая структура гидразиносольвата клатрата тетрагидрата  
25,27-бис((гидразинокарбонил)метокси)-26,28-бис((карбоксиметил)окси)-  
2,8,14,20-тетракаликс[4]арена (LAFRUI, XXX)**

Сингония моноклинная, пространственная группа  $P2_1/c$ , параметры ячейки  $a = 10.3996(8) \text{ \AA}$ ,  $b = 16.7027(13) \text{ \AA}$ ,  $c = 21.9306(18) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90.2490(0)^\circ$ . Рентгеноструктурный анализ проводили при комнатной температуре.

Молекула гидразина занимает общее положение. Длина связи N-N составляет 1.428 Å, длины трех связей N-H равны 0.88, 0.91 и 0.93 Å, четвертая связь N-H сильно укорочена и равна 0.71 Å. Углы N-N-H варьируются в пределах 102.00-125.93°.

Длина связи N-H, равная 0.71 Å и углы N-N-H, принимающие значения в 102.00 и 125.93°, не являются характерными для молекул гидразина. Так, становится очевидным, что уточнение кристаллической структуры, а именно, атомов водорода молекулы гидразина, осуществлено отнюдь не лучшим образом. Следствием ошибочного уточнения атомов водорода гидразина является отсутствие целесообразности обсуждения системы водородных связей, образуемых гидразином. Видимо по этой причине в оригинальной статье нет сведений о длинах связи N-N, N-H, а также отсутствует обсуждение кристаллохимии молекулы гидразина и системы водородных связей.

Однако мы провели анализ структуры **XXX** по данным, извлеченным из КБСД (запись **LAFRUI**), и выяснили, что один из атомов азота в молекуле гидразина принимает две водородные связи от двух карбоксильных групп каликсарена. Так, расстояния между атомами кислорода и азота во взаимодействии  $O_{H...N}$  составляют 2.649 и 2.690 Å, а углы O-H-N 133.4 и 144.7°. Примечательно, что тот же атом азота является донором, а один из вышеуказанных кислорода – акцептором водорода в образовании H-связи. Расстояние  $N_{H...O}$  равно 2.690 Å, угол N-H-O 130.7°.

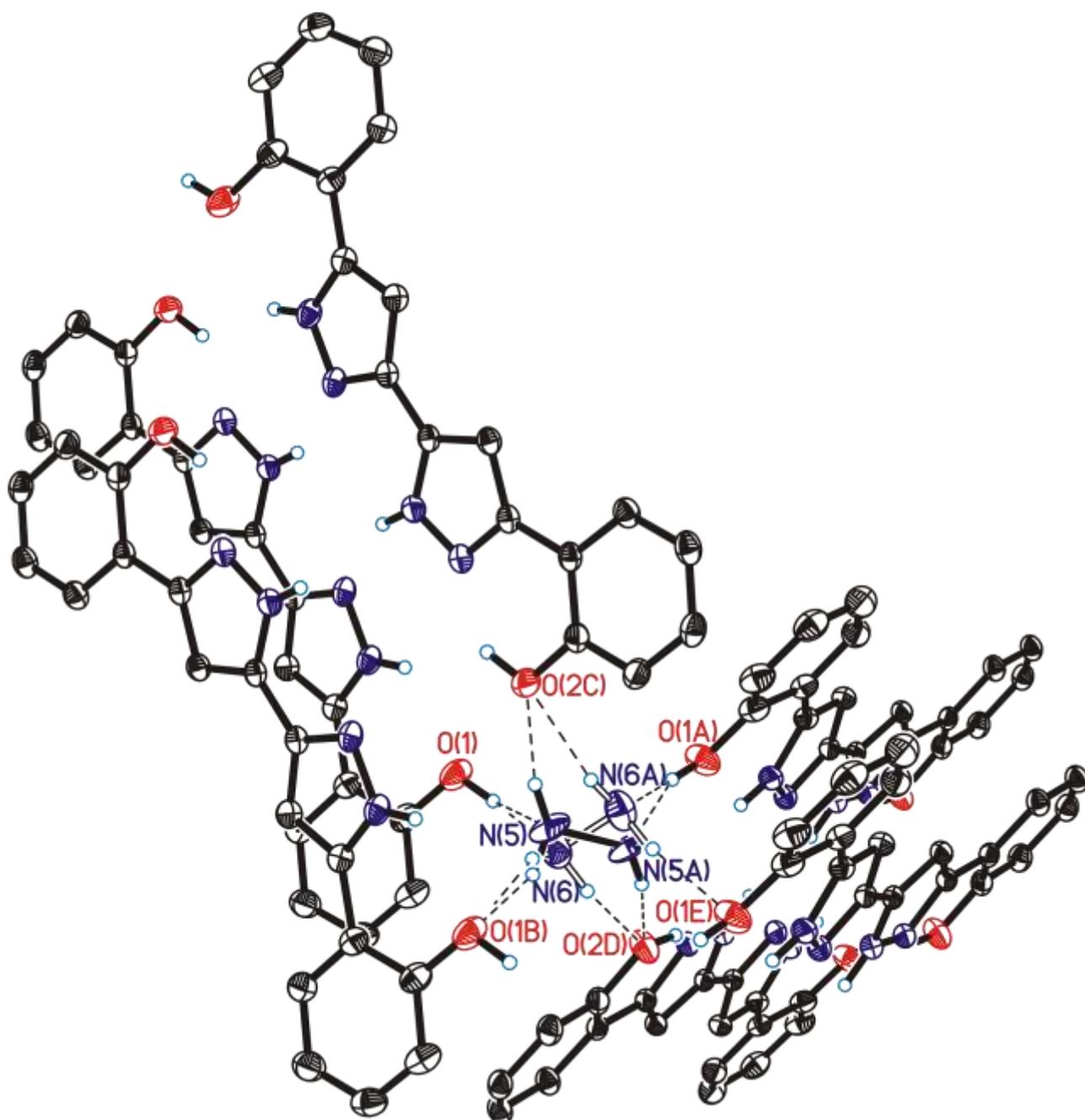
Несмотря на ошибки в уточнении находящихся вблизи полости каликсарена водородных атомов молекулы гидразина, следует отметить, что дальние атомы водорода уточнены довольно хорошо, о чем свидетельствуют как значения длин N-H (0.88 и 0.91 Å) и углов N-N-H (107.17 и 110.04°), так и наличие почти линейной (угол N-H...O 172.3°) водородной связи с молекулой воды, где расстояние  $N_{H...O}$  принимает значение 3.075 Å, что хорошо коррелирует с литературными данными [53].

## Кристаллическая структура гидразиносольвата 5,5'-бис-(2-гидроксифенил)-3,3'-бис-пиразола (GUNKUS, XXXI)

Сингония моноклинная, пространственная группа  $C2/c$ , параметры ячейки  $a = 28.460(7) \text{ \AA}$ ,  $b = 4.9320(11) \text{ \AA}$ ,  $c = 24.318(6) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 112.810(9)^\circ$ . Рентгеноструктурный анализ проводили при  $-173^\circ\text{C}$ .

В структуре **XXXI** молекула гидразина разупорядочена по двум позициям, причем обе компоненты неупорядоченности находятся на оси второго порядка (рис. 13). Длины связей N-N составляют 1.402 и 1.489  $\text{ \AA}$ . Длины связей N-H варьируются в пределах 0.91(2)-0.97(2)  $\text{ \AA}$ . два угла N-N-H принимают относительно адекватные значения ( $100$  и  $101^\circ$ ), два других сильно выбиваются из ряда и составляют  $91$  и  $125^\circ$ , что связано с не вполне корректным уточнением атомов водорода. Несмотря на это авторам удалось провести тщательный анализ водородных связей, образуемых молекулами гидразина.

Обе молекулы гидразина образуют по шесть водородных связей (в четырех из них выступают в качестве донора водорода, в двух – в качестве акцептора водорода). И минорная, и мажорная компоненты образуют водородные связи с одинаковыми атомами. Так, углы донорных водородных связей N-H...O колеблются в диапазоне  $146(4)$ - $164(4)^\circ$ , в то время как углы акцепторных водородных связей O-H...N принимают значения  $159.4(2)$  и  $177(2)^\circ$ . Расстояния между атомами азота и кислорода варьируются в пределах  $2.689(3)$ - $3.344(4) \text{ \AA}$ , причем короткие взаимодействия характерны для акцепторных  $O_H...N$ , а длинные для донорных  $N_H...O$  водородных связей [54].



**Рис. 13.** Система водородных связей, образуемых гидразином в структуре **XXXI**. Минорная компонента обозначена открытыми линиями.

**Таблица. 1.** Длины связей и углы в молекулах гидразина в структурах гидразина и гидразиносольватов.

Рефкод	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		
	N-N, Å	N-H, Å	N-N-H, °
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (I)	1.46	—	—
H <sub>2</sub> O·N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (IIa)	1.45	—	—
H <sub>2</sub> O·N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (IIб)	1.447(6)	—	—

HYDETH (III)	1.460(4)	1.05, 1.00	105.3 107.3
HYDTML (IV)	1.469	1.00, 0.87	106.7 106.6
BMLHYD01 (Va)	—	—	—
BMLHYD (Vб)	1.446(5)	0.94, 1.04, 0.97, 1.02	108, 95, 108, 99
QQQGZG (VI)	—	—	—
TEYNBH (VII)	1.418(7)	0.93, 0.74, 0.95, 0.92	117.6, 94.6, 106.4, 105.1
GAWTON (VIII)	1.431	0.89, 0.80	109.1
WEYZIJ (IX)	1.441	0.94, 0.87, 0.94, 1.11	104.3, 107.9, 109.6, 107.7
	1.429	1.07, 1.00, 1.02, 0.97	109.7, 108.6, 110.1, 121.4
	1.428	1.11, 0.94, 0.94, 0.91	114.0, 118.0, 109.3, 107.0
	1.437	1.00, 0.98, 0.97, 1.07	114.1, 107.7, 107.7, 112.7
ZAPFAX (X)	1.430	1.04, 1.16	104.42 109.95
ZAPFEB (XI)	1.438	1.12, 1.28	101.68 107.54
NAWDIY (XII)	1.352	—	—
	1.547		
ECIXAP (XIII)	1.443	0.86, 0.88, 0.90, 0.91	105.34, 105.60, 108.81, 109.89
QOYYAE (XIV)	1.441	0.88	106.64, 107.61
	1.443	0.86, 0.89	111.02, 105.53
AQESOE (XV)	1.444	0.86, 0.92, 0.90, 0.89	107.00, 108.68, 109.80, 105.09
QAKPUO (XVI)	1.396	1.05, 1.06, 1.10, 1.17	101.01, 105.63, 110.09, 112.02
DARYEB (XVII)	1.506	0.929, 0.929, 0.932, 0.932	117.41, 117.45, 122.57, 122.72
COKTEC (XVIII)	1.384	0.74, 0.94, 0.90, 0.90	113.11, 98.07, 123.37, 117.11
	1.442	1.01, 0.98, 0.84, 0.86	93.96, 97.32, 105.61, 110.72
TOQTID (XIX)	1.410	4 x 0.89 (фикс.)	109.5
UQAYAO (XX)	—	—	—
POWBOT (XXI)	1.46(2)	0.88-0.91	109-110
RUXFEW (XXIIa)	1.352	—	—
	1.423		

RUXFAS (XXIIб)	—	—	—
RUXFIA (XXIII)	1.426, 1.437 1.432, 1.485, 1.426. 1.437, 1.422	—	—
IZUKOE (XXIV)	1.395, 1.416	—	—
IZUKIY (XXV)	—	—	—
TAQFAU (XXVI)	—	—	—
LILREF (XXVII)	1.426 1.455 1.468	0.88	92.46, 106.30, 111.03, 112.98 96.69, 109.18, 109.82, 112.19 100.36, 108.84
YOMFUD (XXVIII)	1.409	0.75	109.44-109.64
LAFROC (XXIX)	1.408 1.414	0.88, 0.91, 0.92, 0.95 0.91, 0.92, 0.92, 0.91	107.52, 109.97, 109.10, 108.96 107.22, 105.85, 105.34, 104.68
LAFRUI (XXX)	1.428	0.71, 0.93, 0.88, 0.91	102.00, 125.93, 107.17, 110.04
GUHKUS (XXXI)	1.402 1.489	0.91(2), 0.95(2) 0.96(2), 0.97(2)	100.9, 124.6 91.3, 100.2
SOWKEX (13)	1.451(2) 1.455(2)	0.88(2), 0.90(2), 0.91(2), 0.97(4) 0.84(2), 0.86(2), 0.89(2), 0.95(2)	104.5(14), 113(2), 110.6(17), 104.2(14) 104.8(17), 107.8(17), 107.5(15), 104.3(14)
SOWKIB (14)	1.475(2)	0.811(16). 0.811(17), 0.862(19), 0.873(16)	105.1(15), 103(3), 102.9(19), 108.9(14)
SOWKOH (15)	1.4486(19)	0.91(2), 0.92(2), 0.913(18), 0.92(3)	101.2(14), 102.5(12), 102.3(15), 107.7(11)
интервалы	1.352-1.547		

**Таблица. 2.** Расстояния и углы, описывающие водородные связи в структурах гидразина и гидразиносольватов.

Рефкод	N-H...A(O, N)			D(O, N)-H...N		
	N-H, Å	N...A, Å	N-H...A, °	D-H, Å	D...N, Å	D-H...N, °
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (I)	—	3.19 3.25 3.30	—	—	3.19 3.25 3.30	—
H <sub>2</sub> O·N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (IIa)	—	—	—	—	—	—

H <sub>2</sub> O·N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (II6)	—	2.790(6) 3.113(6) 3.149(6)	—	—	2.790(6) 3.113(6) 3.149(6)	—
HYDETH (III)	1.05 1.00	3.041(3) 3.060(3)	169.0 156.7	0.97	2.730(3)	176.7
HYDTML (IV)	1.00 0.87	3.025 2.958	176.8 169.0	0.86	2.682	149.0
BMLHYD01 (Va)	—	—	—	—	—	—
BMLHYD (V6)	0.94, 1.04, 0.97, 1.02	3.104(6) 3.104(5)	—	—	2.747(4) 2.931(5) 2.724(5) 3.064(6)	—
QQQGZG (VI)	—	—	—	—	—	—
TEYNBH (VII)	0.93 0.74 0.95 0.92	—	—	0.94 0.85	2.864 2.833	170.4 172.1
GAWTON (VIII)	0.887 0.801	—	—	0.89	2.926	175.8
WEYZIJ (IX)	0.94, 0.87, 0.94, 1.11 1.07, 1.00, 1.02, 0.97 1.11, 0.94, 0.94, 0.91 1.00, 0.98, 0.97, 1.07	—	—	1.04 1.05 1.29 1.07 1.12 0.93 0.97 1.01	3.236 2.928 2.822 3.033 2.878 2.887 2.763 2.896	170.4 171.1 142.3 173.9 173.0 160.6 173.1 169.9
ZAPFAX (X)	1.04 1.16	3.132 3.162	160.6 167.4	0.95	2.733	168.8
ZAPFEB (XI)	1.12	3.136	156.5 166.0	1.003	2.741	172.1

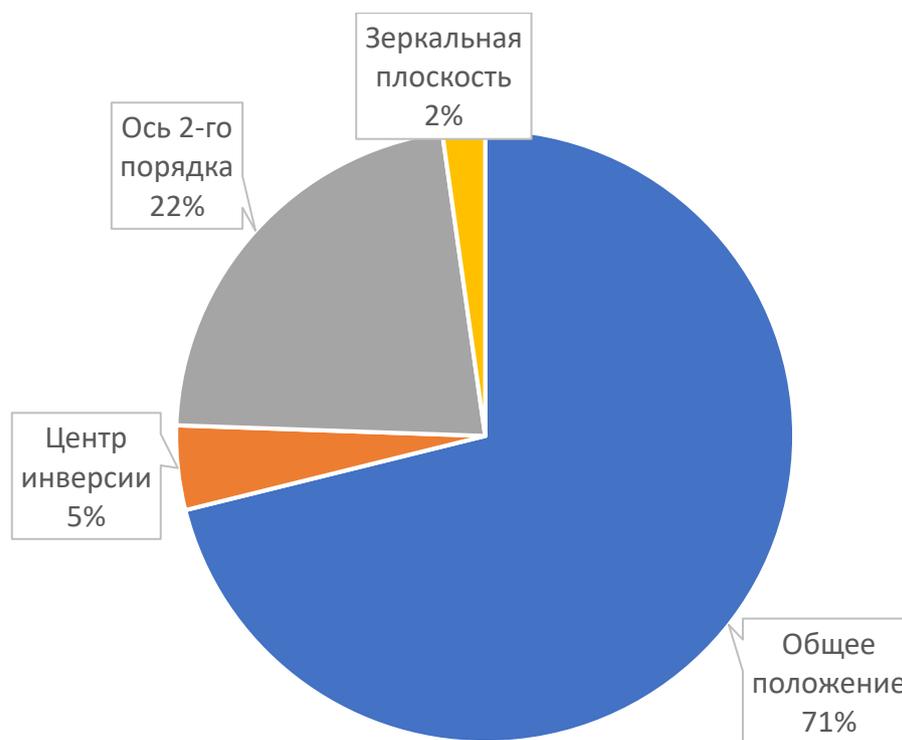
	1.28	3.191				
NAWDIY (XII)	—	—	—	—	—	—
ECIXAP (XIII)	0.86	3.153(3)				
	0.88	3.212(3)	160.0			
	0.90	3.176(3)	158.3	0.93	2.816	163.8
	0.91	3.375(3)	151.4	0.99	2.839	167.3
		3.335(3)	146.1			
			156.8			
QOYYAE (XIV)	0.88			0.87	2.863	167.1
	0.86,	—	—	0.96	2.897	173.8
	0.89					
AQESOE (XV)	0.86,	3.192				
	0.92,	3.235	166.0	0.99	2.752	171.4
	0.90,	3.136	139.7	0.95	2.803	165.8
	0.89	3.210	149.4			
			148.4			
QAKPUO (XVI)	1.05,					
	1.06,	3.149	150.6	1.02	3.237	157.4
	1.10,			1.00	3.253	155.1
	1.17					
DARYEB (XVII)	0.929,					
	0.929,					
	0.932,	—	—	—	—	—
	0.932					
COKTEC (XVIII)	0.74,					
	0.94,					
	0.90,	2.773, 2.877,	142.9, 173.2,	1.15	3.141	172.1
	0.90	2.960	142.4	1.21	3.120	146.2
	1.01,	3.132, 3.010,	153.8, 140.5,	0.94	2.877	173.2
	0.98,	3.101, 3.211	141.8, 166.8	1.15	3.201	136.2
0.84,						
0.86						
TOQTID (XIX)	0.89	—	—	—	—	—
UQAYAO (XX)	—	—	—	—	—	—
POWBOT (XXI)	0.91	2.94(3)	160	0.88	3.05(3)	163
RUXFEW (XXIIa)	—	3.383	—	—	—	—
RUXFAS (XXIIб)	—	—	—	—	—	—
RUXFIA (XXIII)	—	—	—	—	—	—
IZUKOE (XXIV)	—	—	—	0.864	3.270	146.9
	—	—	—	0.864	3.152	134.6

IZUKIY (XXV)	—	—	—	—	—	—
TAQFAU (XXVI)	—	—	—	—	—	—
LILREF (XXVII)	0.88	—	—	0.88	2.883(5) 2.873(6) 3.034(5) 2.887(5) 3.038(6)	170 165 166 155 153
YOMFUD (XXVIII)	0.75	—	—	0.74 0.86	3.032(3) 3.158(3), 3.197(3)	150.7 143.8, 151.4
LAFROC (XXIX)	0.88, 0.91, 0.92, 0.95 0.91, 0.92, 0.92, 0.91	2.637 2.697 3.096, 2.937 2.704 2.809	154.2 148.9 159.9, 138.9 154.8 139.8	0.85	2.937, 3.071	143.2, 160.7
LAFRUI (XXX)	0.71, 0.93, 0.88, 0.91	2.690 3.075	130.7 172.3	0.82	2.649 2.690	133.4 144.7
GUHKUS (XXXI)	0.91(2), 0.95(2) 0.96(2), 0.97(2)	2.765(3), 3.087(4) 3.344(4), 3.017(4)	164(4), 146(4) 156(5), 154(4)	0.99(2) 0.99(2)	2.773(4) 2.689(3)	159.4(2) 177(2)
SOWKEX (13)	0.88(2), 0.90(2), 0.91(2), 0.97(4) 0.84(2), 0.86(2), 0.89(2), 0.95(2)	3.1689(19), 3.329(2), 3.363(2), 3.1174(18) 3.0697(18), 3.1443(19), 3.2081(19)	157(2), 152(2), 165.9(19), 164.7(18) 164(3), 150(2), 174(2)	—	—	—
SOWKIB (14)	0.811(1 6). 0.811(1 7), 0.862(1 9),	2.979(3), 3.072(2)	160(2), 171.6(19)	0.80	3.081(9)	179.8

	0.873(16)					
SOWKOH (15)	0.91(2), 0.92(2), 0.913(18), 0.92(3)	3.020(2), 3.103(2)	160.9(17), 175.1(15)	—	—	—

Минимальная и максимальная длины связей N-N наблюдаются в структурах **XII** и **XXIIa** и равны 1.352 и 1.547 Å, соответственно. Аналогичные значения для параметра  $d(\text{N-N})$  составляют 0.71 (**XXX**), 0.74 (**VII**, **XVIII**), 0.75 (**XXVIII**) и 1.16 (**X**) Å. Причиной укорочения и удлинения длин связей N-N и N-H являются относительно низкая точность некоторых структур и некорректный учёт неупорядоченности молекул гидразина [28,31,33,39,44,52,53].

В 31 структуре из 37 (по 6 структурам данные некорректны или отсутствуют) наблюдалось 47 кристаллографически независимых молекул гидразина. Из них 32 занимают общие положения, 2 лежат на центрах инверсии, 10 находятся на осях второго порядка (рис. 14). Случаев расположения на кристаллографических плоскостях, за исключением самого гидразина, обнаружено не было. Всего известно 7 случаев разупорядоченности молекул гидразина по двум позициям и только один случай разупорядоченности по трем позициям [44].



**Рис. 14.** Распределение количества молекул гидразина по симметрии.

В общей сложности 47 молекул гидразина образуют 71 водородную связь типа N-H...A(O, N) и 67 водородных связей типа D(O, N)-H...N, суммарное количество всех водородных связей составляет  $71 + 67 - 3 - 1 = 134$ , поскольку в структуре **I** чистого гидразина количество водородных связей, где гидразин служит донором протона, равно количеству водородных связей, где гидразин служит акцептором водорода и в структуре **XVIII** одна водородная связь между двумя молекулами гидразина учитывается дважды. Также следует отметить, что в 5 структурах (**XIII**, **XVIII**, **XXVIII**, **XXIX**, **XXXI**) из общего числа гидразиносольватов обнаружено 7 бифуркатных связей.

Минимальное количество водородных связей, образуемых одной молекулой гидразина, равно одному (исключительный случай, структура **XXIIa**). Чаще всего гидразин использует весь свой потенциал и отдает до четырех и принимает до двух водородных связей, но известны и случаи, когда, наоборот, молекула гидразина отдает всего две водородные связи (или не дает вообще), но принимает 4 (две бифуркатные связи). Интересными примерами являются структуры **XIII** (молекула гидразина образует 7 водородных связей: 5

донорных (в том числе одна бифуркатная) и 2 акцепторных) и **XXVIII** (молекула гидразина принимает шесть водородных связей, рис. 12). В среднем же 47 молекул гидразина образуют 134 водородные связи, то есть на одну молекулу приходится 3 водородные связи. Как известно из [2,4], молекула пероксида водорода всегда образует как минимум 2 донорных и, как максимум, 4 акцепторных связей, что в сумме даёт 6 водородных связей. Это означает, что молекула пероксида водорода в пероксосоляватах может быть заменена на изосруктурную молекулу гидразина, тем самым образуя соответствующие гидразиносольваты.

Ряд гидразиносольватов получали непосредственно в стеклянных капиллярах в низкотемпературных приставках, зачастую в инертной атмосфере сухого азота [9–12]. Одни гидразиносольваты получали непосредственно при взаимодействии соответствующих веществ с гидразином, другие получали путем перекристаллизации исходных и конечных продуктов [29]. Некоторые кристаллы получали сразу при низких температурах, другие сначала смешивали при нагревании, затем охлаждали [31]. В определенных случаях гидразин осушали и дегазировали [34,55]. Встречались и случаи, когда монокристаллы выращивали при комнатной температуре [37].

Резюмируя вышеизложенное, можно выделить три основных способа получения кристаллов гидразиносольватов:

1. В капилляре (для веществ с низкими температурами плавления)
2. Из раствора при охлаждении (монокристаллы выпадают из маточного раствора)
3. Из раствора (растворитель медленно выпаривается, вследствие чего раствор насыщается гидразиносольватом и он выпадает в виде кристаллов).

Отдельно следует выделить способ, примененный для получения монокристаллов **XX**, поскольку является единственным случаем, где используют облучение ртутной лампой [42].

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

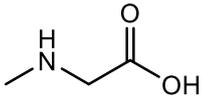
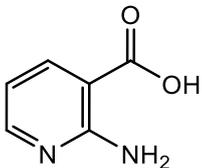
Получение пероксосольватов **1-9** и **11** было выполнено к.х.н. А.Г. Медведевым и к.х.н. Д.А. Гришановым (лаборатория пероксидных соединений и материалов на их основе ИОНХ РАН). Получение пероксосольватов **10** и **12**, а также всех гидразиносольватов выполнялось автором в лаборатории кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа ИОНХ РАН.

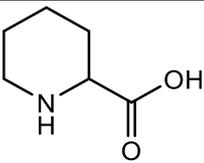
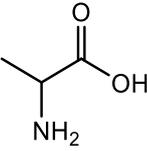
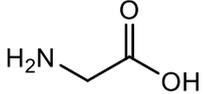
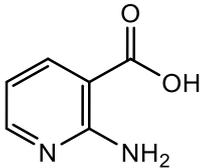
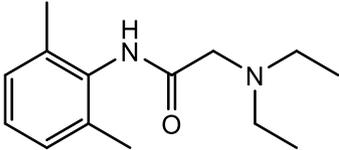
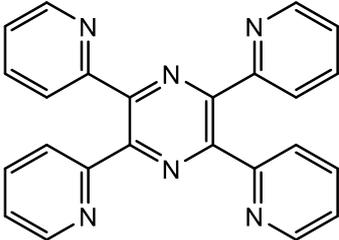
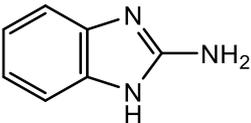
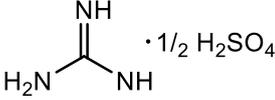
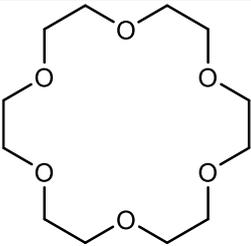
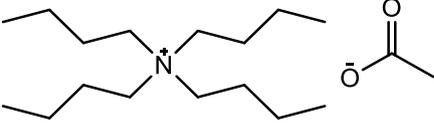
Рентгенодифракционные исследования всех соединений проведены автором в лаборатории кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа на базе оборудования ЦКП ИОНХ РАН.

### 2.1. Исходные соединения

Саркозин, фенилсерин, DL-пипеколиновая кислота, аланин, глицин, лидокаин, 2-аминоникотиновая кислота, 2,3,5,6-тетракис(пиридин-2-ил)пиразин, 2-аминобензимидазол, сульфат гуанидиния, 18-краун-6, ацетат тетрабутиламмония и гидрат гидразина были приобретены у Sigma-Aldrich; пероксид водорода - у Fisher Scientific. Циклические дипептиды были синтезированы по методике, описанной в [56]. Безводный гидразин получали перегонкой по методике, описанной в [57]. 96% пероксид водорода ( $\rho = 1.43$  г/мл при  $t = 20$  °С, [58]) был получен экстракцией из пероксосольвата серина [59,60]. Содержание пероксогрупп определяли перманганатометрическим титрованием [61].

**Таблица. 3.** Структурные формулы коммерчески доступных исходных коформеров.

Название коформера	Структурная формула	Состав
Саркозин		$\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{COOH}$
Фенилсерин		$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_3$

DL-пипеколиновая кислота		$C_6H_{11}NO_2$
Аланин		$C_3H_7NO_2$
Глицин		$NH_2CH_2COOH$
2-аминоникотиновая кислота		$C_6H_6N_2O_2$
Лидокаин		$C_{14}H_{22}N_2O$
2,3,5,6-тетракис(пиридин-2-ил)пирозин		$C_{24}H_{16}N_6$
2-аминобензимидазол		$C_7H_7N_3$
сульфат гуанидиния		$[NH_2C(=NH)NH_2]_2 \cdot H_2SO_4$
18-краун-6		$C_{12}H_{24}O_6$
Ацетат тетрабутиламмония		$(CH_3CH_2CH_2CH_2)_4N(OCOCH_3)$

## 2.2. Инструментальные методы анализа

*Рентгеноструктурный анализ.* Кристаллы извлекали из маточного раствора и покрывали инертным маслом для предотвращения контакта с атмосферной влагой, а затем устанавливали на верхнюю часть гониометрической головки и переносили в поток холодного газообразного азота. Сбор экспериментальных данных проводился на трехкружном дифрактометре SMART APEX II с использованием  $\text{MoK}_\alpha$  излучения (графитовый монохроматор,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) при температуре 150 К (для всех структур, за исключением **6** (230 К), **11** (123 К) и **12** (173 К)) с использованием режима  $\omega$ -сканирования. Были введены адсорбционные поправки, основанные на измерении интенсивностей эквивалентных отражений [62,63]. Структуры были расшифрованы прямыми методами и уточнены МНК по  $F^2$  с анизотропными тепловыми параметрами для всех неводородных атомов [64]. Все атомы водорода во всех структурах были найдены объективно из разностных рядов Фурье и уточнялись изотропно за исключением минорных компонент неупорядоченности молекул пероксида водорода и воды в структурах **8a** и **14**. Атомы водорода этих компонент размещались на линиях, соединяющих донорные и акцепторные атомы соответствующей Н-связи на расстояниях  $0.8 \text{ \AA}$  от атомов кислорода и уточнялись по схеме «наездника» с  $U_{\text{iso}}(\text{H})=1.5U_{\text{eq}}(\text{O})$ .

*Рентгенофазовый анализ* порошков проводили на дифрактометре D8 Advance diffractometer (Bruker AXS, Карлсруэ, Германия). Рентгенограммы записывались при комнатной температуре в диапазоне  $2\theta$  от  $5^\circ$  до  $50^\circ$  (для структур **8** и **9**) и до  $75^\circ$  (для структур **1** и **2**) с использованием  $\text{CuK}\alpha$  излучения при следующих условиях измерения: геометрия съемки на отражение, напряжение рентгеновской трубки 40 кВ, сила тока 40 мА, никелевый фильтр, детектор LYNXEYE, режим пошагового сканирования с шагом  $0.02^\circ \cdot 2\theta$ , время счета 0.5 с/шаг. Для обработки рентгенограмм использовали программное обеспечение DIFFRAC.SUITE Eva (Bruker) и DIFFRAC.SUITE TOPAS 4.2 (Bruker). Расчетные порошковые структуры были получены с использованием программного обеспечения Mercury (CCDC) и файлов CIF.

*Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК)* проводили на дифференциальном сканирующем калориметре DSC-60 PLUS фирмы Shimadzu. Уровень шума во всех экспериментах был менее 0.5 мкВт.

*Термогравиметрический анализ (ТГА)* проводили на приборах Thermobalance TG50 (Mettler Toledo, Швейцария) и TG 209 F1 (Netzsch, Германия).

*Элементный анализ* (содержание углерода, водорода и азота) проводили с использованием анализаторов PerkinElmer 2400 серии II (США) и EuroEA3000 (EuroVector, Италия).

*Масс-спектрометрический анализ* газообразных продуктов осуществляли на приборе QMS 403C Aeolos (Netzsch, Германия). Энергия ионизирующих электронов составляла 70 эВ.

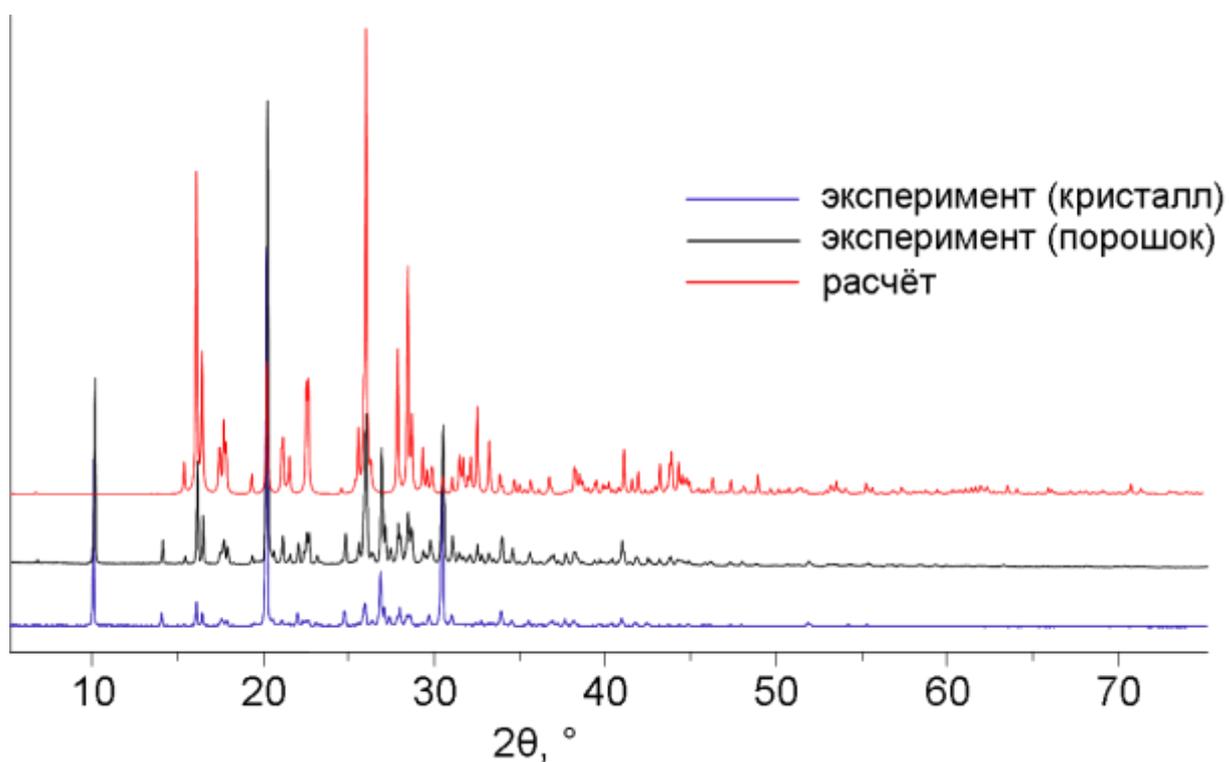
*ИК-Фурье* исследования проводили при комнатной температуре с использованием спектрометра Spectrum 65 (PerkinElmer, США), оборудованного модулем АТR.

Все исследованные в работе пероксосоливаты и гидразиносольваты представляют собой бесцветные кристаллические вещества, расплывающиеся на воздухе за время от нескольких секунд до нескольких часов. Исключением является только пероксосоливат 2-аминобензимидазола (**11**), сохраняющий стабильность на открытом воздухе как минимум несколько дней.

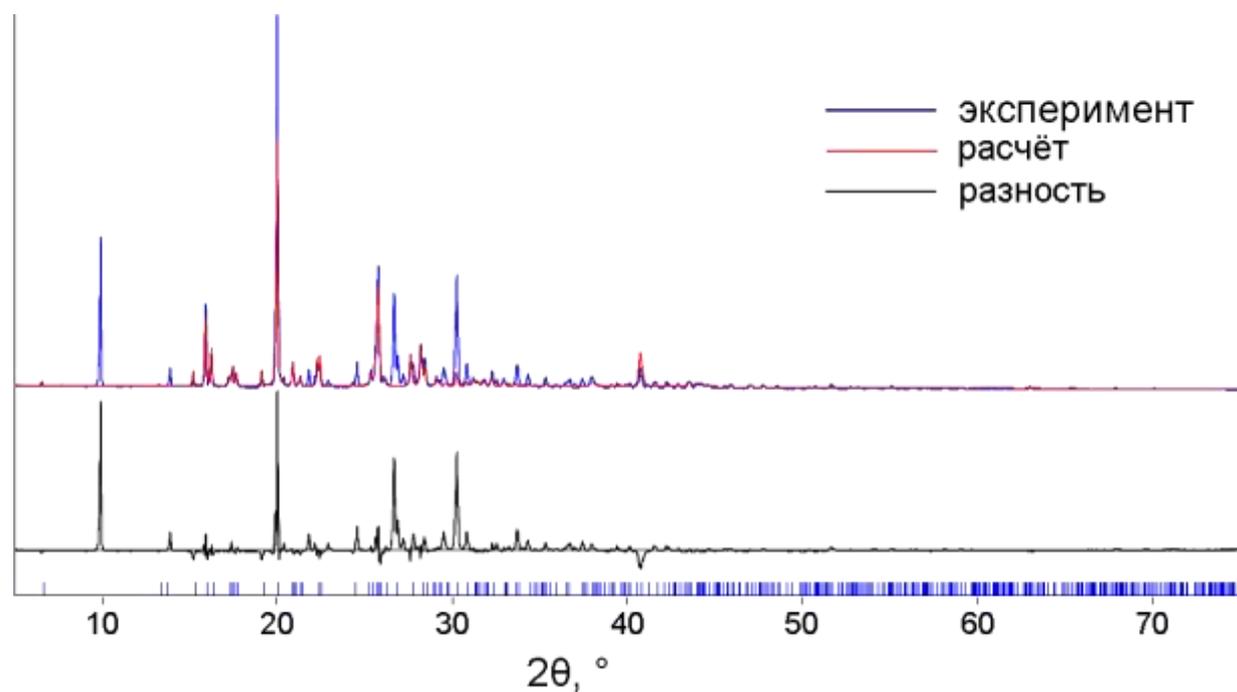
### **2.3. Получение монокристаллов пероксосоливатов органических соединений**

#### **Пероксосоливат саркозина $C_3H_7NO_2 \cdot H_2O_2$ (1)**

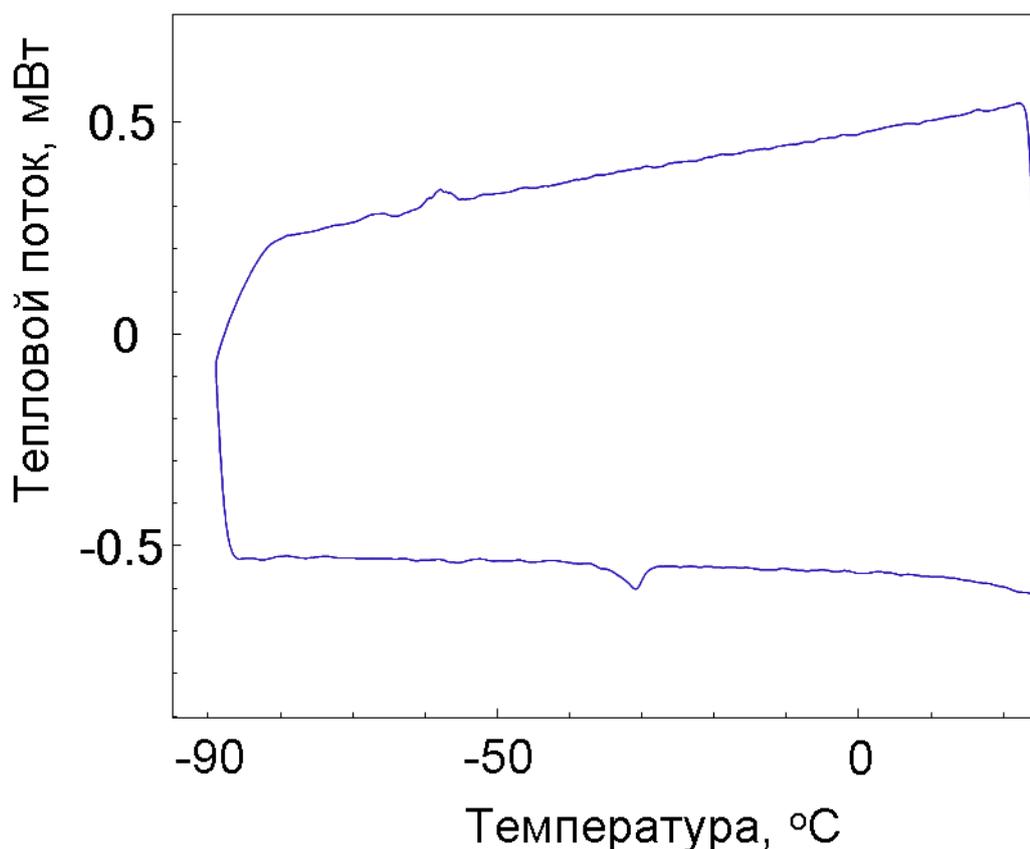
Саркозин (0.42 г, 4.72 ммоль) растворили в 96% перексиде водорода (0.5 мл, 20 ммоль). При охлаждении до  $-18^{\circ}C$  выпали бесцветные кристаллы пероксосоливата саркозина  $C_3H_7NO_2 \cdot H_2O_2$  с выходом 43%. Вычислено: ОО (пероксид), 25.99; N, 11.38; С, 29.27; Н, 7.37. Найдено: ОО(пероксид), 25.20; N, 11.14; С, 29.16; Н, 7.35.



**Рис. 15.** Рентгеновские порошковые дифрактограммы пероксосольвата саркозина  $C_3H_7NO_2 \cdot H_2O_2$  (1).



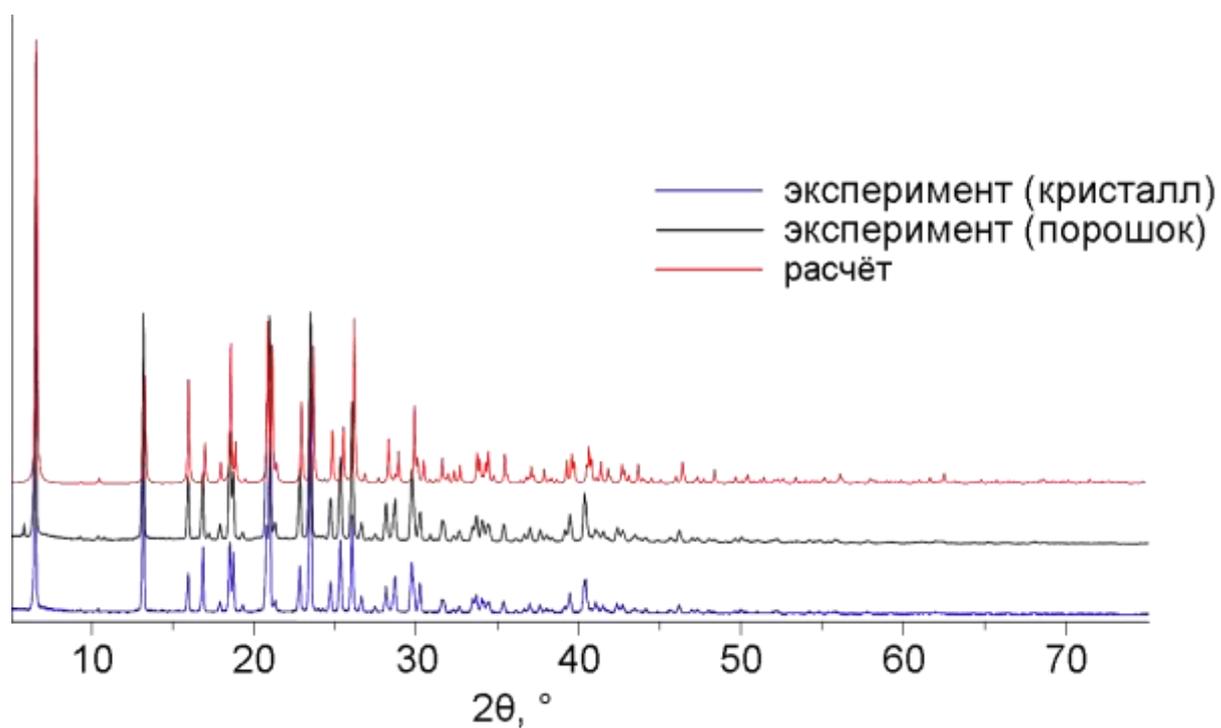
**Рис. 16.** Результаты уточнения по Ритвельду для пероксосольвата саркозина  $C_3H_7NO_2 \cdot H_2O_2$  (1).



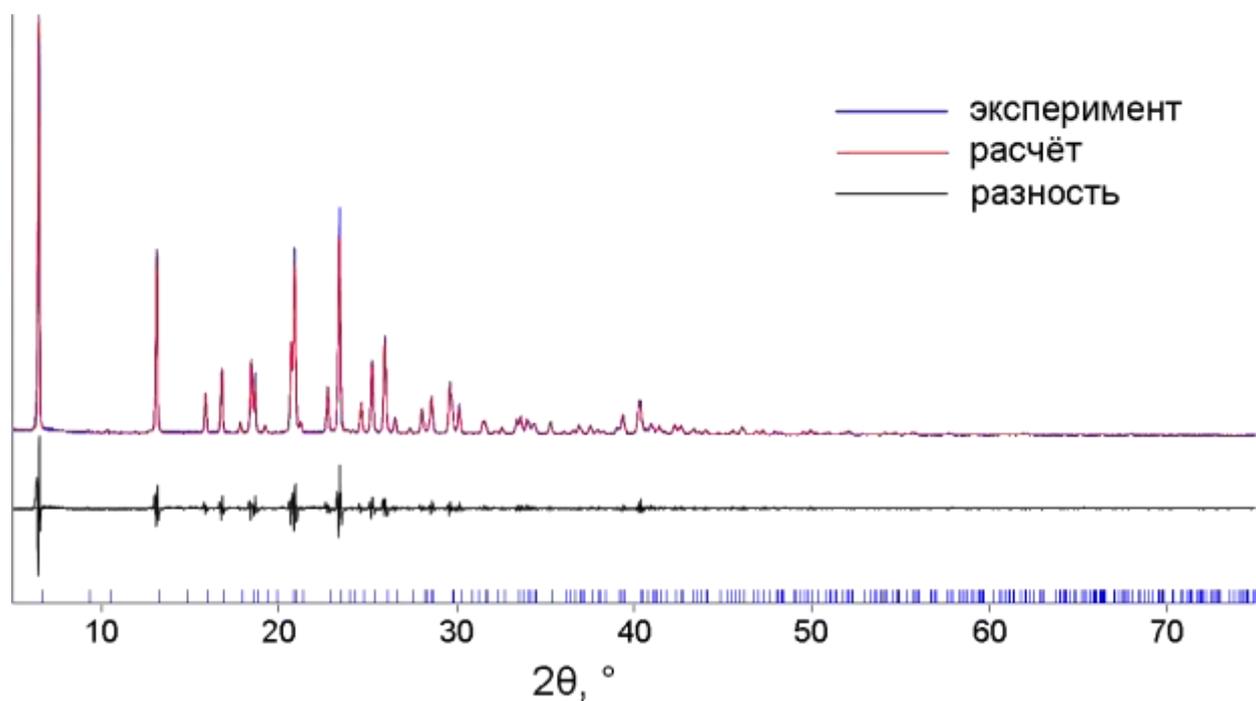
**Рис. 17.** Дифференциальная сканирующая калориметрия пероксосолявата саркозина (1). Эксперименты проводили при охлаждении от 20 °С до -90 °С с последующим нагреванием до 150 °С в потоке аргона со скоростью 5 °С/мин.

#### **Пероксосоляват фенилсерина $C_9H_{11}NO_3 \cdot H_2O_2$ (2)**

Фенилсерин (0.42 г, 2.3 ммоль) растворили в 96% перексиде водорода (0.5 мл, 20 ммоль). При охлаждении до -18°C выпали бесцветные кристаллы. Выход пероксосолявата фенилсерина  $C_9H_{11}NO_3 \cdot H_2O_2$  составил 28%. Вычислено: ОО (пероксид), 14.87; N, 6.51; С, 50.23; Н, 6.09. Найдено: ОО (пероксид), 14.34; N, 6.61; С, 50.23; Н, 6.09.



**Рис. 18.** Рентгеновские порошковые дифрактограммы пероксосолявата фенилсерина  $C_9H_{11}NO_3 \cdot H_2O_2$  (2).



**Рис. 19.** Результаты уточнения по Ритвельду для пероксосолявата фенилсерина  $C_9H_{11}NO_3 \cdot H_2O_2$  (2).

### **Пероксосолеват DL-пиперидин-2-карбоксилата $C_6H_{11}NO_2 \cdot 2H_2O_2$ (3)**

К 96% раствору пероксида водорода (0.5 мл, 20 ммоль) при комнатной температуре добавили небольшое количество пиперидиновой кислоты. После охлаждения полученного насыщенного раствора до  $-18^{\circ}C$  выпали бесцветные призматические кристаллы.

### **Пероксосолеват циклического дисаркозина $C_6H_{10}N_2O_2 \cdot H_2O_2$ (4)**

Дисаркозин (0,32 г, 2.25 ммоль) растворили в 68% пероксиде водорода (0.4 мл). Через час хранения при  $-18^{\circ}C$  в закрытом сосуде образовались бесцветные кристаллы. Выход 43%. Вычислено: ОО (пероксид), 18.16; N, 15.90; С, 40.91; Н, 6.87. Найдено: ОО (пероксид), 18.10; N, 15.19; С, 40.64; Н, 6.95.

### **Пероксосолеват циклического диаланина $C_6H_{10}N_2O_2 \cdot 2H_2O_2$ (5)**

Диаланин (0.21 г, 2.25 ммоль) растворили в 98% пероксиде водорода (0,4 мл). Полученный раствор хранили при  $-20^{\circ}C$  в закрытом сосуде; через час выпали бесцветные кристаллы. Выход 40%. Вычислено: ОО (пероксид), 15.22; N, 13.33; С, 34.29; Н, 6.71. Найдено: ОО (пероксид), 14.98; N, 13.41; С, 34.31; Н, 6.70.

### **Пероксосолеват циклического диглицина $C_4H_6N_2O_2 \cdot 2H_2O_2$ (6)**

Диглицин (0.18 г, 1.58 ммоль) растворили в 98% пероксиде водорода (0.4 мл). Полученный раствор хранили в закрытом сосуде при  $-20^{\circ}C$ . Спустя час образовались бесцветные кристаллы. Выход составил 45%. Вычислено: ОО (пероксид), 17.57; N, 15.38; С, 26.38; Н, 5.53. Найдено: ОО (пероксид), 17.43; N, 15.25; С, 26.43; Н, 5.53.

### **Пероксосолеват гидрата циклического диглицина**



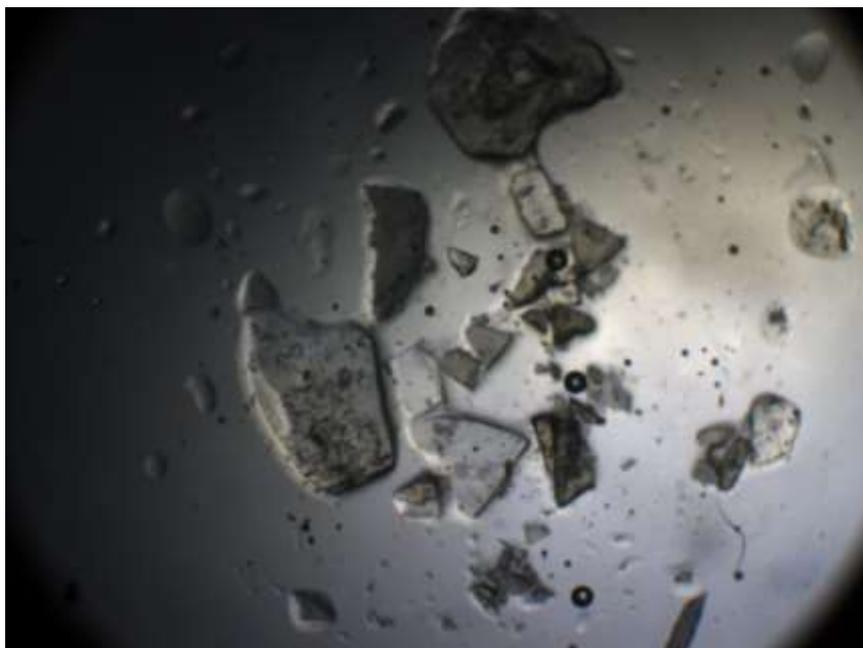
Циклический диглицин (0.14 г, 1.23 ммоль) растворили в 68% пероксиде водорода (0.4 мл). После хранения раствора в закрытом сосуде в течение часа

при  $-20^{\circ}\text{C}$  выпали бесцветные кристаллы с выходом 61%. Вычислено: ОО (пероксид), 17.90; N, 15.68; С, 26.88; Н, 5.64. Найдено: ОО (пероксид), 17.84; N, 15.43; С, 26.65; Н, 5.42.

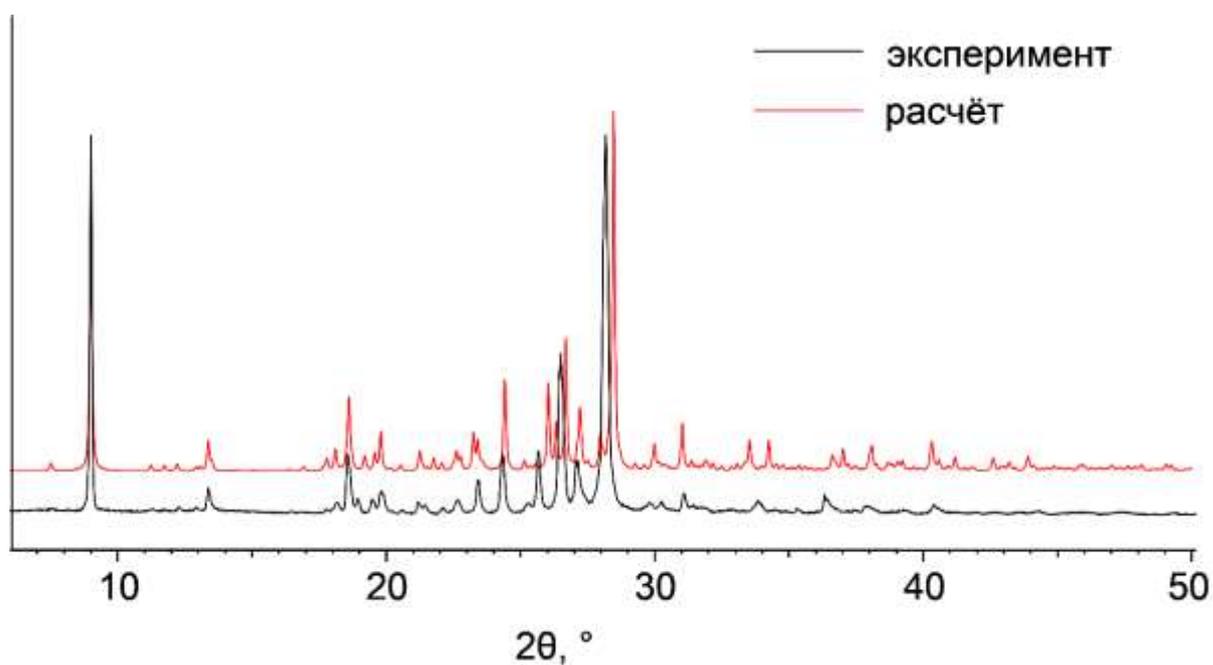
**Пероксосольваты 2-аминоникотиновой кислоты  $2\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$  (8) и его гидрата  $2\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 2.86\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 0.14\text{H}_2\text{O}$  (8a)**

2-аминоникотиновую кислоту (0.1 г, 0.72 ммоль) растворили в 0,4 мл 96% пероксиде водорода (16 ммоль). Полученный раствор хранили в закрытой колбе при  $-20^{\circ}\text{C}$ . Через час выпали бесцветные пластинчатые кристаллы, которые были отфильтрованы и высушены на фильтровальной бумаге. Выход составил 69%. Вычислено: С, 38.1; Н, 4.8; N, 14.8; ОО (пероксид), 25.4. Найдено: С, 38.1; Н, 4.8; N, 14.5; ОО (пероксид), 25.2.

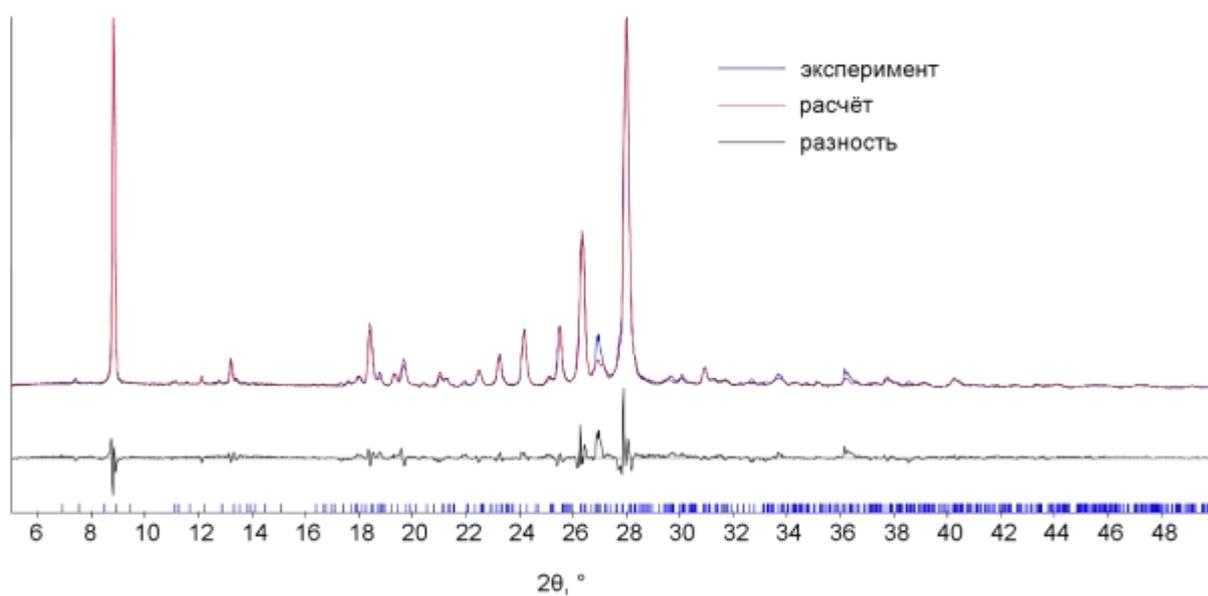
Для получения соединения **8a** использовали менее концентрированный (85%) раствор пероксида водорода [65].



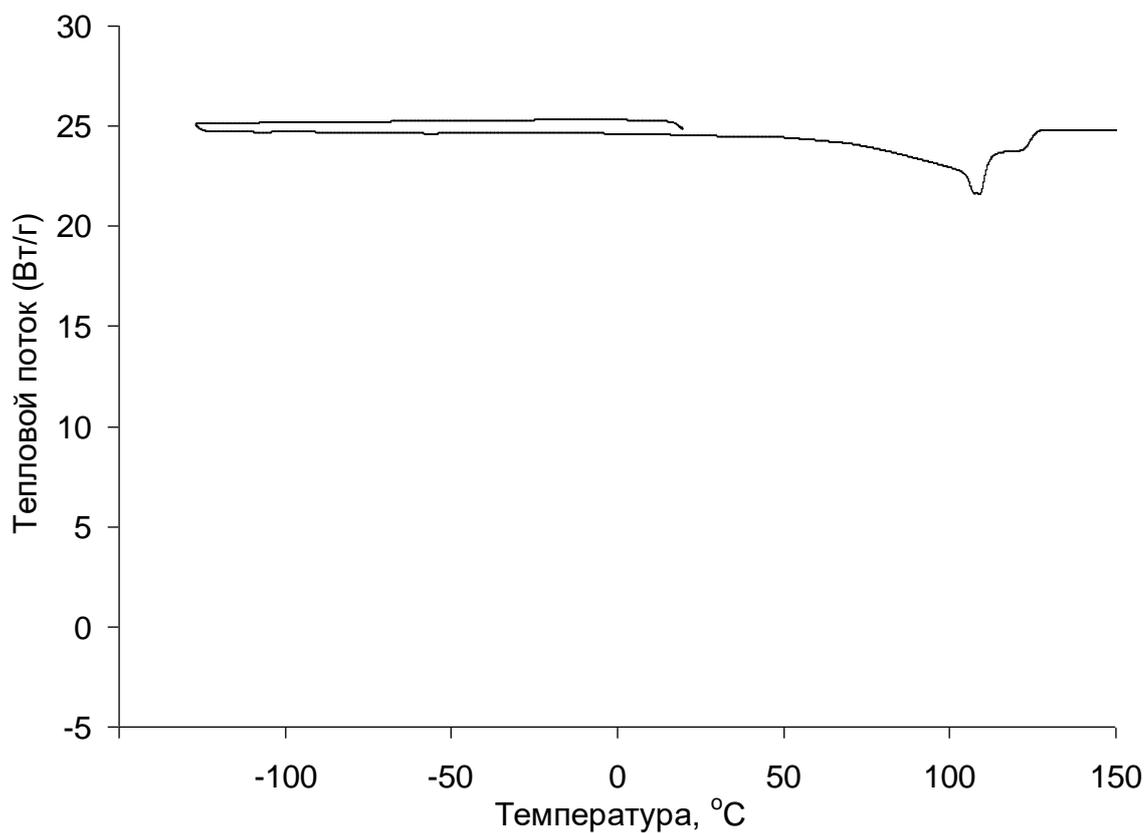
**Рис. 20.** Микрофотографии кристаллов пероксосольвата 2-аминоникотиновой кислоты.



**Рис. 21.** Рентгеновские порошковые дифрактограммы перексосольвата 2-аминоникотиновой кислоты (8).



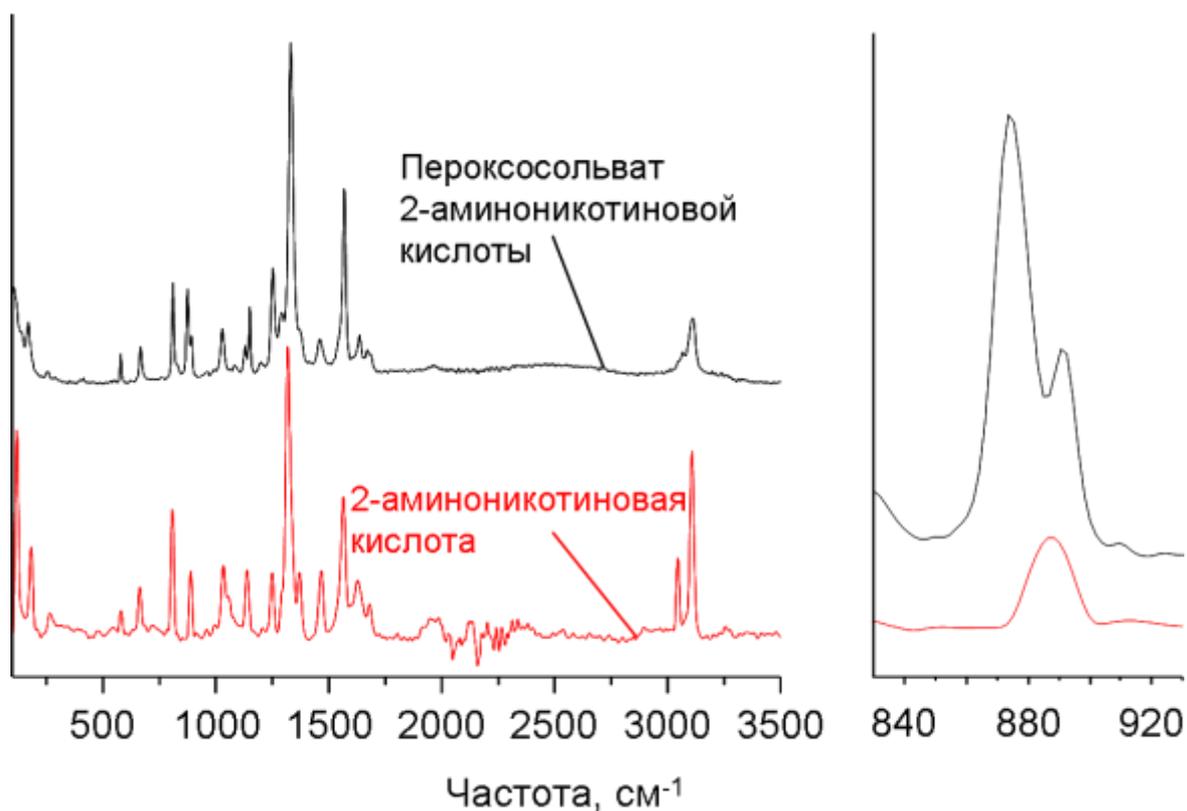
**Рис. 22.** Результаты уточнения по Ритвельду для перексосольвата 2-аминоникотиновой кислоты (8).



**Рис. 23.** Дифференциальная сканирующая калориметрия пероксосолявата 2-аминоникотиновой кислоты (8). Эксперименты проводили в диапазоне температур от 20 °С с последующим охлаждением до -120 °С и затем нагревали до 150 °С в потоке аргона со скоростью 10 °С/мин.



**Рис. 24.** ИК-Фурье спектры 2-аминоникотиновой кислоты, пероксида водорода и перексосольвата 2-аминоникотиновой кислоты.



**Рис. 25.** Спектры КР 2-аминоникотиновой кислоты, пероксида водорода и перексосольвата 2-аминоникотиновой кислоты.

### Пероксосолеват N-оксида лидокаина $C_{14}H_{22}N_2O_2 \cdot 3H_2O_2$ (9)

Лидокаин (0.25 г, 1.07 ммоль) растворили в 0.4 мл 96% пероксида водорода (16.15 ммоль). Полученный раствор хранили в закрытой колбе при  $-20$  °С. Через час выпали бесцветные призматические кристаллы, которые были отфильтрованы и высушены на фильтровальной бумаге. Выход составил 83%. Вычислено: С, 47.7; Н, 8.0; N, 7.9; ОО (пероксид), 27.2. Найдено: С, 47.7; Н, 8.1; N, 7.6; ОО (пероксид), 27.0.



Рис. 26. Микрофотографии кристаллов пероксосолевата N-оксида лидокаина.

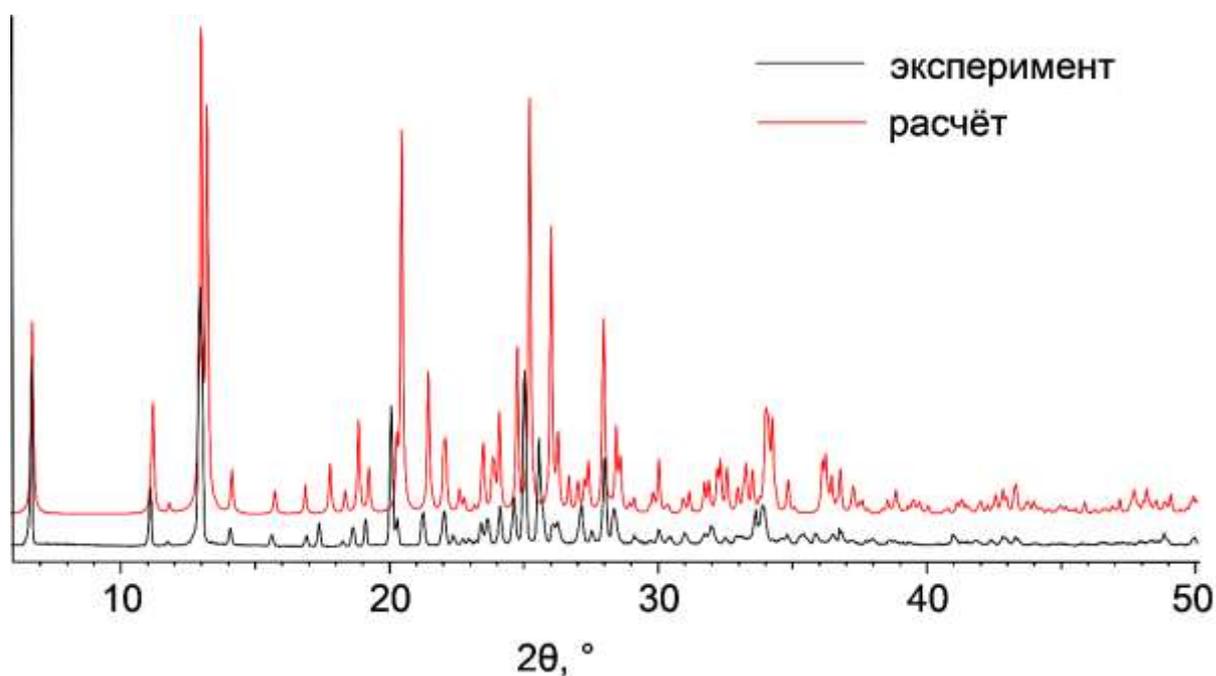
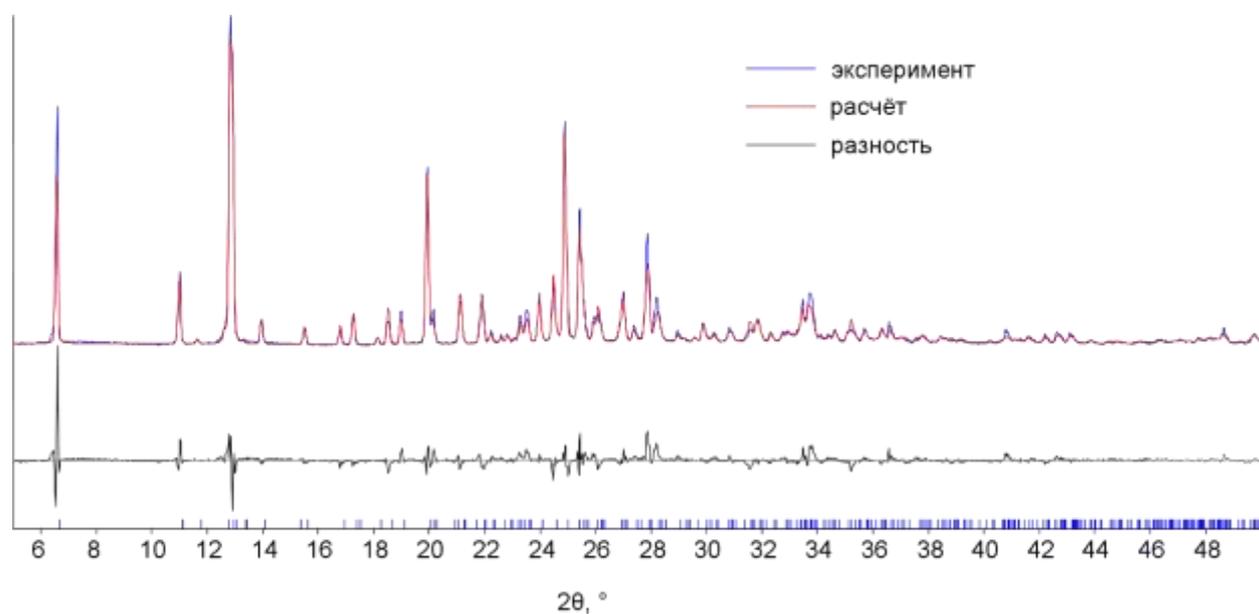
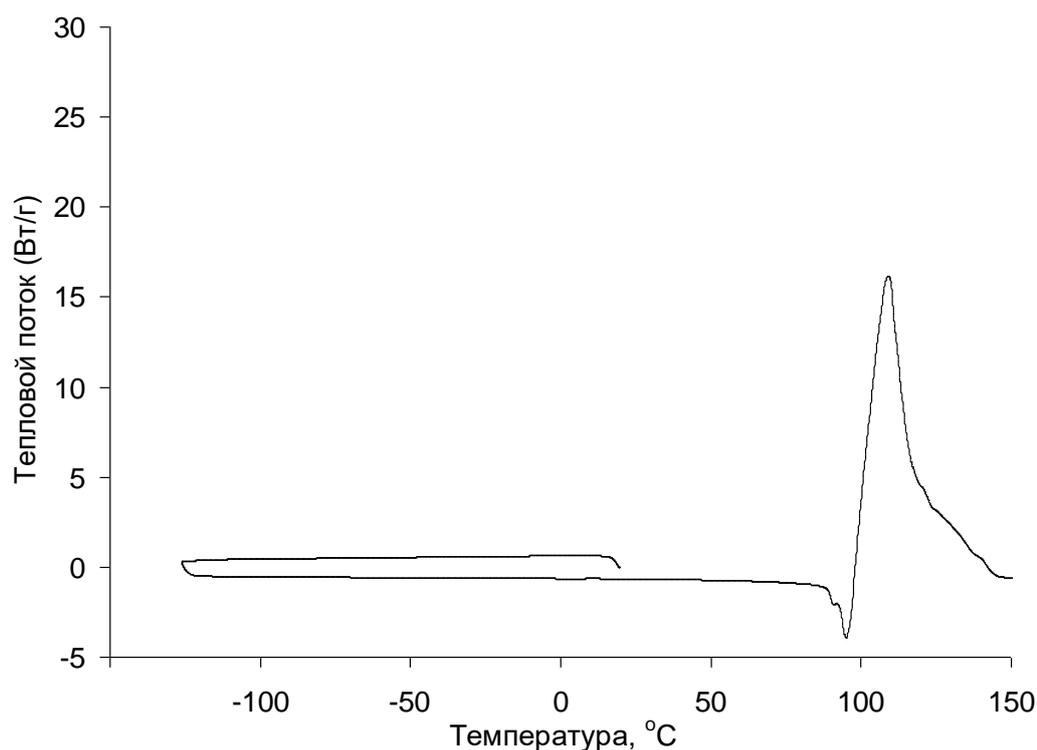


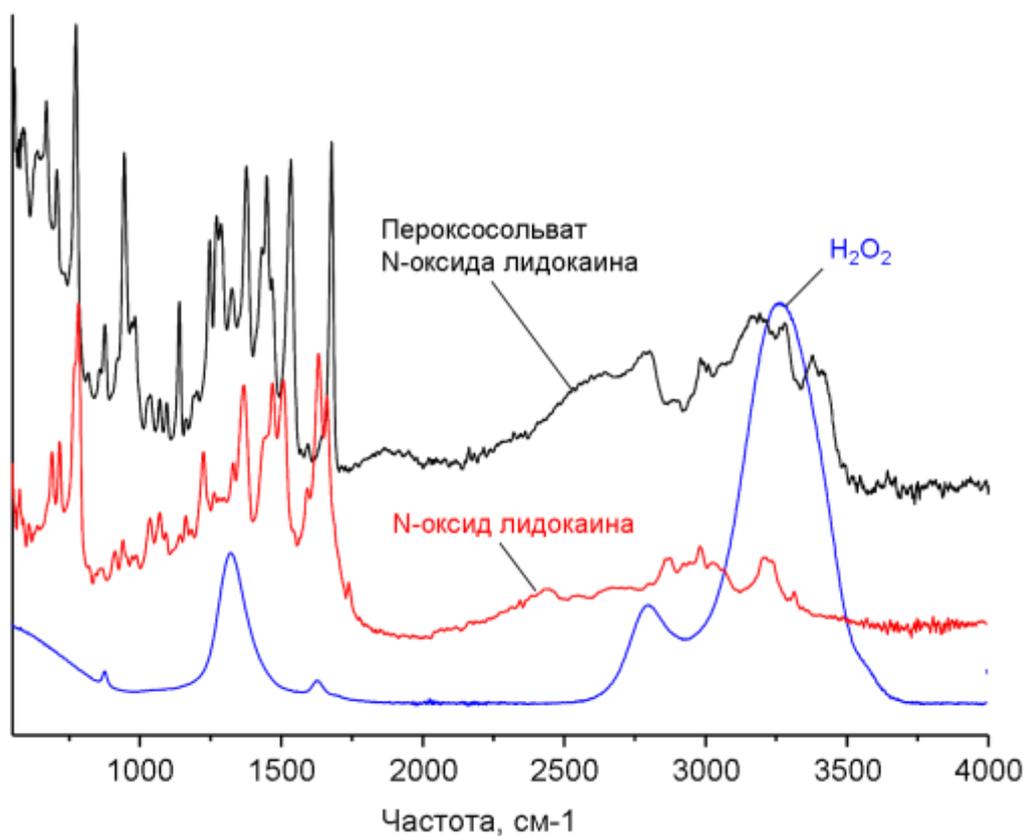
Рис. 27. Рентгеновские порошковые дифрактограммы пероксосолевата N-оксида лидокаина (9).



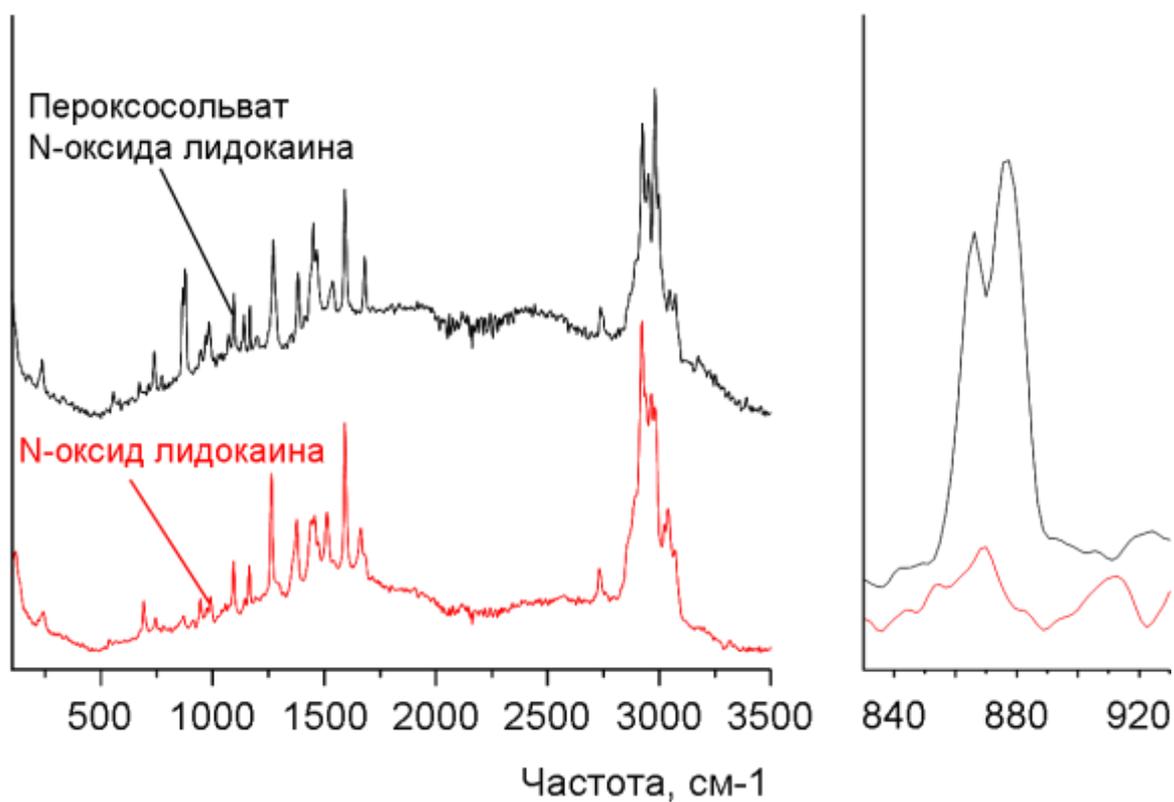
**Рис. 28.** Результаты уточнения по Ритвельду для пероксосолявата пероксосолявата N-оксида лидокаина (9).



**Рис. 29.** Дифференциальная сканирующая калориметрия пероксосолявата N-оксида лидокаина (9). Эксперименты проводили в диапазоне температур от 20 °C с последующим охлаждением до -120 °C и затем нагревали до 150 °C в потоке аргона со скоростью 10 °C/мин.



**Рис. 30.** ИК-Фурье спектры N-оксида лидокаина, пероксида водорода и перексосолевата N-оксида лидокаина.



**Рис. 31.** Спектры КР N-оксида лидокаина, пероксида водорода и перексосолевата N-оксида лидокаина.

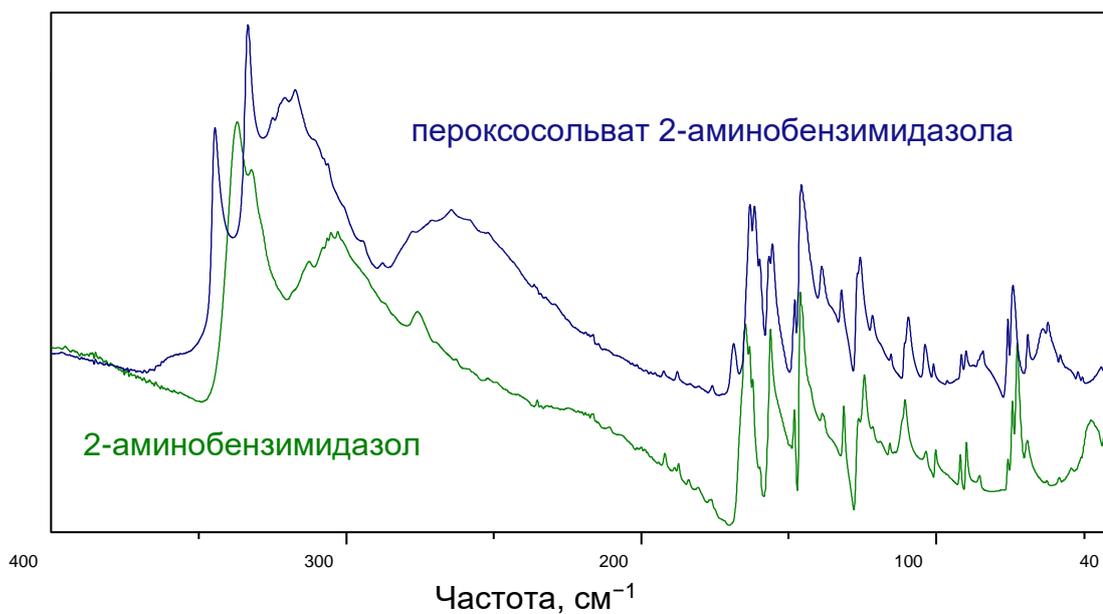
**Пероксосо́льват 2,3,5,6-тетраки́с(пиридин-2-ил)пира́зина  $C_{24}H_{16}N_6 \cdot 4.75H_2O_2$**   
**(10)**

Коммерчески доступное исходное вещество 2,3,5,6-тетраки́с(пиридин-2-ил)пира́зин растворили в 96% пероксиде водорода до насыщения; после охлаждения полученного насыщенного раствора до  $-18^{\circ}C$  получили бесцветные призматические кристаллы.

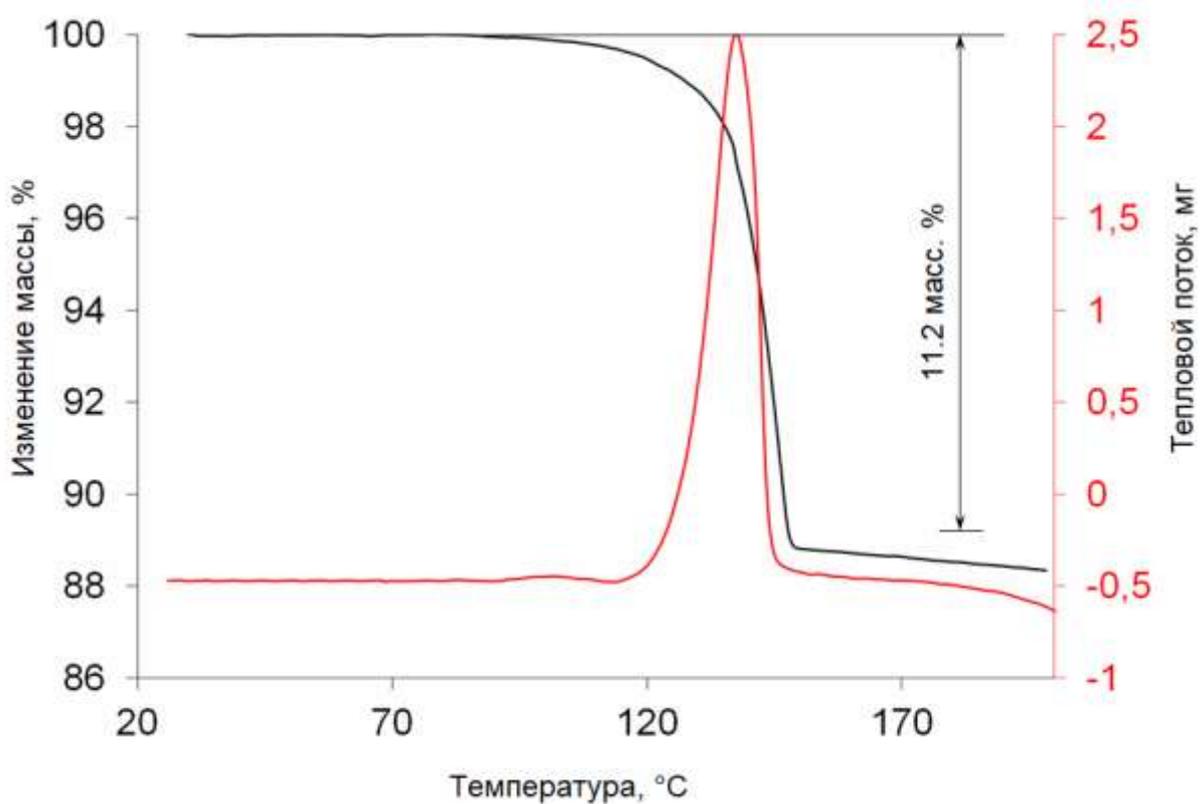
Центросимметричная молекула пероксида  $H61/O61/O61^i/H61^i$  [операция симметрии  $i$ : 1-x, -y, 1-z] оказалась частично заселенной. Одновременное уточнение заселенности и тепловых параметров для атома  $O61$  не было стабильным и привело к колебаниям заселенностей между 0.46 и 0.53 для последовательных циклов уточнения. Поэтому для окончательного уточнения заселенность была зафиксирована как 0.5. Ароматические водородные атомы были помещены в расчетные положения с заданной длиной связи  $C-H$ , равной  $0.95 \text{ \AA}$  и уточнены согласно модели «наездника» с параметрами относительного изотропного смещения  $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(C)$ .

**Пероксосо́льват 2-аминобензимидазола  $2C_7H_7N_3 \cdot H_2O_2$  (11)**

Небольшое количество 2-аминобензимидазола (0.42 г, 3.16 ммоль) растворили в 96% пероксиде водорода (0.5 мл, 20 ммоль). Полученный раствор хранили в закрытом сосуде при  $-18^{\circ}C$ , через час выпали бесцветные кристаллы. Содержание пероксида водорода оценивали перманганатометрически. Вычислено:  $OO$  (пероксид), 11.58; N, 27.98; C, 55.99; H, 5.37. Найдено:  $OO$  (пероксид), 11.42; N, 27.75; C, 55.89; H, 5.35.



**Рис. 32.** ИК-спектры 2-аминобензимидазола и пероксосольвата 2-аминобензимидазола.



**Рис. 33.** Термический анализ пероксосольвата 2-аминобензимидазола: термогравиметрия (черная кривая) и дифференциальная сканирующая калориметрия (красная кривая). Эксперименты проводили в диапазоне температур 25-200  $^{\circ}\text{C}$  в токе аргона при скорости нагрева 5  $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ .

Температурно-зависимая стабильность кристаллического пероксосольвата 2-аминобензимидазола  $2C_7H_7N_3 \cdot H_2O_2$  была исследована методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ) (рис. 33). На кривой ДСК (красная кривая) присутствует экзотермический пик, начинающийся при  $125^\circ C$  с максимумом при  $138^\circ C$ , что объясняется разложением пероксосоединения с тепловым эффектом  $116 \text{ Дж г}^{-1}$ . Этот экзотермический пик соответствует потере веса образца  $11.2 \text{ масс. \%}$  согласно данным ТГ, что соответствует разложению сольватированной перекиси водорода и выделению кислорода и испарению воды. Температура разложения **11** выше соответствующего значения для пероксосольватов глицина и L-серина [66] и приблизительно соответствует неорганическим кристаллическим пероксокомплексам германия и теллура [67,68].

ИК-Фурье спектры пероксосольвата 2-аминобензимидазола (рис. 32) показывает полосы вибрации в соответствии с ранее сообщенными данными для чистого 2-аминобензимидазола [69]. Спектр **11** также содержит широкие полосы пероксида водорода с максимумами при  $2700$  и  $3175 \text{ см}^{-1}$ , соответствующими симметричному и асимметричному растяжению O-O-H и O-H растяжение группы OOH, соответственно [69,70].

#### **Пероксосольват сульфата гуанидиния $2(CH_6N_3)^+SO_4^{2-} \cdot H_2O_2$ (12)**

Сульфат гуанидиния растворили в  $0.5 \text{ мл}$   $96\%$  пероксида водорода ( $20 \text{ ммоль}$ ). В полученном насыщенном растворе при охлаждении до  $-18^\circ C$  выпали бесцветные кристаллы.

### **2.4. Получение монокристаллов гидразиносольватов органических соединений**

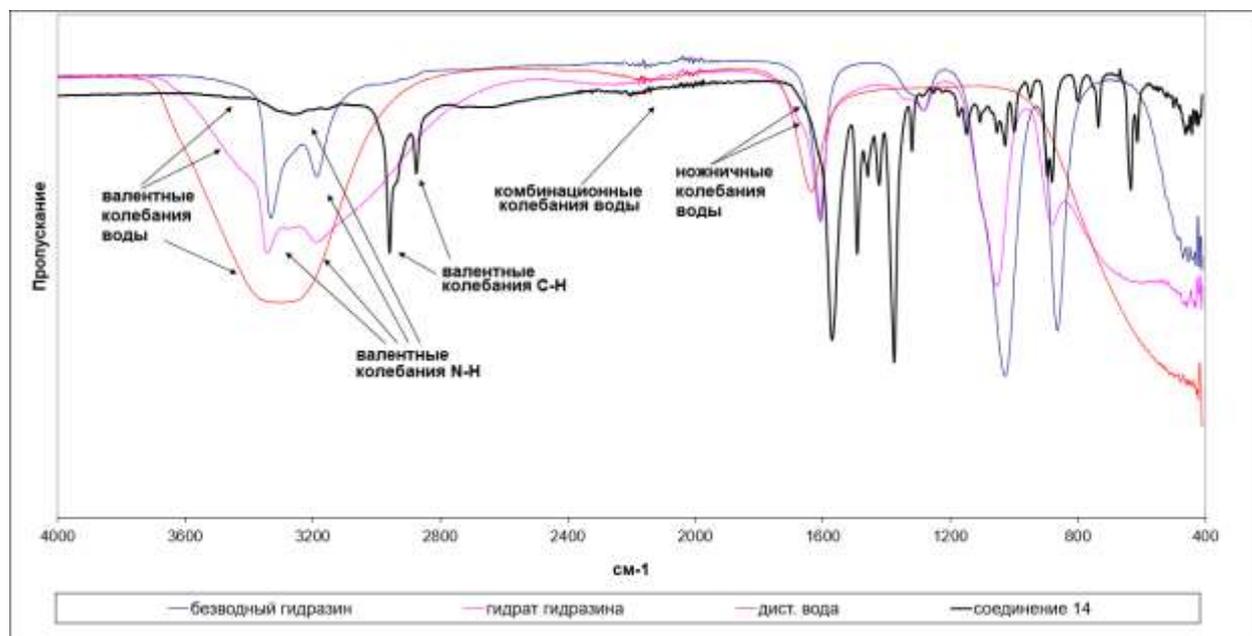
#### **Гидразиносольват 18-краун-6 эфира $C_{12}H_{24}O_6 \cdot 2N_2H_4$ (13)**

Небольшое количество 18-краун-6 эфира ( $0.01 \text{ г}$ ,  $0.04 \text{ ммоль}$ ) смешали с безводным гидразином ( $1 \text{ мл}$ ), однако каких-либо признаков растворения не наблюдалось даже при интенсивном встряхивании, вследствие чего смесь

нагрели до 50°C на масляной бане, получили две несмешивающиеся жидкие фазы. Смесь оставили при комнатной температуре на сутки, после чего выпали бесцветные кристаллы (из расплава, т.к.  $t_{пл}$ (эфира) ~37°C) гидразиносольвата. Полученные кристаллы очень нестабильны на воздухе и быстро растворяются в перфторированном масле FomblinYR-1800, используемом для монтажа кристаллов на гониометрическую головку.

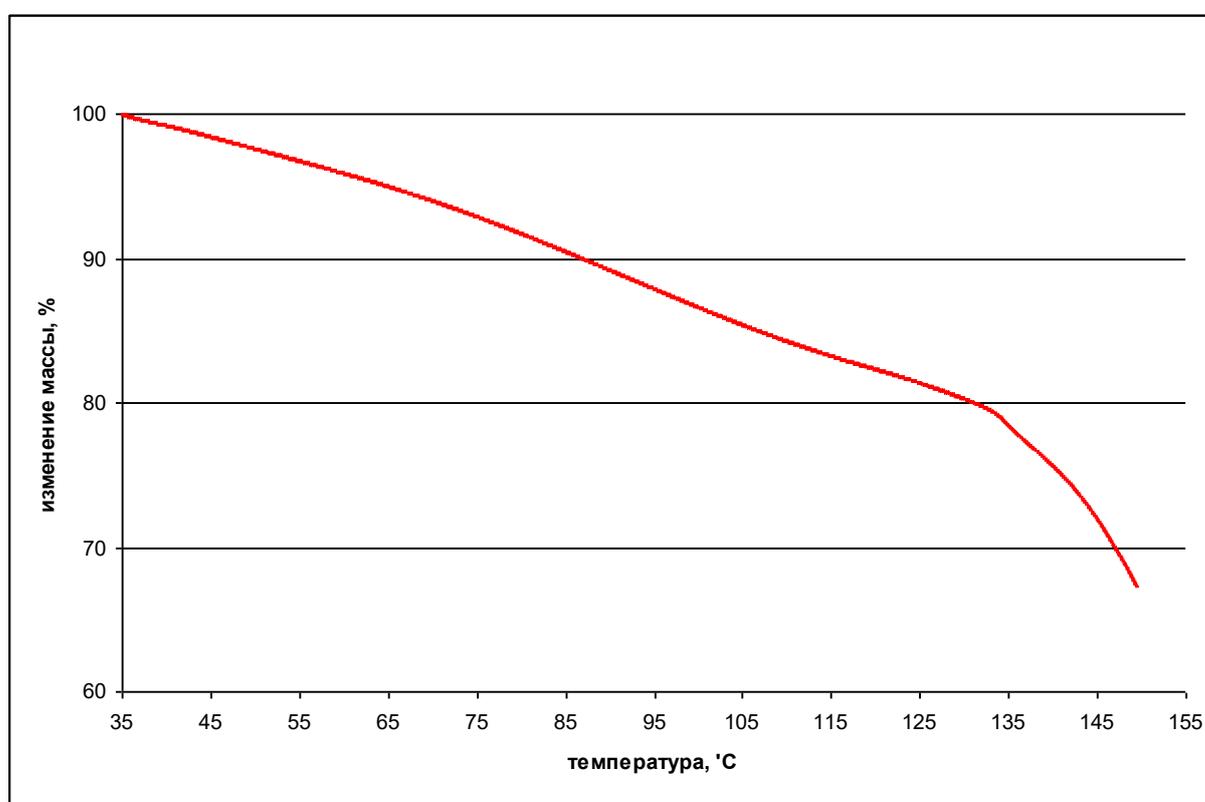
### Гидразиносольват гидрата ацетата тетрабутиламмония (*n*-Bu)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>AcO<sup>-</sup>•0.9N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>•0.1H<sub>2</sub>O (14)

Небольшое количество ацетата тетрабутиламмония (~0.01 г, 0.033 ммоль) из только что вскрытой банки смешали с безводным гидразином (1 мл) в стеклянной виале и нагрели до 50°C в масляной бане до полного растворения. После этого раствор охладил и в течение нескольких дней держали при температуре 5°C. Полученные бесцветные кристаллы были нестабильны и быстро растворялись на открытом воздухе.



**Рис. 34.** ИК-Фурье спектры безводного гидразина (синяя кривая), гидрата гидразина (пурпурная кривая), дистиллированной воды (красная кривая) и кристаллического (*n*-Bu)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>AcO<sup>-</sup>•0.9N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>•0.1H<sub>2</sub>O (соединение **14**, черная кривая).

Спектры ИК-Фурье безводного гидразина (синяя кривая), гидрата гидразина (пурпурная кривая), дистиллированной воды (красная кривая) и кристаллического  $(n\text{-Bu})_4\text{N}^+\text{AcO}^- \cdot 0.9\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 0.1\text{H}_2\text{O}$  (соединение **14**, черная кривая) были зарегистрированы в области  $400\text{-}4000\text{ см}^{-1}$ . В спектрах чистого гидразина  $\text{N}_2\text{H}_4$  и  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  наблюдаются валентные колебания N-H при  $3190$  и  $3330\text{ см}^{-1}$ . Как и ожидалось, в спектре **14** эти полосы намного менее интенсивны из-за сильной H-связи между гидразином и ацетат-анионом. В спектре **12** отчетливо видны валентные и ножничные колебания воды, что подтверждает результаты рентгеноструктурных исследований.



**Рис. 35.** Термогравиметрический анализ соединения **14**.

Термогравиметрические измерения проводили в тиглях из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при скорости нагрева  $2\text{ °C/мин}$  в диапазоне температур  $35\text{--}150\text{ °C}$  в потоке аргона ( $\text{Ar} > 99,998\%$ ). Образец **14** ( $24.73\text{ мг}$ ) взвешивали на аналитических весах SARTORIUS RESEARCH R 160P с точностью  $1 \cdot 10^{-2}\text{ мг}$ . Образец начал терять свой вес с самого начала измерения, а зарегистрированные в газовой фазе ионы с соотношением  $m/z = 18$  и  $32$  а.е.м. были отнесены к  $(\text{H}_2\text{O})^+$  и  $(\text{N}_2\text{H}_4)^+$

соответственно. Соотношение гидразин/вода близко к 8 а.е.м. по всем спектрам, что подтверждает состав  $(n\text{-Bu})_4\text{N}^+\text{AcO}^- \cdot 0.9(\text{N}_2\text{H}_4) \cdot 0.1(\text{H}_2\text{O})$ , полученный из рентгеноструктурного анализа.

#### **Гидразиносольват ацетата тетрабутиламмония $(n\text{-Bu})_4\text{N}^+\text{AcO}^- \cdot \text{N}_2\text{H}_4$ (15)**

Ацетат тетрабутиламмония сушили в вакуумном эксикаторе над  $\text{P}_2\text{O}_5$  в течение месяца. Полученный порошок растворили в небольшом количестве безводного гидразина (1 мл) в сухом перчаточном боксе в атмосфере аргона. Полученный раствор оставили на несколько дней при 5 °С. Выпавшие кристаллы были нестабильны и быстро растворялись на открытом воздухе.

**Таблица 4.** Кристаллографические данные и некоторые параметры рентгеноструктурного анализа (для структур 1-6).

Структура	1	2	3	4	5	6
Формула	$C_3H_7NO_2 \cdot H_2O_2$	$C_9H_{11}NO_3 \cdot H_2O_2$	$C_6H_{11}NO_2 \cdot 2H_2O_2$	$C_6H_{10}N_2O_2 \cdot H_2O_2$	$C_6H_{10}N_2O_2 \cdot 2H_2O$ 2	$C_4H_6N_2O_2 \cdot 2H_2O_2$
<i>Fw</i>	123.11	215.20	197.19	176.18	210.19	182.14
Сингония	Моноклинная	Тетрагональная	Моноклинная	Моноклинная	Триклинная	Триклинная
Пространственная группа	<i>Pc</i>	<i>P</i> $\bar{4}21c$	<i>P2</i> <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P2</i> <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> , Å	13.1669(7)	18.7167(5)	6.5739(4)	8.2527(13)	7.439(2)	5.654(3)
<i>b</i> , Å	6.3974(4)	18.7167(5)	22.9278(15)	6.6341(10)	8.215(2)	5.802(3)
<i>c</i> , Å	10.7817(6)	5.7741(3)	6.0647(4)	15.034(2)	8.298(2)	6.648(3)
$\alpha$ , °	90.00	90.00	90.00	90.00	97.332(4)	76.505(8)
$\beta$ , °	90.605(1)	90.00	93.770(1)	99.847(2)	104.578(4)	66.440(7)
$\gamma$ , °	90.00	90.00	90.00	90.00	104.053(4)	79.984(8)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	908.13(9)	2022.75(13)	912.12(10)	811.0(2)	466.4(2)	193.57(17)
<i>Z</i>	6	8	4	4	2	1
F(000)	396	912	424	376	224	96
$\rho$ (выч.), г·см <sup>-3</sup>	1.351	1.413	1.436	1.443	1.497	1.563
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	0.125	0.116	0.13	0.121	0.134	0.148
<i>T</i> , К	150	150	150	150	150	230
Количество собранных отражений	10591	23552	9809	7903	4702	1848
Количество независимых отражений ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	2766 (0.0172)	1693 (0.0429)	2418 (0.0183)	1955 (0.0238)	1610 (0.0377)	850 (0.0227)
Количество отражений с <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	2700	1518	2170	1740	1340	698
Диапазон $\theta$ , °	3.09-30.50	2.18-29.98	3.11-29.00	2.64-27.99	2.59-25.03	3.40-26.99
Количество параметров	325	188	178	157	153	94
<i>R</i> <sub>1</sub> [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	0.0243	0.0299	0.0306	0.0340	0.0555	0.0417
<i>wR</i> <sub>2</sub> (по всем данным)	0.0669	0.0778	0.0837	0.1046	0.1594	0.1242
Добротность	1.047	1.055	1.078	1.095	1.109	1.053
Остаточная электронная плотность, Δρ <sub>max</sub> , min, e Å <sup>-3</sup>	0.263 / -0.130	0.327 / -0.148	0.44 / -0.19	0.347 / -0.195	0.570 / -0.259	0.170 / -0.238

**Таблица 5.** Кристаллографические данные и некоторые параметры рентгеноструктурного анализа (для структур 7-10).

Структура	7	8	8a	9	10
Формула	$C_4H_6N_2O_2 \cdot 1.786H_2O_2 \cdot 0.214H_2O$	$2C_6H_6N_2O_2 \cdot 3H_2O_2$	$2C_6H_6N_2 \cdot 2.86H_2O_2 \cdot 0.14H_2O$	$C_{14}H_{22}N_2O_2 \cdot 3H_2O_2$	$C_{24}H_{16}N_6 \cdot 4.75H_2O_2$
<i>F</i> <sub>w</sub>	178.72	378.30	376.02	352.38	550.00
Сингония	Триклинная	Триклинная	Триклинная	Триклинная	Моноклинная
Пространственная группа	$P \bar{1}$	$P \bar{1}$	$P \bar{1}$	$P \bar{1}$	$P2_1/n$
<i>a</i> , Å	5.5006(8)	10.2710(4)	10.2699(10)	8.3688(8)	19.000(7)
<i>b</i> , Å	5.8258(8)	12.3992(5)	12.3822(12)	8.6038(8)	7.382(3)
<i>c</i> , Å	6.5611(9)	14.0420(6)	14.0310(14)	13.3589(13)	20.212(7)
$\alpha$ , °	76.395(2)	71.941(1)	71.7311(14)	77.4155(15)	90.00
$\beta$ , °	67.816(2)	73.299(1)	73.2293(14)	84.6898(16)	114.271(5)
$\gamma$ , °	79.145(2)	89.189(1)	89.3055(14)	69.7197(15)	90.00
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	188.07(5)	1622.94(11)	1616.2(3)	880.43(15)	2584.3(16)
<i>Z</i>	1	4	4	2	4
F(000)	94	792	787	380	1150
$\rho$ (выч.), г·см <sup>-3</sup>	1.578	1.548	1.545	1.329	1.414
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	0.149	0.136	0.136	0.109	0.11
<i>T</i> , К	150	150	150	150	150
Количество собранных отражений	1974	18066	18057	9945	16397
Количество независимых отражений ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	909 (0.0085)	8574 (0.0170)	8550 (0.0168)	4673 (0.0178)	4563 (0.0354)
Количество отражений с <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	837	7008	7045	3752	3870
Диапазон $\theta$ , °	3.41-28.00	1.60-29.00	1.60- 29.00	2.58-29.00	1.24-25.05
Количество параметров	100	622	636	338	388
<i>R</i> <sub>1</sub> [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	0.0385	0.0376	0.0389	0.0396	0.0896
<i>wR</i> <sub>2</sub> (по всем данным)	0.1049	0.1122	0.1186	0.1061	0.1908
Добротность	1.055	1.032	1.035	1.051	1.168
Остаточная электронная плотность, Δρ <sub>max,min</sub> , e Å <sup>-3</sup>	0.285 / -0.222	0.425 / -0.279	0.410 / -0.351	0.361 / -0.230	0.39 / -0.36

**Таблица 6.** Кристаллографические данные и некоторые параметры рентгеноструктурного анализа (для структур 11-15).

Структура	11	12	13	14	15
Формула	$2C_7H_7N_3 \cdot H_2O_2$	$2(CH_6N_3)^+SO_4^{2-} \cdot H_2O$ 2	$C_{12}H_{24}O_6 \cdot 2N_2H_4$	$Bu_4N^+AcO^- \cdot 0.9N_2H_4 \cdot 0.1H_2O$	$Bu_4N^+AcO^- \cdot N_2H_4$
<i>Fw</i>	300.33	250.25	328.42	332.19	333.55
Сингония	Орторомбическая	Моноклинная	Моноклинная	Орторомбическая	Орторомбическая
Пространственная группа	<i>Pbcp</i>	<i>C2</i>	<i>P2<sub>1</sub></i>	<i>Pccp</i>	<i>Pccp</i>
<i>a</i> , Å	9.5406(14)	12.2995(19)	7.7920(7)	16.7939(4)	16.8256(5)
<i>b</i> , Å	9.1665(13)	10.3919(16)	14.2386(13)	17.0018(5)	17.1025(5)
<i>c</i> , Å	15.890(2)	8.5670(13)	7.9049(7)	15.0341(3)	15.0186(5)
$\alpha$ , °	90.00	90.00	90.00	90.00	90.00
$\beta$ , °	90.00	99.691(2)	94.487(1)	90.00	90.00
$\gamma$ , °	90.00	90.00	90.00	90.00	90.00
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1389.7(3)	1079.4(3)	874.34(14)	4292.63(18)	4321.8(2)
<i>Z</i>	4	4	2	8	8
<i>F</i> (000)	632	528	360	1498	1504
$\rho_{(выч.)}$ , г·см <sup>-3</sup>	1.435	1.540	1.247	1.028	1.025
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	0.102	0.325	0.099	0.067	0.066
<i>T</i> , К	123	173	150	150	150
Количество собранных отражений	14321	4969	10331	38229	70096
Количество независимых отражений ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	2033 (0.0247)	2550 (0.0204)	2635 (0.0179)	4665 (0.0222)	4676 (0.0333)
Количество отражений с <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	1833	2478	2439	4086	4028
Диапазон $\theta$ , °	2.56-30.00	2.581-30.301	2.58-29.99	2.96-27.00	2.96-27.00
Количество параметров	132	194	327	377	372
<i>R</i> <sub>1</sub> [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	0.0361	0.0263	0.0307	0.0481	0.0447
<i>wR</i> <sub>2</sub> (по всем данным)	0.1021	0.0679	0.0841	0.1296	0.1218
Добротность	1.038	1.026	1.025	1.028	1.026
Остаточная электронная плотность, Δρ <sub>max,min</sub> , e Å <sup>-3</sup>	0.504 / -0.201	0.221 / -0.240	0.403 / -0.168	0.502 / -0.216	0.285 / -0.158

### 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

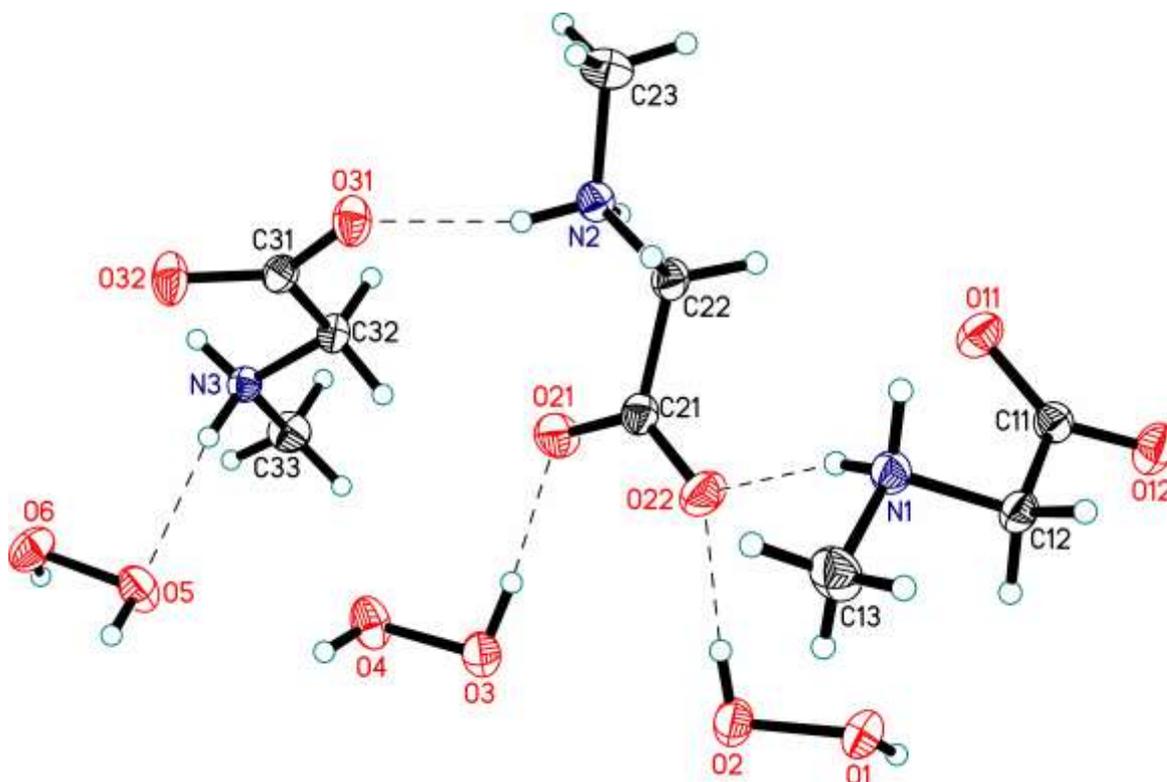
В рамках настоящей работы были проведены рентгенодифракционные исследования широкого круга пероксосолеватов аминокислот различного строения и их производных, пероксосолеватов ряда азотистых оснований, а также ряда гидразинолеватов органических соединений. Ранее в ИОНХ РАН были подробно исследованы пероксосолеваты простейших природных аминокислот и было показано, что донорные водородные связи играют в них структурообразующую роль в силу того, что их прочность примерно в полтора раза больше, чем акцепторных [71,72]. В данной работе мы приступили к исследованию пероксосолеватов аминокислот более сложного строения.

#### **3.1. Структурные исследования пероксосолеватов непротеиногенных аминокислот.**

##### **3.1.1. Кристаллическая структура пероксосолевата саркозина**



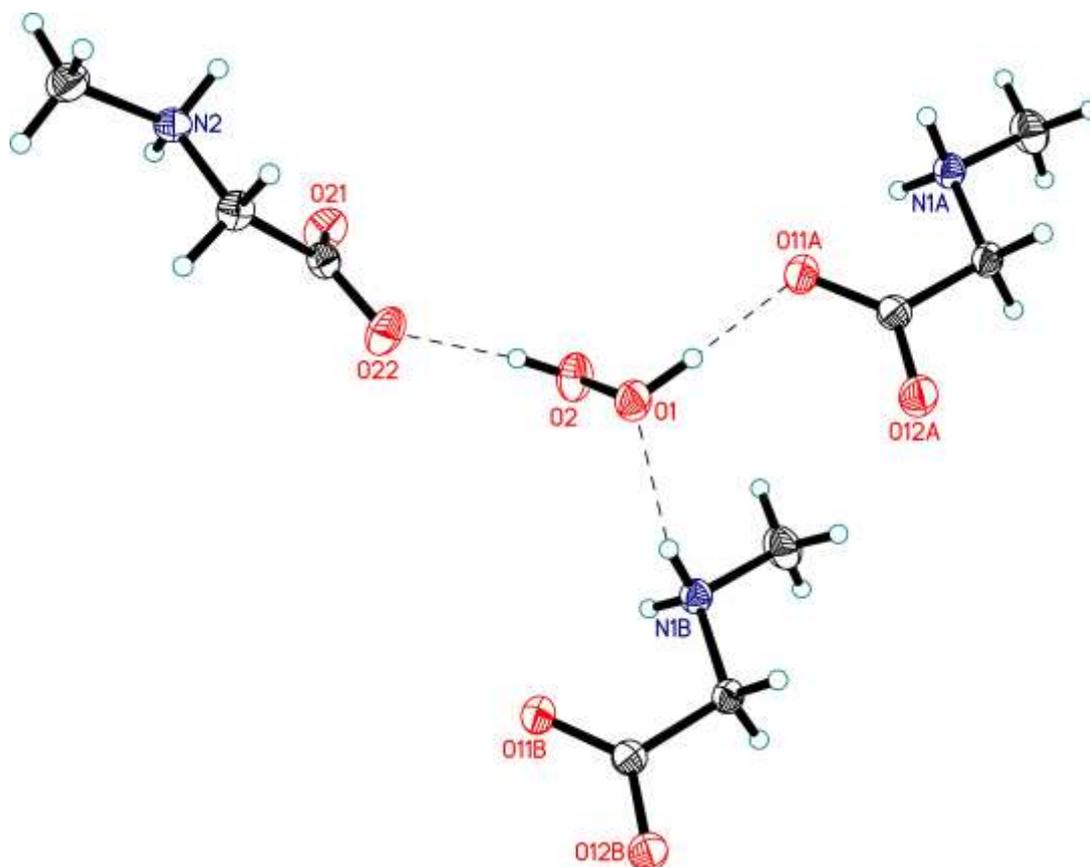
Структура пероксосолевата саркозина (1) включает три кристаллографически независимых цвиттер-иона саркозина и три независимые молекулы пероксида водорода (рис. 36).



**Рис. 36.** Независимая часть элементарной ячейки в структуре пероксосолявата саркозина  $C_3H_7NO_2 \cdot H_2O_2$  (1). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Водородные связи обозначены штриховыми линиями.

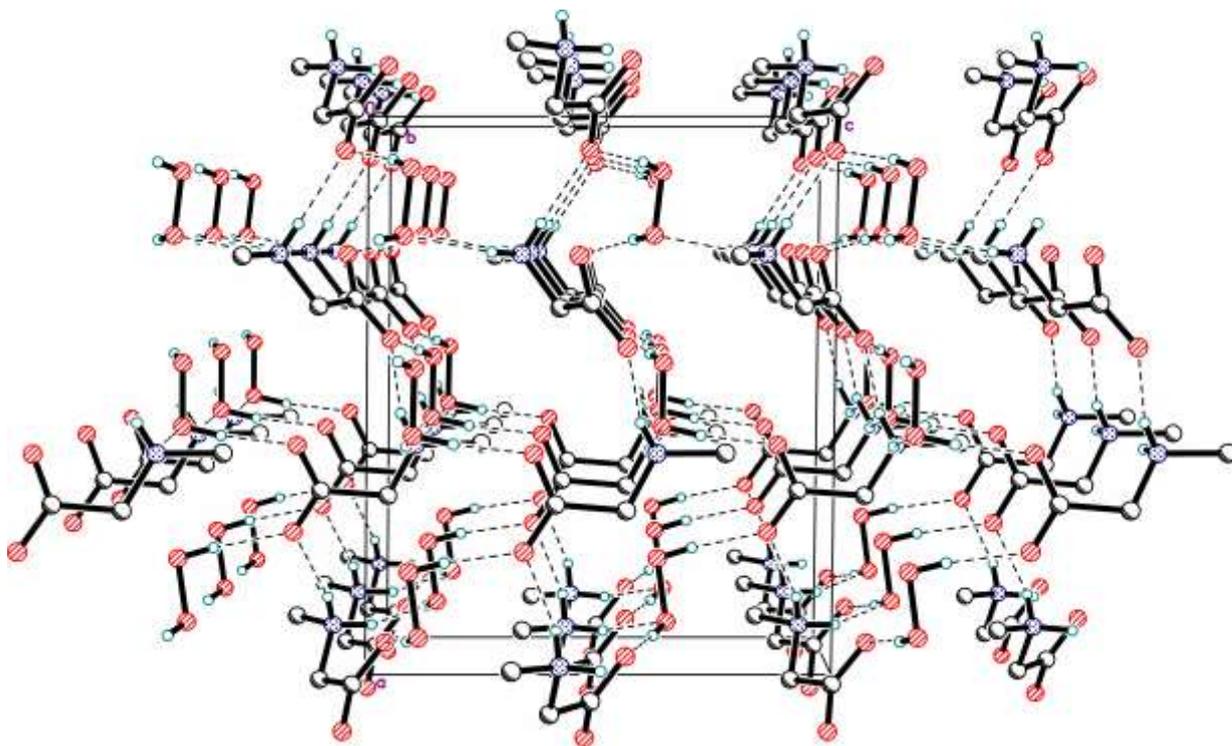
Во всех молекулах саркозина длины связей и углы имеют обычные значения для органических молекул. Все они являются плоскими в пределах  $0.107(1)$  Å. Вследствие этого все они обладают заслоненной конформацией относительно простой связи C-CO<sub>2</sub> и анти-перипланарной конформацией относительно связи N-CH<sub>2</sub>. Подобная геометрия наблюдалась в структурах чистого саркозина при различных температурах и давлениях [73]. В молекулах пероксида водорода длина связи O-O варьируется в пределах  $1.470(1)$ - $1.471(1)$  Å. В структурах пероксосоляватов природных аминокислот эта величина имеет несколько меньшие значения ( $1.449(5)$ - $1.467(1)$  Å) [71]. Все молекулы H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> скошенные с торсионными углами, равными  $113(2)$ ,  $116(2)$  и  $124(2)^\circ$ .

Интересно, что все три молекулы пероксида водорода образуют три зарядово-промотированные связи (две донорные HOOH...<sup>-</sup>O<sub>2</sub>C- и одну акцепторная NH<sup>+</sup>...O), что приводит к [2,1] типу координации (рис. 37) [71].



**Рис. 37.** Типичная водородная связь, образованная молекулой пероксида водорода в **1**. Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Водородные связи обозначены штриховыми линиями.

Атомы кислорода O2, O4 и O6 (участвующие в образовании одной водородной связи) имеют значительно большие тепловые параметры, чем соответствующие атомы O1, O3 и O5, образующие две водородные связи. В кристалле соседние молекулы саркозина и пероксида водорода объединяются в трехмерные водородно-связанные сетки посредством  $\text{HOON}\dots\text{O}_2\text{C}^-$ ,  $\text{NH}\dots\text{O}_2\text{H}_2$  и  $\text{NH}\dots\text{O}_2\text{C}^-$  взаимодействий (рис. 38).



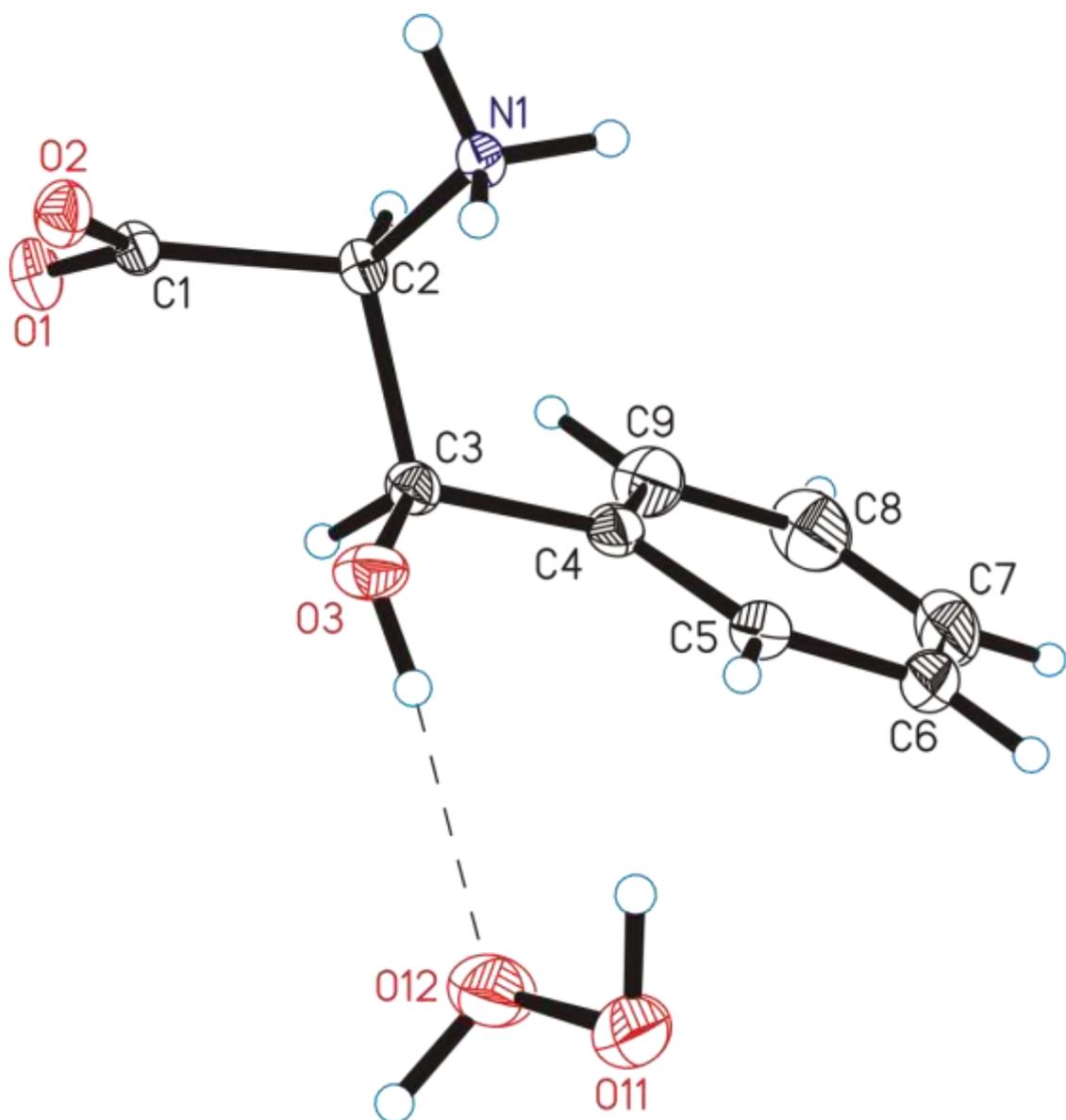
**Рис. 38.** Трехмерная Н-связанная сеть в **1**. Водородные связи обозначены штриховыми линиями.

В отличие от ранее изученных пероксосолеватов природных протеиногенных аминокислот в структуре **1** не наблюдаются четко различимые гидрофобные и гидрофильные области [66].

### 3.1.2. Кристаллическая структура пероксосолевата фенилсерина



Структура пероксосолевата фенилсерина (**2**) состоит из одной независимой молекулы фенилсерина и одной молекулы пероксида водорода.

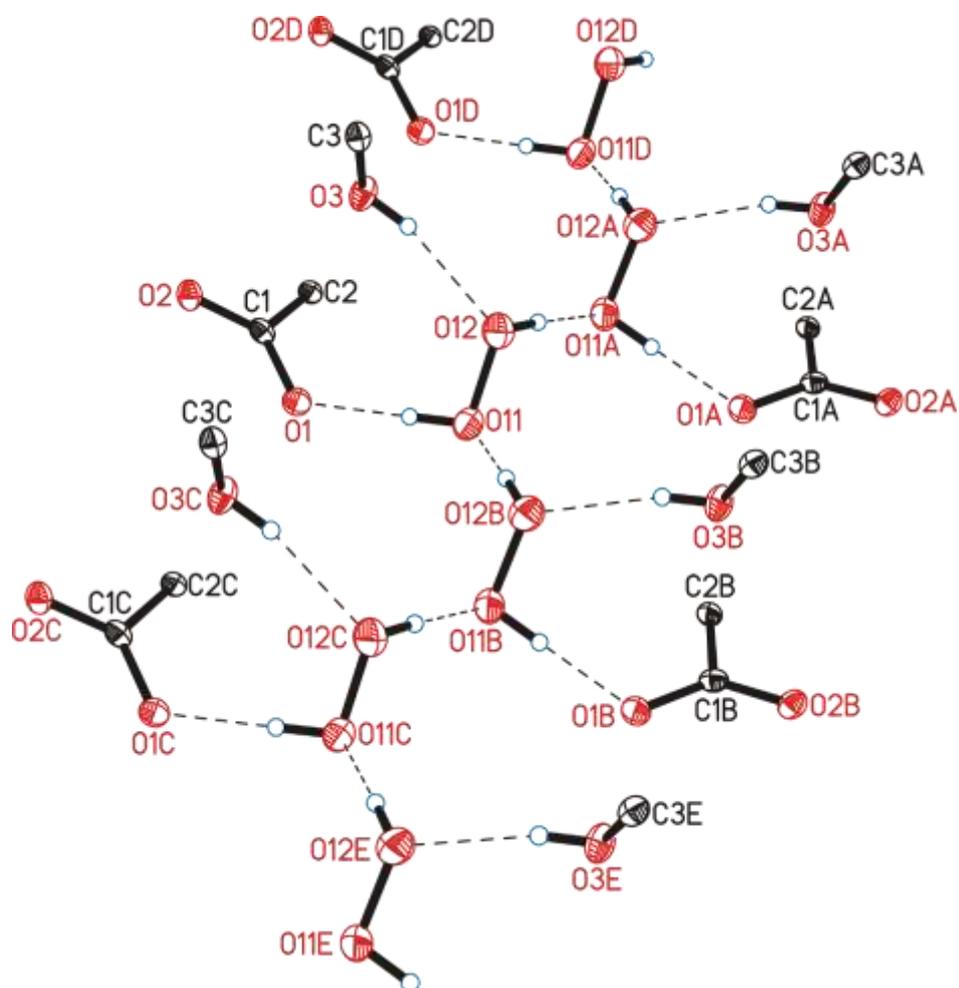


**Рис. 39.** Независимая часть элементарной ячейки в структуре пероксосольвата фенилсерина  $C_9H_{11}NO_3 \cdot H_2O_2$  (**2**). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Водородные связи обозначены штриховыми линиями.

Аминокислота находится в заторможенной конформации относительно связи C2-C3. Длина связи O-O равна 1.470(2) Å. Как и в структуре **1**, молекула  $H_2O_2$  является скошенной, а торсионный угол составляет 130(3)°. Молекула пероксида водорода участвует в образовании четырех водородных связей (в двух из них в качестве донора протонов, в двух других – в качестве акцептора протонов, тип [2,2], рис. 40).



воды довольно хорошо известны [73,74], несмотря на то, что пероксид водорода образует значительно сильные (особенно донорные) водородные связи, чем вода [72]. Следует отметить, что такие цепи могут служить моделью кооперативного транспорта пероксида в клеточных мембранах.

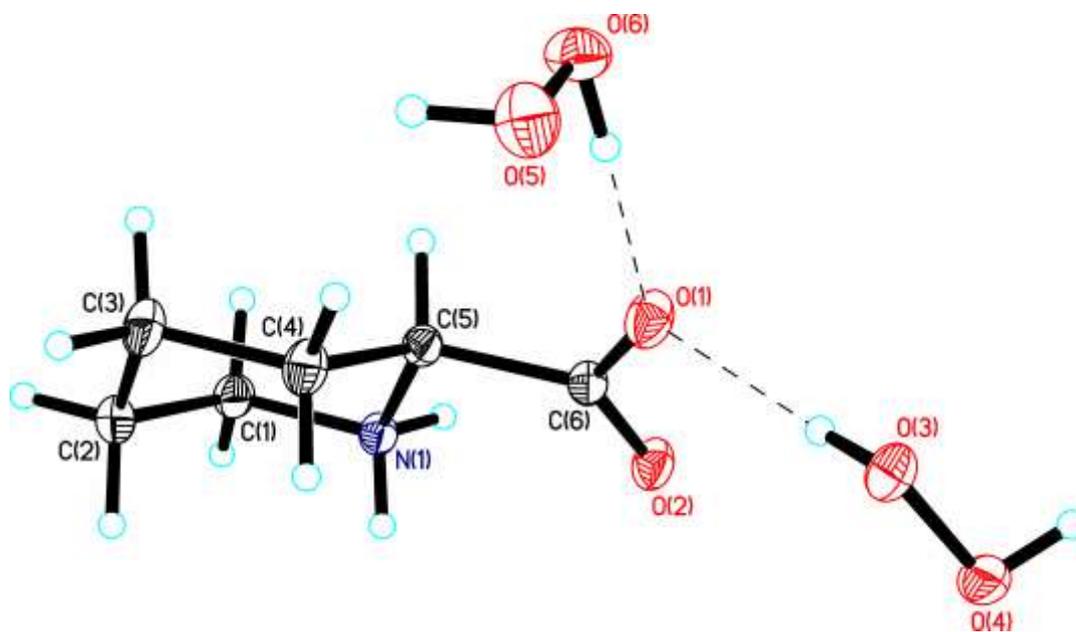


**Рис. 41.** Н-связанные пероксодоводородные цепи в структуре 2. Фенил- и аминогруппы фенилсерина не изображены для большей наглядности. Водородные связи обозначены штриховыми линиями.

Следует отметить, что нами впервые были получены и структурно охарактеризованы пероксосольваты непротеиногенных аминокислот. Показано, что их кристаллические упаковки значительно отличаются от исследованных ранее пероксосольватов протеиногенных аминокислот [71].

### 3.1.3. Кристаллическая структура пероксосольвата DL-пиперидиний-2-карбоксилата $C_6H_{11}NO_2 \cdot 2H_2O_2$

Независимая область элементарной ячейки структуры (3) содержит одну молекулу пипеколиновой кислоты и две кристаллографически независимые молекулы пероксида водорода (рис. 42). Аминокислота существует в виде цвиттер-иона с двумя почти равными по длине связями C-O (1.2429(11) и 1.2639(11) Å). Все длины связей и углы в органическом коформере близки к значениям, найденным в структурах чистой пипеколиновой кислоты (XXXII) [75] и тетрагидрата пипеколиновой кислоты (XXXIII) [76,77].



**Рис. 42.** Независимая область элементарной ячейки в структуре 3. Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Водородные связи обозначены штриховыми линиями.

Как наблюдалось для структур XXXII и XXXIII, молекула пипеколиновой кислоты в 3 принимает конформацию кресла с карбоксилатной группой, занимающей экваториальное положение. Интересно отметить, что во всех трех структурах 3, XXXII и XXXIII основные аминокислотные фрагменты N-C-CO<sub>2</sub> почти плоские, с торсионными углами N-C-C-O менее 22°. Очевидно, это вызвано электростатическим

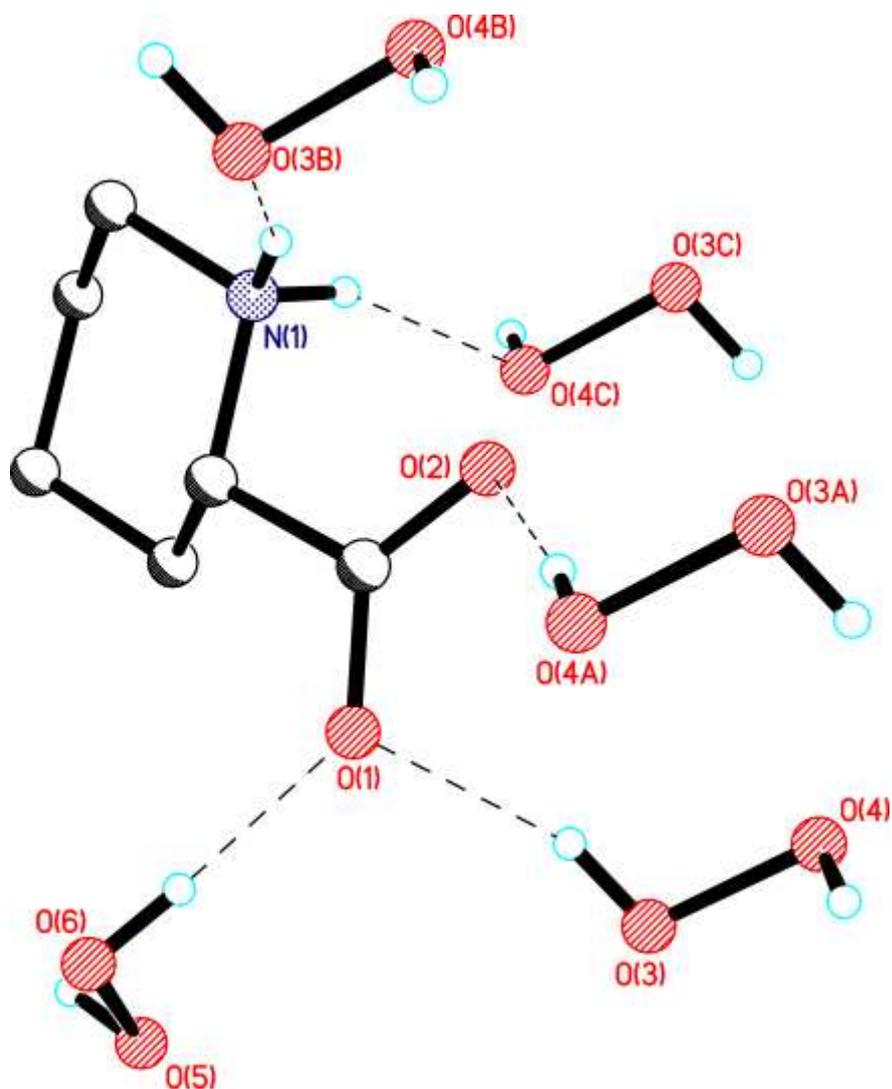
взаимодействием между противоположно заряженными амино- и карбоксильными группами.

В кристалле органическая молекула выступает в качестве донора водорода в двух водородных связях  $N^+H \dots OHOH$  и в качестве акцептора водорода в трех водородных связях  $COO^- \dots HOOH$  (табл. 7, рис. 43). Длины связей O-O (1.4600(9) и 1.4646(11) Å) являются типичными для пероксосольватов аминокислот (среднее значение 1.465 Å согласно КБСД от ноября 2020; [3]). Обе кристаллографически независимые молекулы пероксида водорода занимают общие положения и принимают скошенную конформацию с торсионными углами 102.5(15) и 105.1(15)°.

**Таблица 7.** Геометрия водородных связей (Å, °).

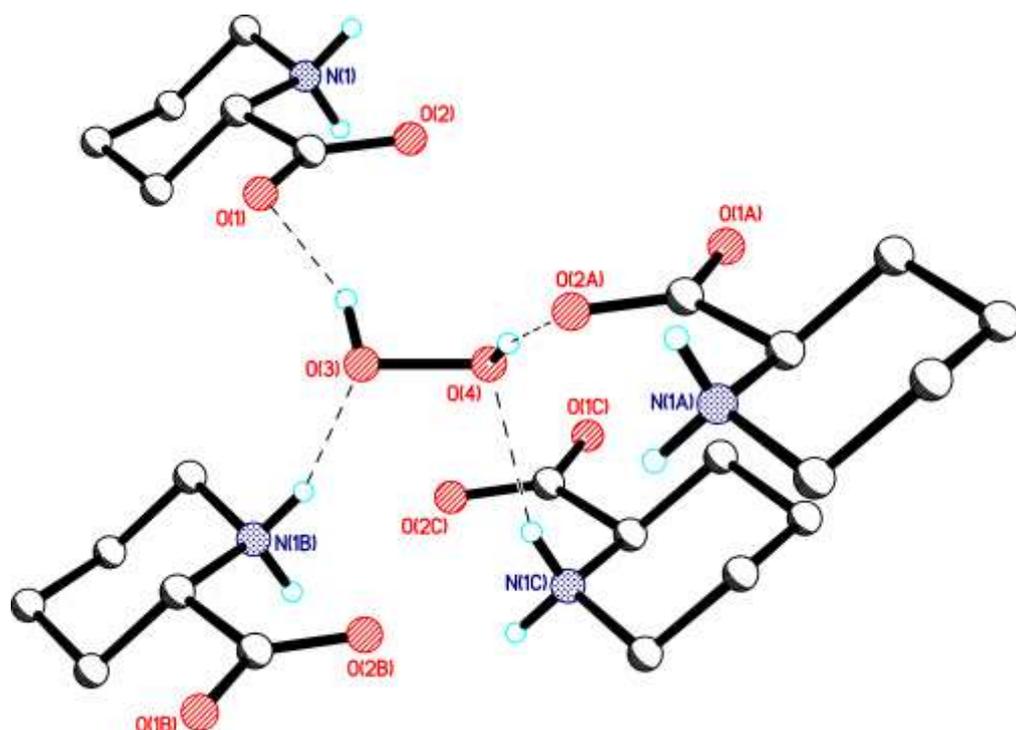
$D-H \dots A$	$D-H$	$H \dots A$	$D \dots A$	$D-H \dots A$
O3—H3...O1	0.872 (17)	1.819 (17)	2.6463 (10)	157.8 (15)
O4—H4...O2 <sup>i</sup>	0.866 (18)	1.889 (18)	2.7490 (10)	172.2 (15)
O6—H6...O1	0.881 (16)	1.760 (16)	2.6412 (10)	177.4 (14)
O5—H5...O6 <sup>ii</sup>	0.883 (17)	1.898 (18)	2.7777 (12)	174.4 (15)
N1—H1...O3 <sup>iii</sup>	0.912 (15)	1.961 (15)	2.8336 (11)	159.6 (13)
N1—H2...O4 <sup>iv</sup>	0.875 (15)	2.112 (15)	2.9459 (11)	159.1 (12)

Операции симметрии: (i)  $-x+1, -y+1, -z$ ; (ii)  $x, -y+3/2, z+1/2$ ; (iii)  $x-1, y, z$ ; (iv)  $-x+1, -y+1, -z+1$ .

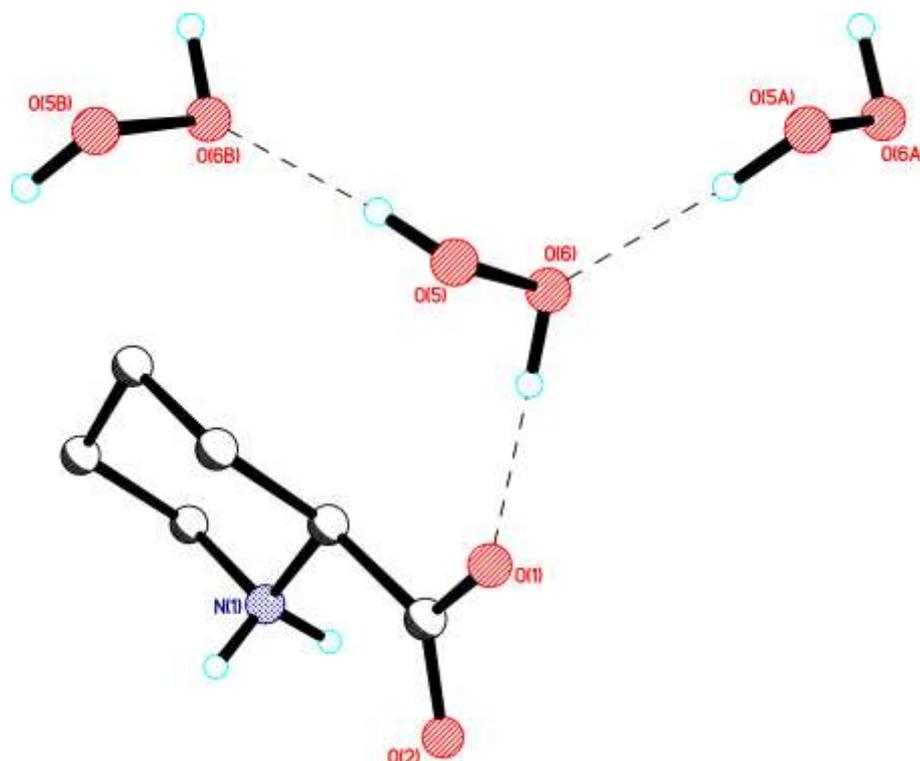


**Рис. 43.** Водородные связи, образованные пипеколиновой кислотой с молекулами пероксида водорода в структуре **3**. Водородные связи обозначены штриховыми линиями. Операции симметрии: (iii)  $1+x, y, z$ ; (iv)  $1-x, 1-y, 1-z$ ; (v)  $1-x, 1-y, -z$ .

Хорошо известно, что пероксид водорода в структурах органических пероксосольватов всегда выступает в качестве донора водорода в образовании двух водородных связей [2] и структура **3** не является исключением. Однако симметрически независимые молекулы пероксида водорода в структуре **3** образуют разное количество водородных связей: две донорных  $\text{HOON} \dots \text{O}_2\text{C}^-$  и две акцепторных  $\text{N}^+-\text{H} \dots \text{OHOH}$  для  $\text{H3-O3-O4-H4}$  ([2,2] тип; табл. 7, рис. 44) и две донорных  $\text{HOON} \dots \text{O}_2\text{C}^-$  и  $\text{HOON} \dots \text{OHOH}$  вместе с одной акцепторной для  $\text{H5-O5-O6-H6}$  ([2,1] тип; табл. 7, рис. 45).

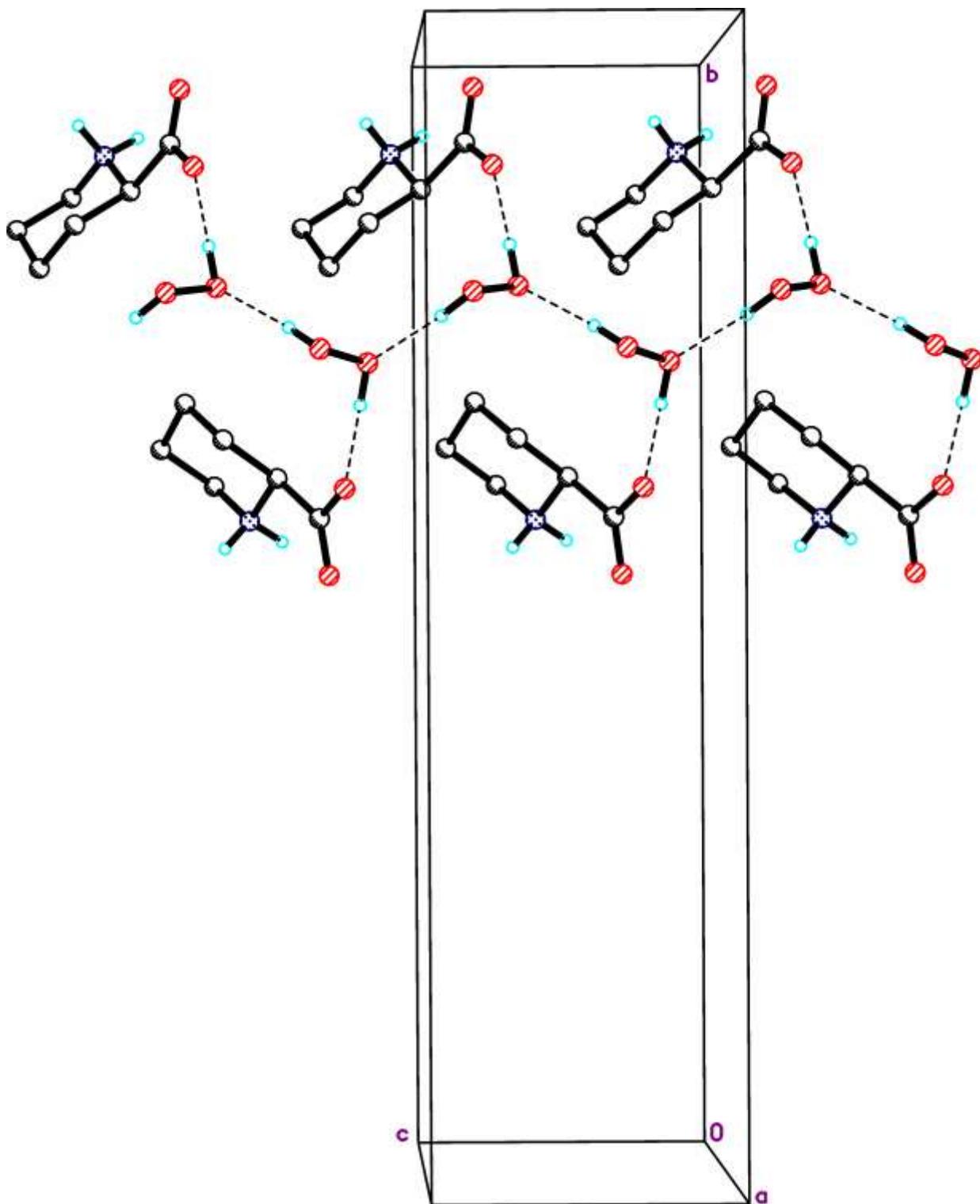


**Рис. 44.** Водородные связи, образованные молекулой пероксида водорода  $H_3-O_3-O_4-H_4$ . Водородные связи обозначены штриховыми линиями. Операции симметрии: (i)  $-x, 1-y, -z$ ; (vi)  $1+x, y, z$ ; (vii)  $1-x, 1-y, 1-z$ .



**Рис. 45.** Водородные связи, образованные молекулой пероксида водорода  $H_5-O_5-O_6-H_6$ . Водородные связи обозначены штриховыми линиями. Операции симметрии: (ii)  $x, 3/2-y, 1/2+z$ ; (viii)  $x, 3/2-y, -1/2+z$ .

Возникновение межпероксидных водородных связей приводит к образованию простых бесконечных водородно-связанных "гидропероксо"-связанных цепей [78], параллельных оси  $c$  (рис. 46).

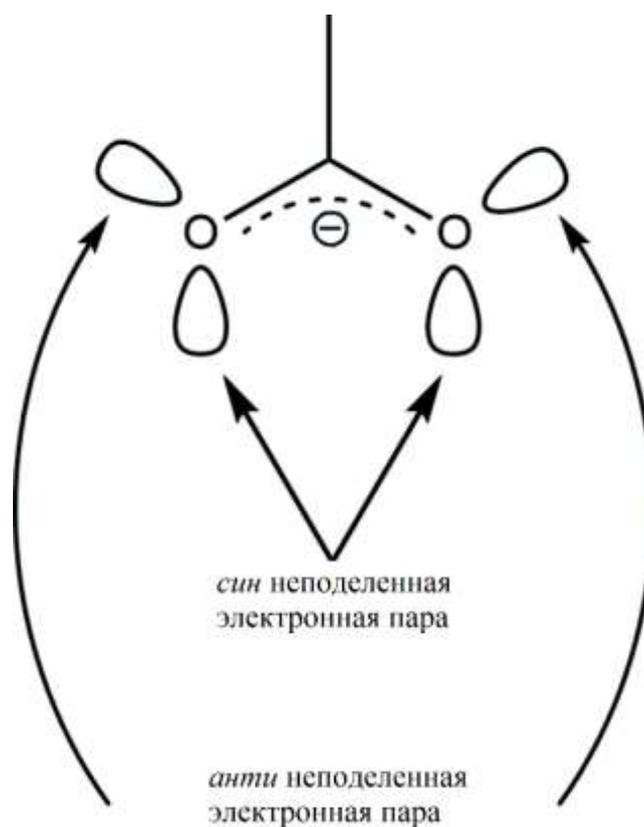


**Рис. 46.** Пероксидные водородно-связанные цепи, параллельные оси  $c$ . Водородные связи обозначены штриховыми линиями.

Примечательно, что такие цепи и водородные связи HOON...OHOH ранее не наблюдались в структурах пероксосолеватов алифатических аминокислот. Причина этого заключается в том, что заряженные связи HOON...<sup>-</sup>O<sub>2</sub>C энергетически предпочтительнее взаимодействий HOON...OHOH [79,80]. Например, в структуре **3** единственная межпероксидная водородная связь O5-H5...O6 заметно длиннее (2.778(1) Å), чем три связи HOON...<sup>-</sup>O<sub>2</sub>C (2.641(1)-2.749(1) Å).

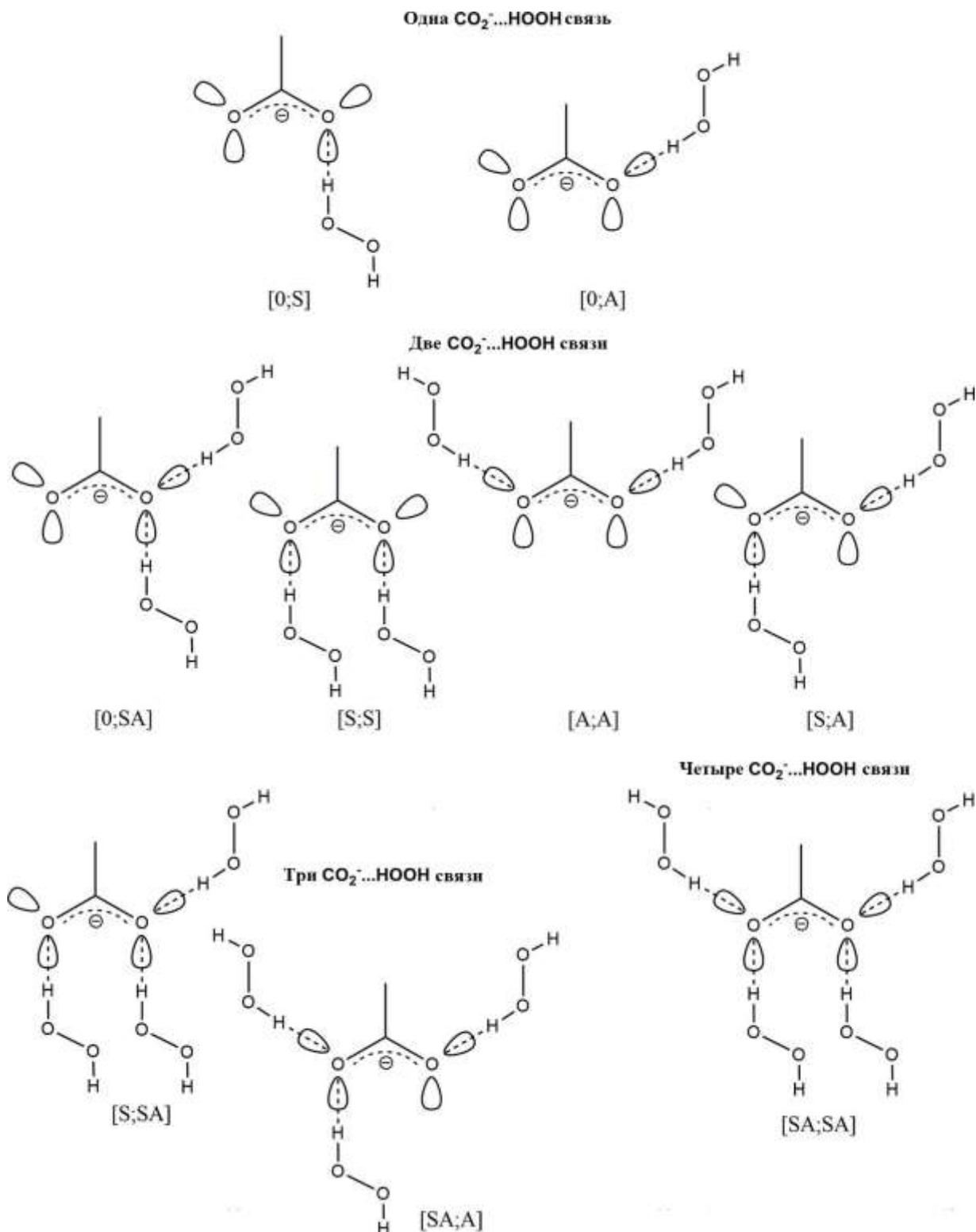
Алифатические аминокислоты содержат боковые цепи без пригодных для водородной связи гетероатомов. На сегодняшний день известно шесть структур их пероксосолеватов: монопероксосолеваты *N,N*-диметилглицина (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub>; [81]), *N*-метилглицин (саркозин) (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>; [74]), изолейцин (C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>; [71]); сесквипероксосолеваты глицина (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>), DL-2-аминомасляной кислоты (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub>) и L-фенилаланина (C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>; [71]). Во всех этих структурах органические молекулы существуют в виде цвиттер-ионов, и все атомы пероксида водорода участвуют в заряд-промотированных водородных связях с карбоксилатными группами. Все молекулы пероксида водорода принимают скошенные конформации с торсионными углами H—O—O—H, варьирующимися в пределах от 88.6 до 166.3°.

Карбоксилатные анионы обладают четырьмя sp<sup>2</sup>-гибридизованными неподеленными электронными парами, пригодными для образования водородных связей (рис. 47) [82].



**Рис. 47.** Взаимное расположение *син*- и *анти*-неподеленных электронных пар в карбоксилат-анионе.

Хорошо известно, что *син*- и *анти*-неподеленные электронные пары проявляют заметно разную основность [83] и способность к образованию водородных связей в результате электронных и стерических эффектов [84]. В структурах пероксосольватов аминокислот теоретически возможны девять видов водородного связывания, с учетом того, что бифуркатные связи  $\text{HOON}\dots\text{O}$  неизвестны (рис. 48).



**Рис. 48.** Возможные водородно-связанные мотивы в структурах пероксольватов аминокислот.

Первые два простейших варианта [0;S] и [0;A] в пероксольватах  $\alpha$ -аминокислот не наблюдались, поскольку молярное соотношение пероксид/аминокислота больше или равно 1 во всех исследованных

структурах. В монопероксосольвате саркозина наблюдается связывание типа [S;S]. Для моносольватов *N,N*-диметилглицина и изолейцина обнаружен вариант [S;A]. Примеры связываний по вариантам [0;SA] и [A;A] в настоящее время неизвестны. Что касается вариантов с тремя водородными связями, то варианты [S;SA] и [SA;A] связывания были обнаружены в структурах сесквипероксосольватов глицина, DL-2-аминомасляной кислоты и L-фенилаланина. Следуя той же логике, ожидалось найти [SA;SA] в структуре **3**. Однако в реальности имеет место случай с тремя водородными связями [S;SA], когда четвертая донорная водородная связь HOOH...O участвует в образовании пероксидных цепей с водородными связями. Еще в 1992 году было показано, что способность карбоксильных *анти*-орбиталей образовывать водородные связи сильно зависит от стерических препятствий, вызванных  $\beta$ -заместителями в боковых цепях карбоновых кислот [84]. Очевидно, что в структуре **3** невозможность возникновения четвертой карбоксильной водородной связи является результатом стерических эффектов, вызванных молекулами пероксида, водородно-связанными с аммониевой группой (рис. 43). Следует отметить, что пространственное расположение эндоциклической аминогруппы в **3** предопределено планарностью аминокислотного фрагмента N-C-CO<sub>2</sub>.

### 3.2. Кристаллические структуры пероксосольватов циклических дипептидов

В этом разделе обсуждаются кристаллические структуры пероксосольватов, образованных циклическими дипептидами неполярных аминокислот: циклического дисаркозина C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (**4**), циклического диаланина C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (**5**) и циклического диглицина C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (**6**) и его частично изоморфно замещенного гидрата C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>·1.786H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>·0.214H<sub>2</sub>O (**7**). Эти циклические дипептиды не содержат заряженных терминальных -CO<sub>2</sub><sup>-</sup> и -NH<sub>3</sub><sup>+</sup> групп или боковых полярных

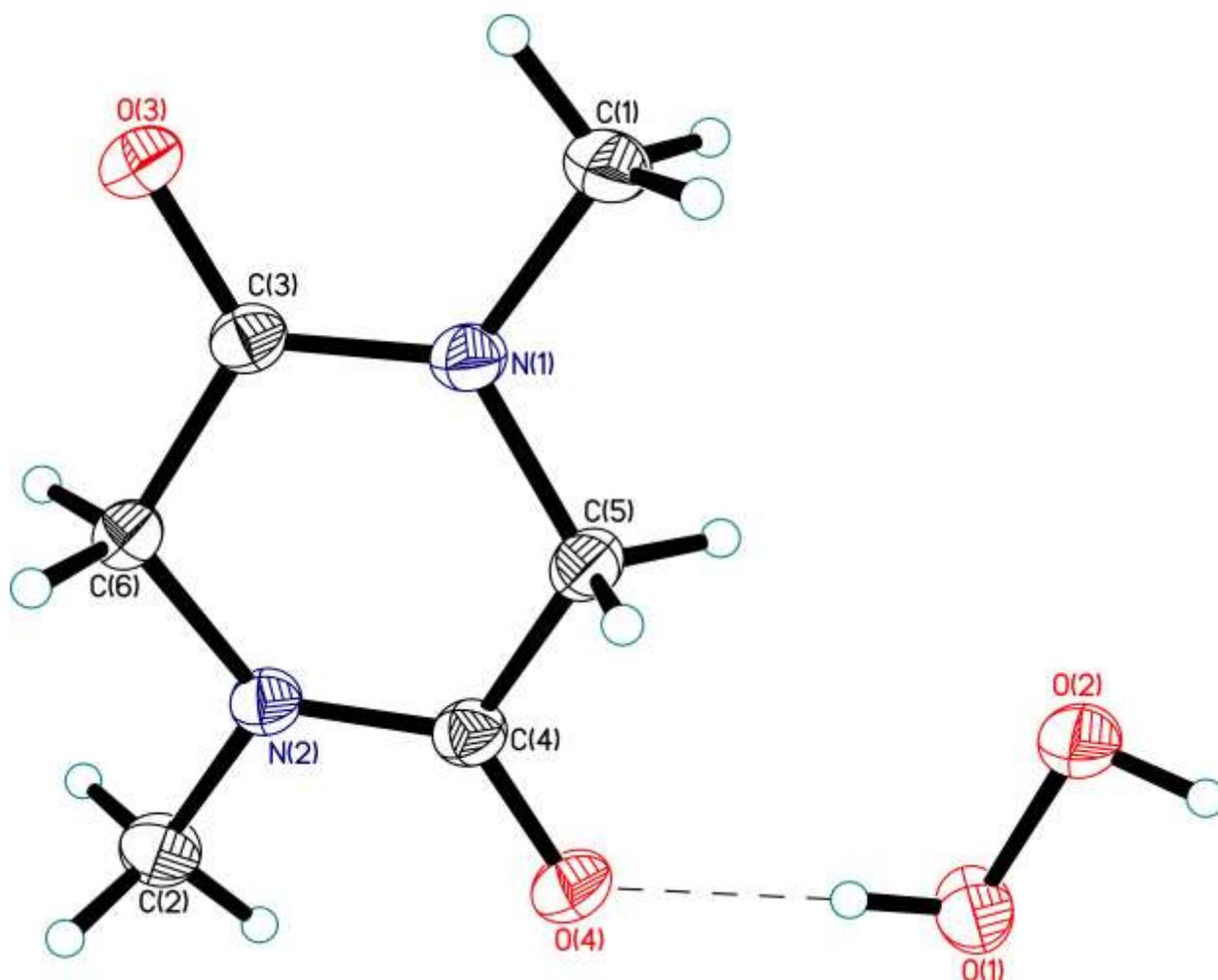
групп. Во всех структурах центральный 2,5-дикетопиперазиновый фрагмент  $\{-C(=O)-N-CH_2^-\}_2$  является плоским в пределах 0.270 (2) Å.

В структурах **4** и **5** молекулы циклических дипептидов занимают общие положения, а в структурах **6** и **7** находятся на центрах инверсии. Во всех структурах молекулы пероксида водорода лежат на общих положениях. В органических молекулах все длины связей и углы хорошо коррелируют с соответствующими значениями несольватированных структур [56,85–87]. В **4** и **5** длина связи O–O варьируется между 1.452(3) и 1.466(1) Å. Эти значения сопоставимы с данными, ранее изученными для кристаллического пероксида водорода (1.461(3) Å [88]), пергидрата мочевины (1.4573(8) Å [89]) и пероксосольвата дициклогексиламина (1.475(2) Å [90]). Для структур **6** и **7** эти же значения несколько короче (от 1.421(5) до 1.457(3) Å).

В структурах всех четырех пероксосольватов молекулы  $H_2O_2$  имеют скошенную геометрию ( $C_2$ -симметрия) с торсионными углами, лежащими в пределах 88(4)–137(2)°. Углы O–O–N варьируются от 85(2)° до 106(2)°.

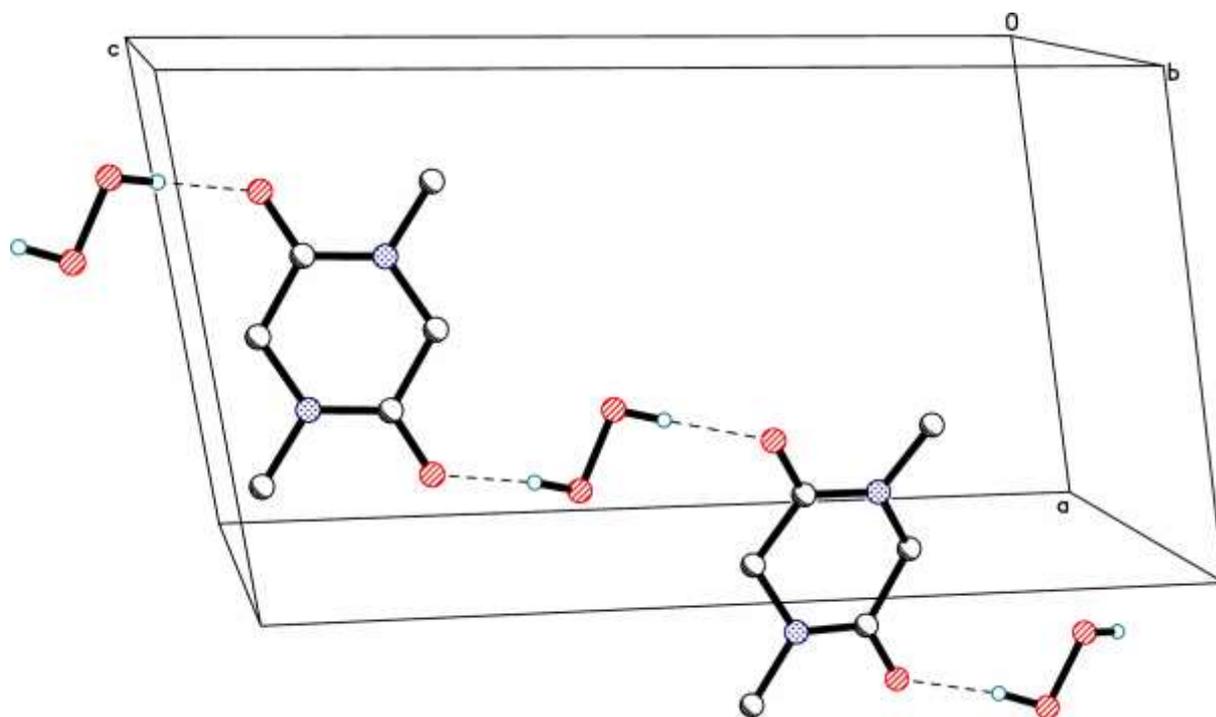
### 3.2.1. Пероксосольват циклического дисаркозина $C_6H_{10}N_2O_2 \cdot H_2O_2$

Независимая часть элементарной ячейки структуры (**4**) состоит из одной молекулы циклического дипептида саркозина и одной молекулы пероксида водорода (рис. 49). Молекула пероксида водорода образует две почти линейные водородные связи, в которых выступает донором водорода. Расстояние O...O довольно короткое (2.665(1) и 2.713(1) Å). Углы C=O...H близки к 120° (119° и 127°), что хорошо коррелирует с требованиями к водородному связыванию карбонильных групп [91].



**Рис. 49.** Независимая часть элементарной ячейки пероксосольвата дисаркозина  $C_6H_{10}N_2O_2 \cdot H_2O_2$  (**4**). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Водородная связь обозначена штриховой линией.

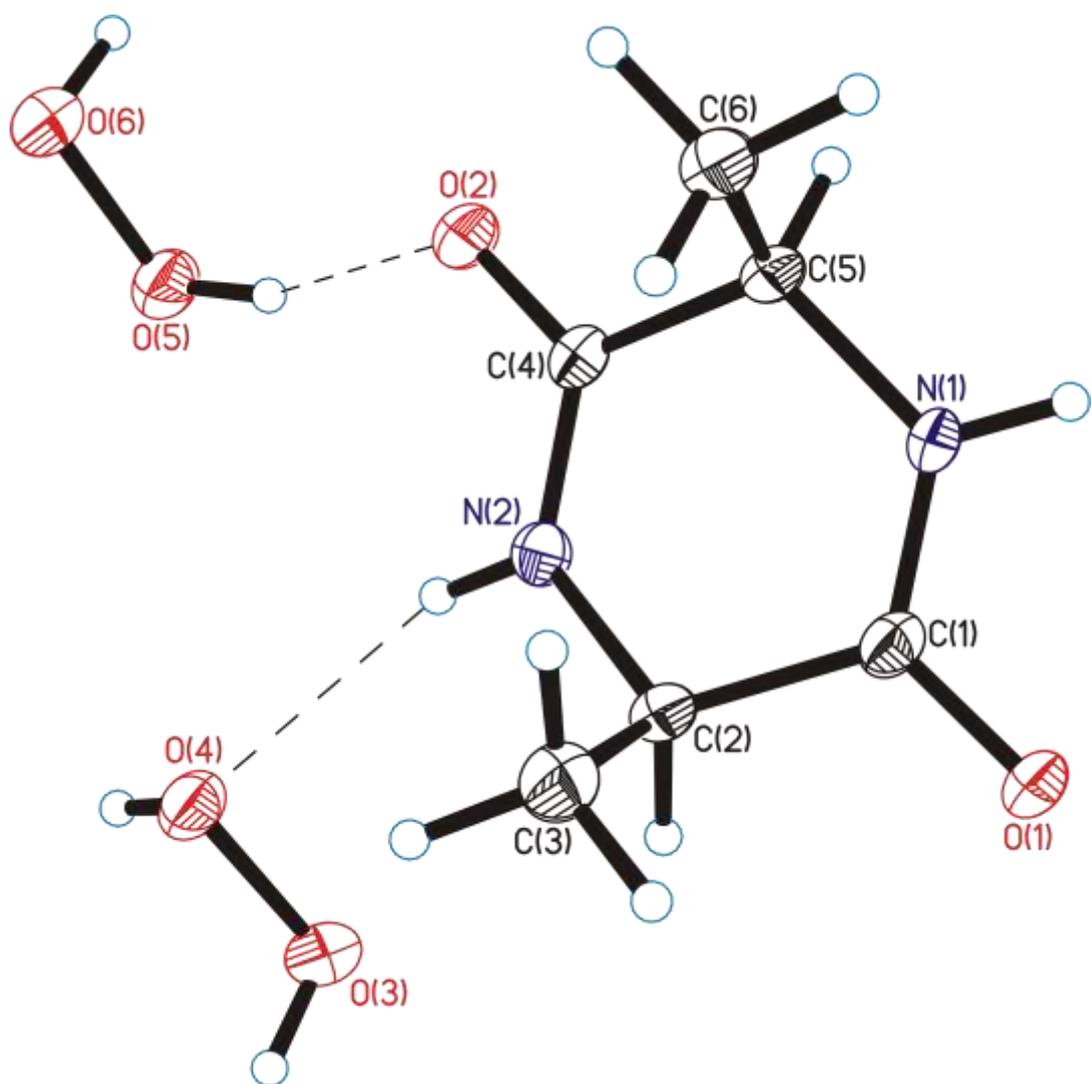
Атомы азота не могут участвовать в образовании водородных связей в качестве акцептора водорода в силу того, что их неподеленные пары электронов сильно сопряжены с группами  $C=O$ . Поскольку молекула дипептида саркозина имеет только два акцепторных атома (O3 и O4), это естественно приводит к образованию цепей, проходящих вдоль *ac*-диагонали (рис. 50). Такой же мотив упаковки ранее наблюдался в структурах пероксосольвата *N*-оксида рisperидона с метанолом  $C_{23}H_{27}FN_4O_3 \cdot H_2O_2 \cdot CH_3OH$  [92], 2,6-бис(дифенилфосфорил)пиридина [93] и пероксосольватов *N,N*-диметилглицина и *N*-гидрокси-*N,N*-диметилглицина [81].



**Рис. 50.** Водородно-связанные цепи в структуре **4**. Водородные связи обозначены штриховыми линиями.

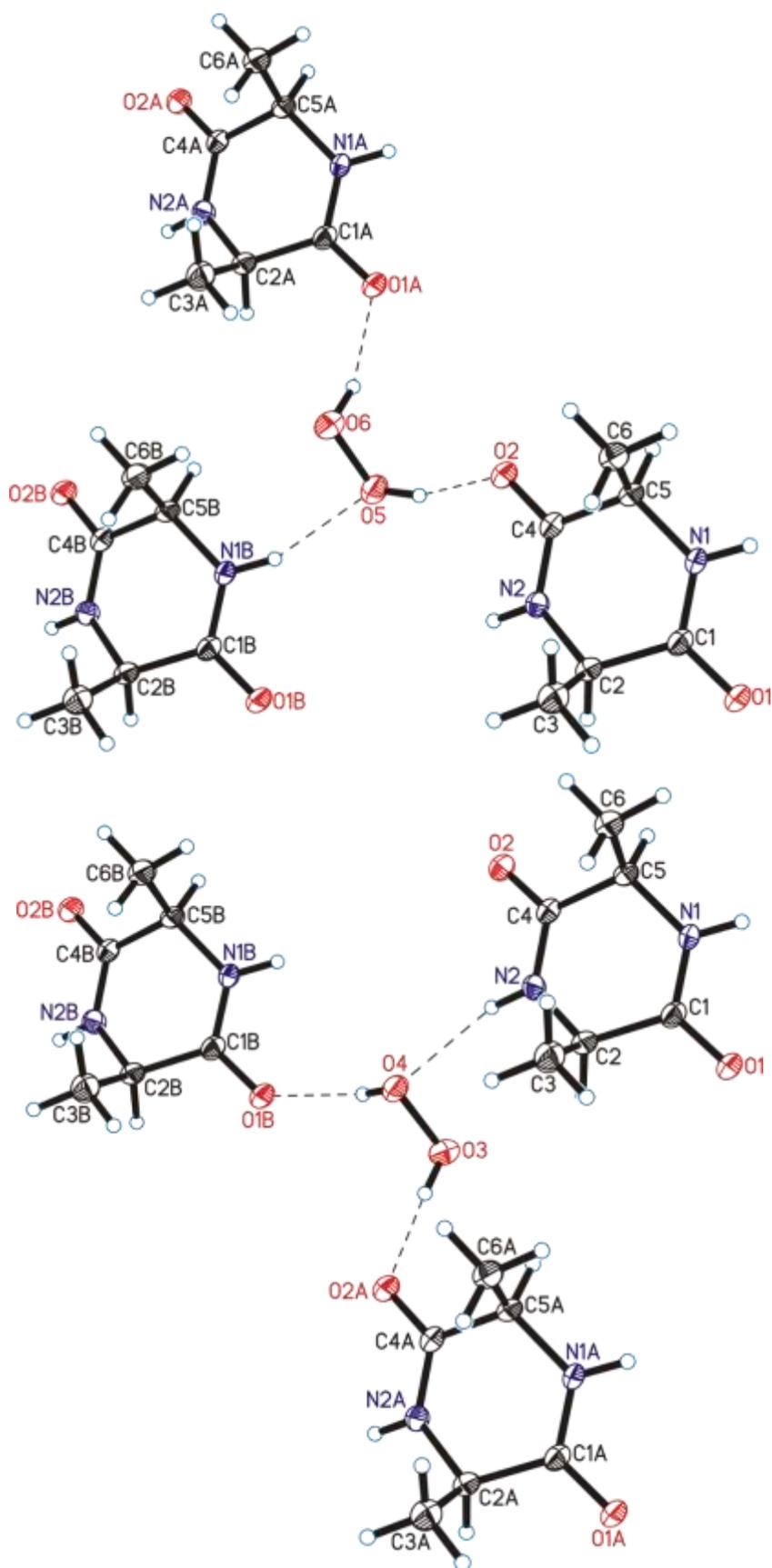
### 3.2.2. Пероксосолеват циклического диаланина $C_6H_{10}N_2O_2 \cdot 2H_2O_2$

Данная структура (**5**) является первым примером, содержащим мезо-изомер циклического диаланина. Структура содержит две кристаллографически независимые молекулы пероксида водорода (рис. 51). В результате водородного связывания в кристалле получается сложный 3D-мотив.



**Рис. 51.** Независимая часть элементарной ячейки пероксосольвата диаланина  $C_6H_{10}N_2O_2 \cdot 2H_2O_2$  (5). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Водородные связи обозначены штриховыми линиями.

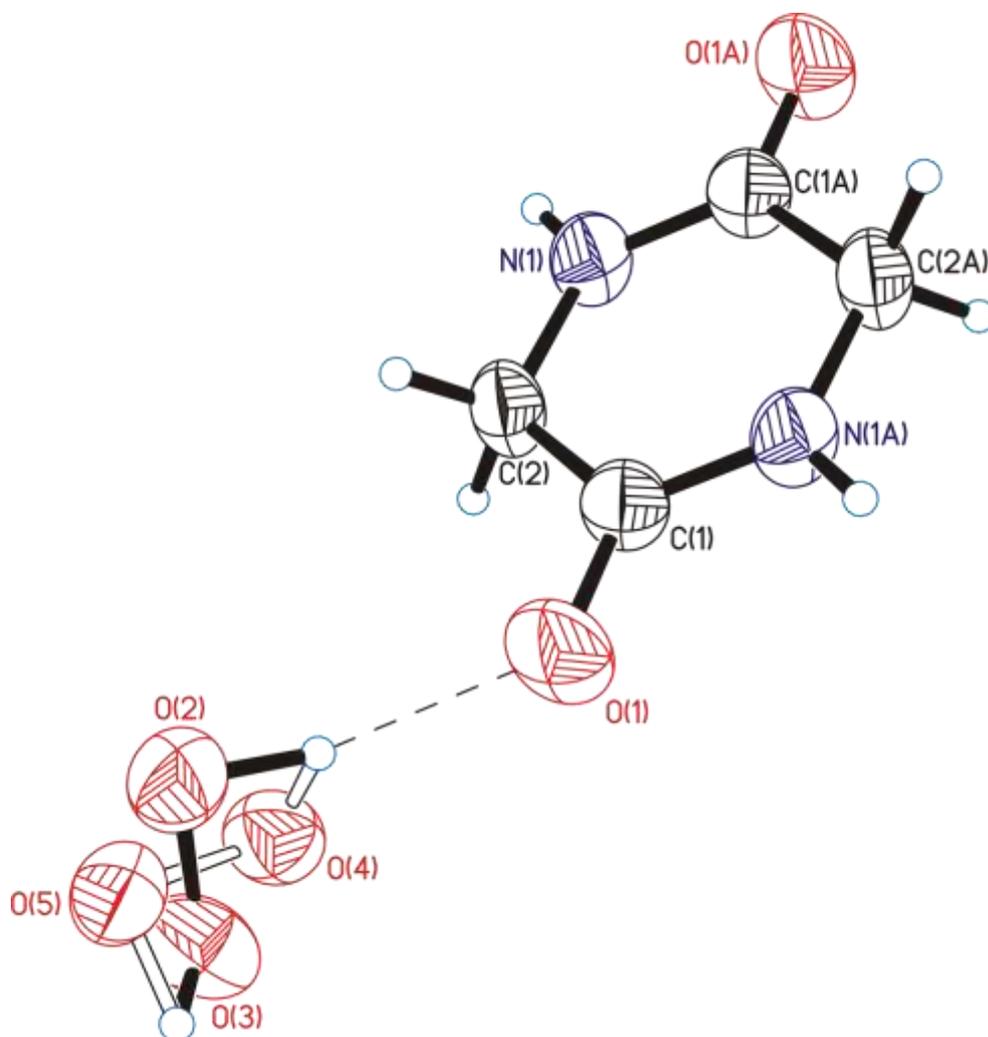
Обе образуют три водородные связи, причем в двух из них выступают в качестве донора водорода ( $HOON \dots O=C$ ), в одной – в качестве акцептора водорода ( $NH \dots O$ , 2.866(3) и 2.924(3) Å) с двумя пептидными группами (рис. 52).



**Рис. 52.** Три водородные связи, образуемые двумя независимыми молекулами пероксида водорода в структуре пероксосольвата циклического диаланина (**5**). Водородные связи обозначены штриховыми линиями.

### 3.2.3. Пероксосольват циклического диглицина $C_4H_6N_2O_2 \cdot 2H_2O_2$

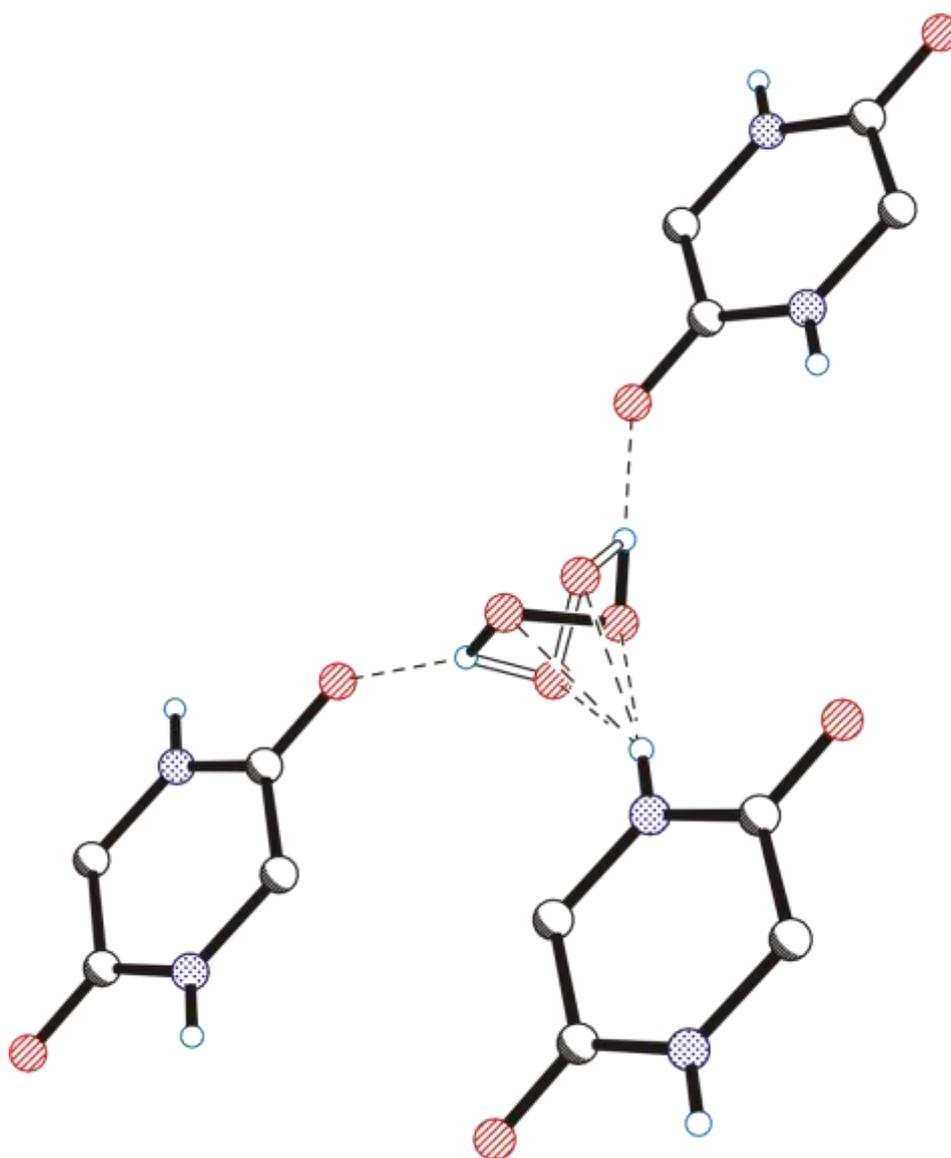
Структура (6) содержит одну кристаллографически независимую молекулу пероксида водорода, разупорядоченную по двум позициям с соотношением заселенности 0.576(6)/0.424(6) (рис. 53).



**Рис. 53.** Молекулярная структура пероксосольвата циклического диглицина **6**. Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Минорная компонента разупорядоченности изображена открытой линией. Водородная связь обозначена штриховой линией. Операция симметрии A: 1-x, 2-y, 1-z.

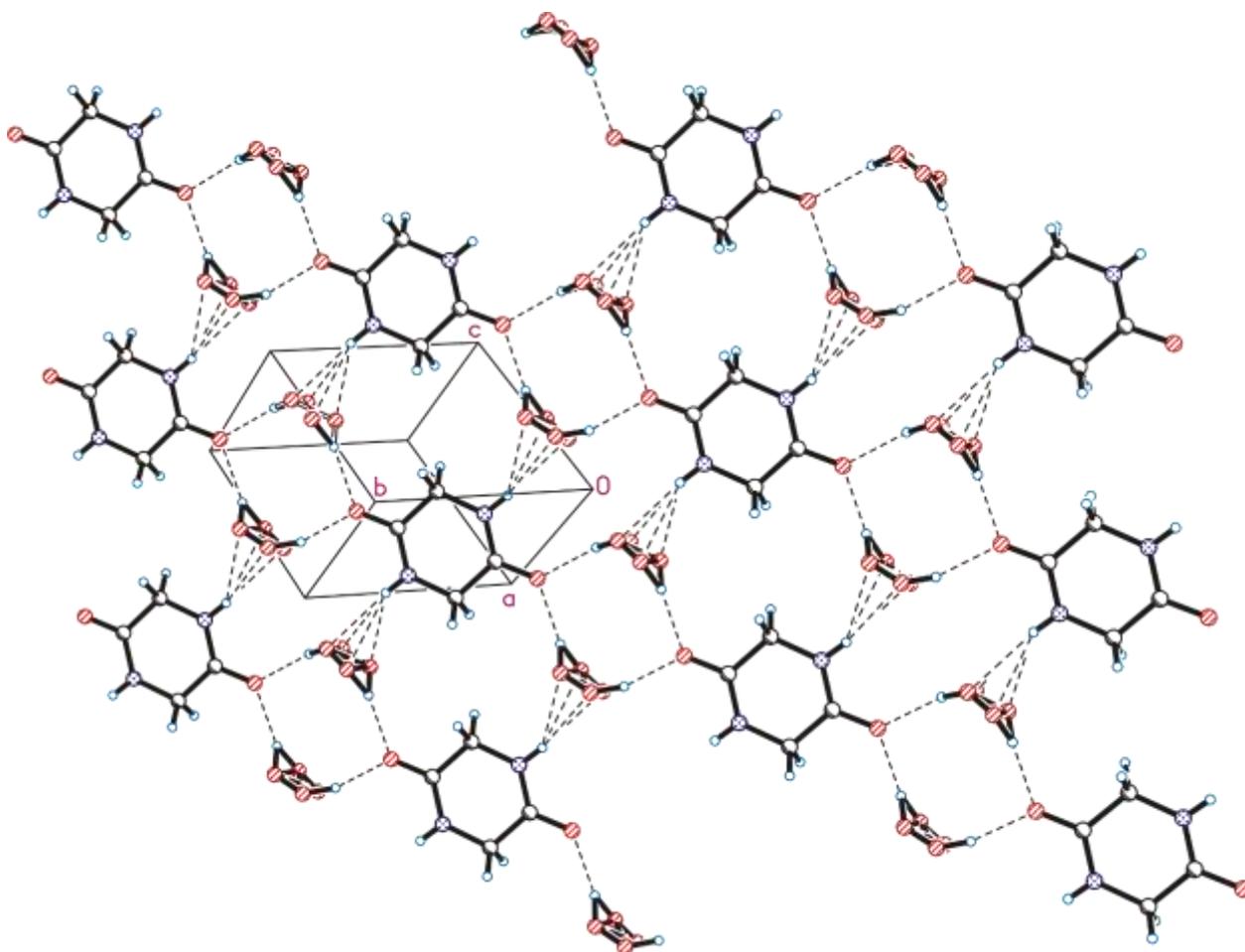
Такой тип крестообразной разупорядоченности молекулы пероксида водорода наблюдается в структурах пероксосольватов N-оксида лидокаина (**9**) и 2,3,5,6-тетракис(пиридин-2-ил)пиразина (**10**).

Молекула пероксида в двух данных ориентациях образует три водородные связи, в двух из которых является донором водорода, а в одной – акцептором (рис. 54). В случае, когда молекула пероксида является акцептором водорода, наблюдается бифуркатная связь  $\text{NH}\dots\text{O}$  с примерно равными расстояниями  $\text{N}\dots\text{O}$  (2.999(3)–3.085(3) Å) для обеих ориентаций  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Подобная бифуркатная водородная связь ранее встречалась только один раз в структуре пероксосольвата L-изолейцина [71].



**Рис. 54.** Водородные связи, образуемые двумя разупорядоченными компонентами в структуре пероксосольвата циклического диглицина (6). Минорная компонента разупорядоченности изображена открытой линией. Водородные связи обозначены штриховыми линиями.

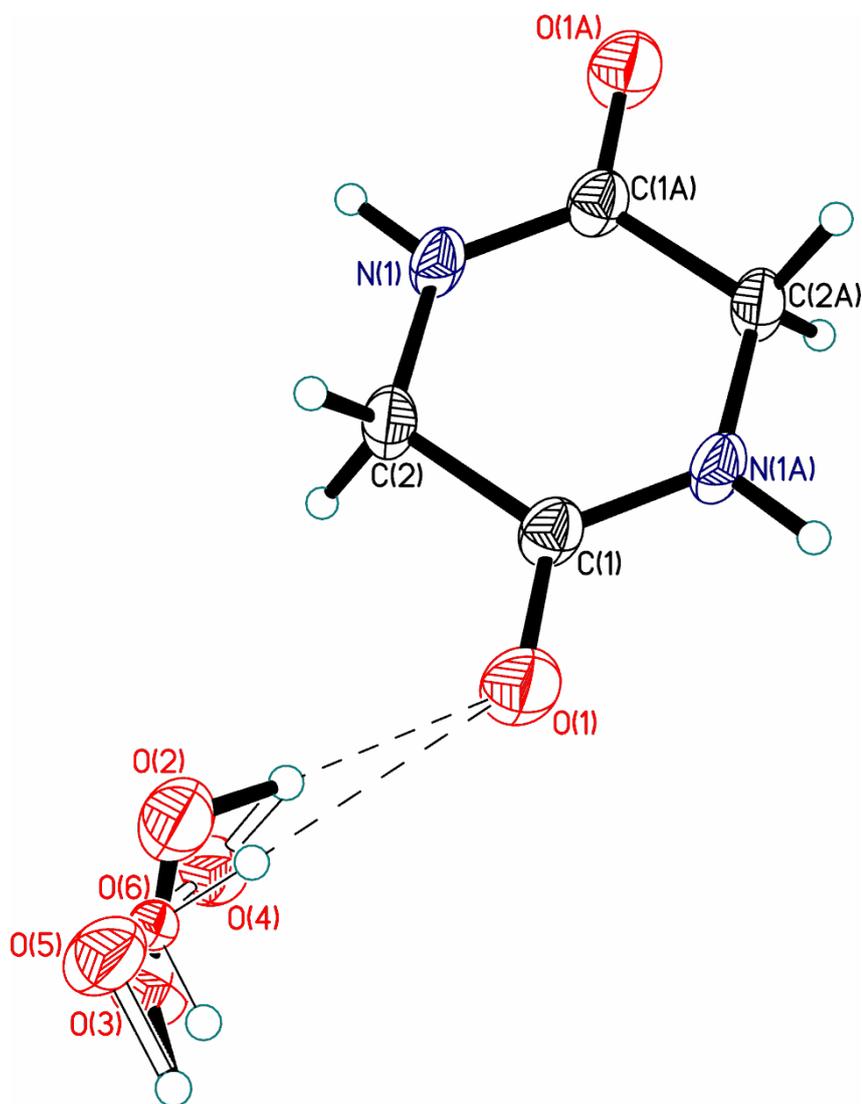
В кристалле молекулы пероксида водорода и молекулы органического коформера объединены в слои, перпендикулярные объемной *abc*-диагонали (рис. 55).



**Рис. 55.** Н-связанные слои в структуре пероксосольвата дипептида глицина (6). Водородные связи обозначены штриховыми линиями.

#### 3.2.4. Частично гидратированный пероксосольват циклического диглицина $C_4H_6N_2O_2 \cdot 1.786H_2O_2 \cdot 0.214H_2O$

Обнаружено, что **6** и **7** изоструктурны друг другу. В структуре **7** наблюдается хорошо известное для органических пероксосольватов явление – изоморфное замещение пероксида водорода водой. Так, молекулы воды занимают около 10.7% мест пероксида водорода (рис. 56).



**Рис. 56.** Водородные связи, образуемые молекулами пероксида водорода и воды в структуре частично гидратированного пероксосольвата циклического диглицина (7). Минорная компонента разупорядоченности изображена открытыми линиями. Водородные связи обозначены штриховыми линиями. Операция симметрии A: 1-x, 2-y, 1-z.

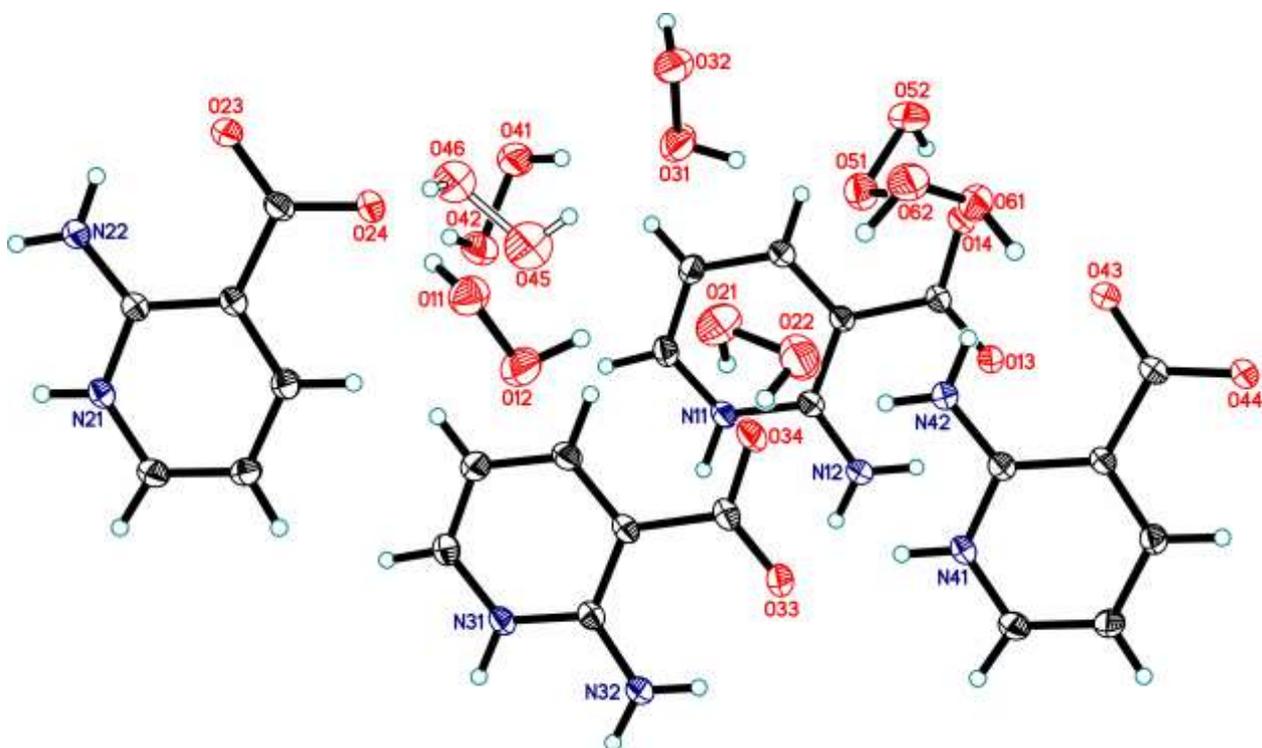
### 3.3. Структурные исследования пероксосольватов, содержащих 0D кластеры из молекул пероксида водорода

#### Кристаллические структуры пероксосольватов

#### 2-аминоникотиновой кислоты $2C_6H_6N_2O_2 \cdot 3H_2O_2$ и N-оксида лидокаина $C_{14}H_{22}N_2O_2 \cdot 3H_2O_2$

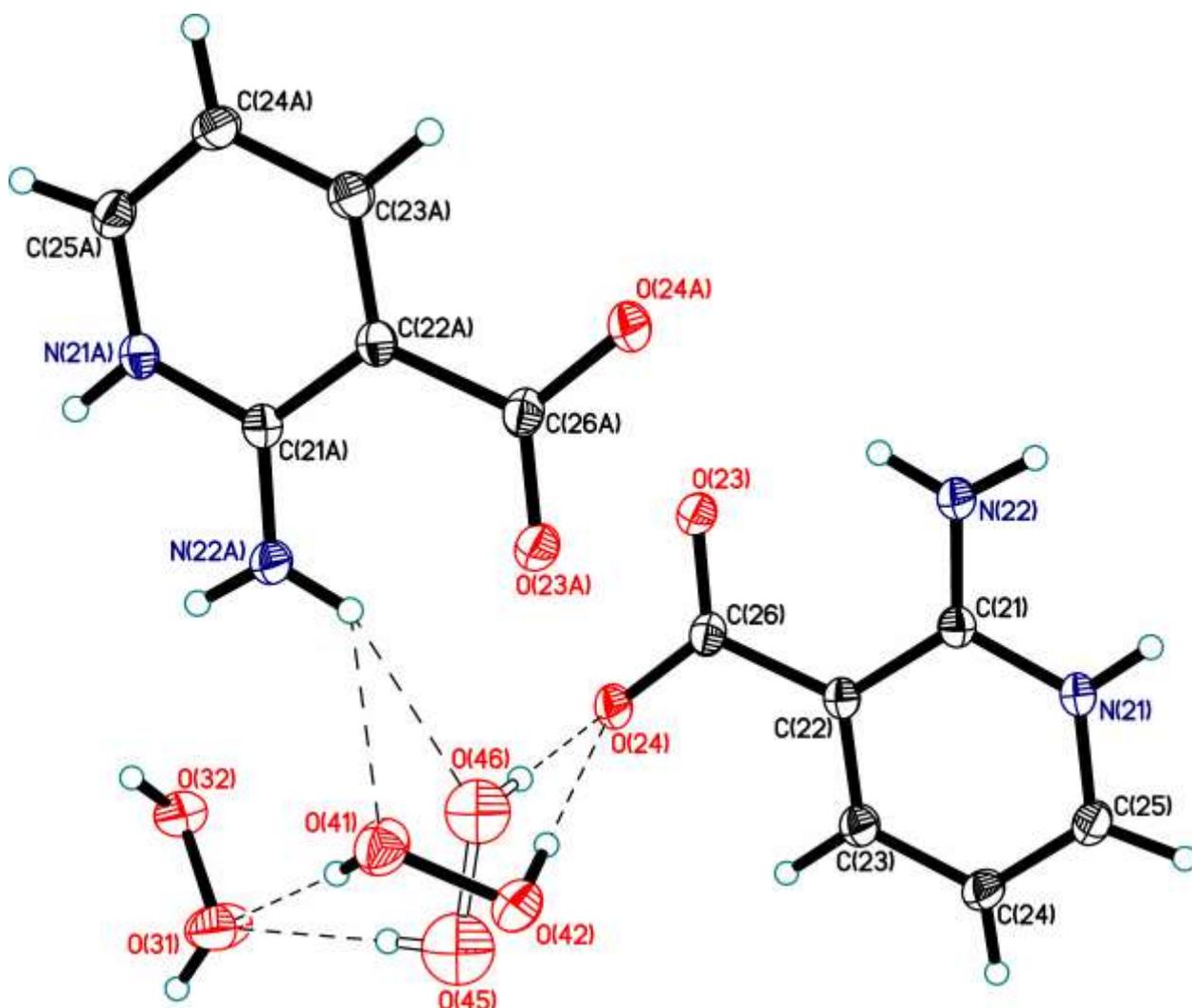
Кристаллическая структура пероксосольвата 2-аминоникотиновой кислоты  $2C_6H_6N_2O_2 \cdot 3H_2O_2$  (8) состоит из четырех кристаллографически

независимых цвиттер-ионов 2-аминоникотиновой кислоты (коформер) и шести кристаллографически независимых молекул  $\text{H}_2\text{O}_2$  (рис. 57), что является максимальным количеством из когда-либо наблюдавшихся в перексосольватах (КБСД, [94,95] ICSD, версия 2020-1 [96]).



**Рис. 57.** Независимая область элементарной ячейки структуры **8** перексосольвата 2-аминоникотиновой кислоты. Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Минорная компонента неупорядоченности показана открытой линией. Водородные связи обозначены штриховыми линиями.

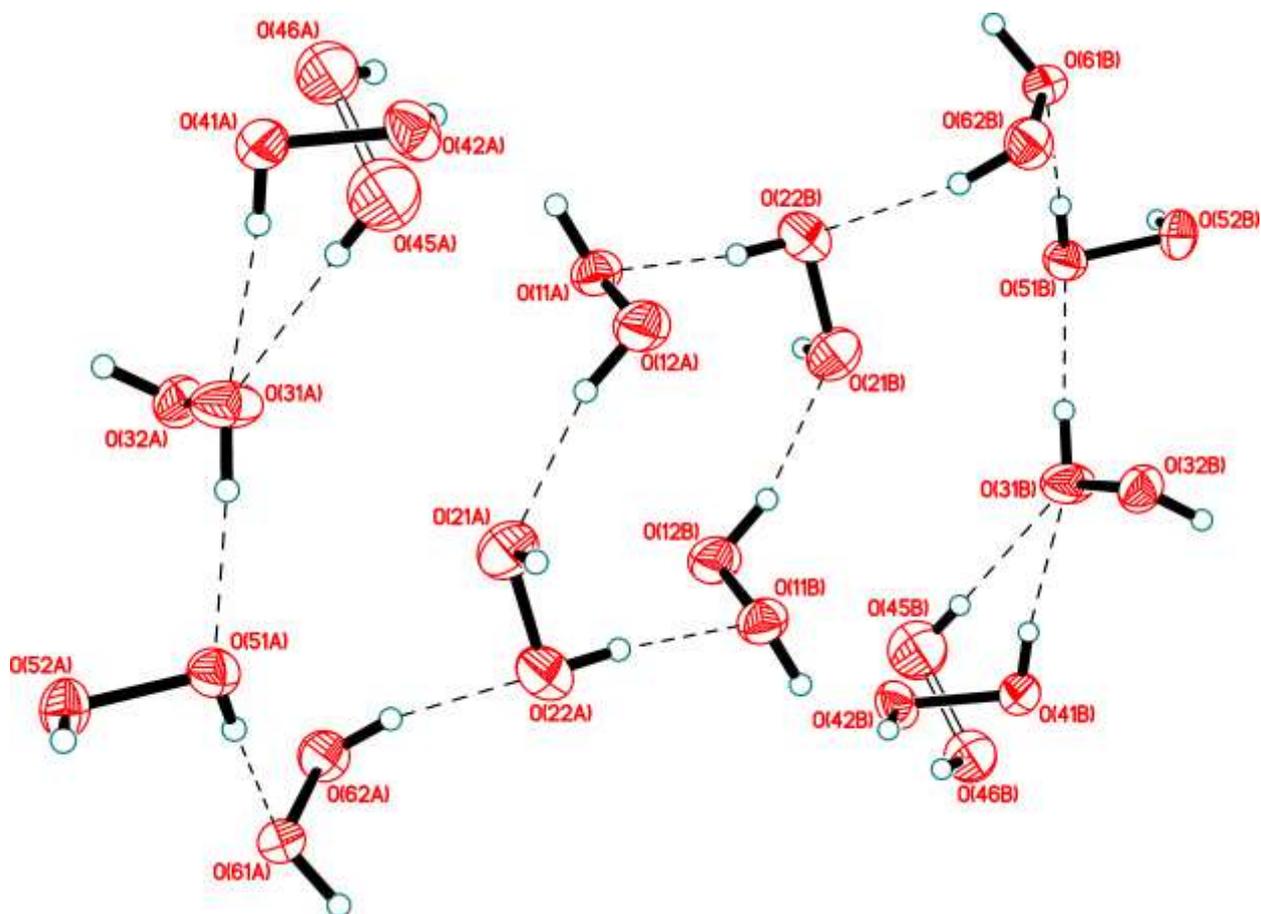
В структуре **8** все молекулы  $\text{H}_2\text{O}_2$  занимают общие положения. Одна из молекул  $\text{H}_2\text{O}_2$  является перекрестно-разупорядоченной по двум положениям с соотношением заселенностей 0.898(4)/0.102(4) (рис. 58). Как основные, так и минорные компоненты разупорядоченной молекулы образуют водородные связи с одними и теми же атомами кислорода.



**Рис. 58.** Перекрестно-ориентированное разупорядочение молекул  $\text{H}_2\text{O}_2$  в **8**. Минорная компонента обозначена открытыми линиями. Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Водородные связи обозначены штриховыми линиями.

Все молекулы пероксида водорода имеют скошенную геометрию, торсионные углы  $\text{HOON}$  варьируются в пределах  $78(2)$ – $115(2)^\circ$ . Эти значения являются обычными для молекул  $\text{H}_2\text{O}_2$ , занимающих общие положения. Молекулы  $\text{H}_2\text{O}_2$  всегда выступают в качестве доноров протонов в двух водородных связях [2,71]. Структура **8** не является исключением из этого правила - все молекулы  $\text{H}_2\text{O}_2$  образуют две почти линейные водородные связи с атомами кислорода соседних  $\text{H}_2\text{O}_2$  или карбоксилатных анионов. Кроме того, молекулы  $\text{H}_2\text{O}_2$  действуют как акцептор протонов в одной или двух водородных связях с аминогруппами.

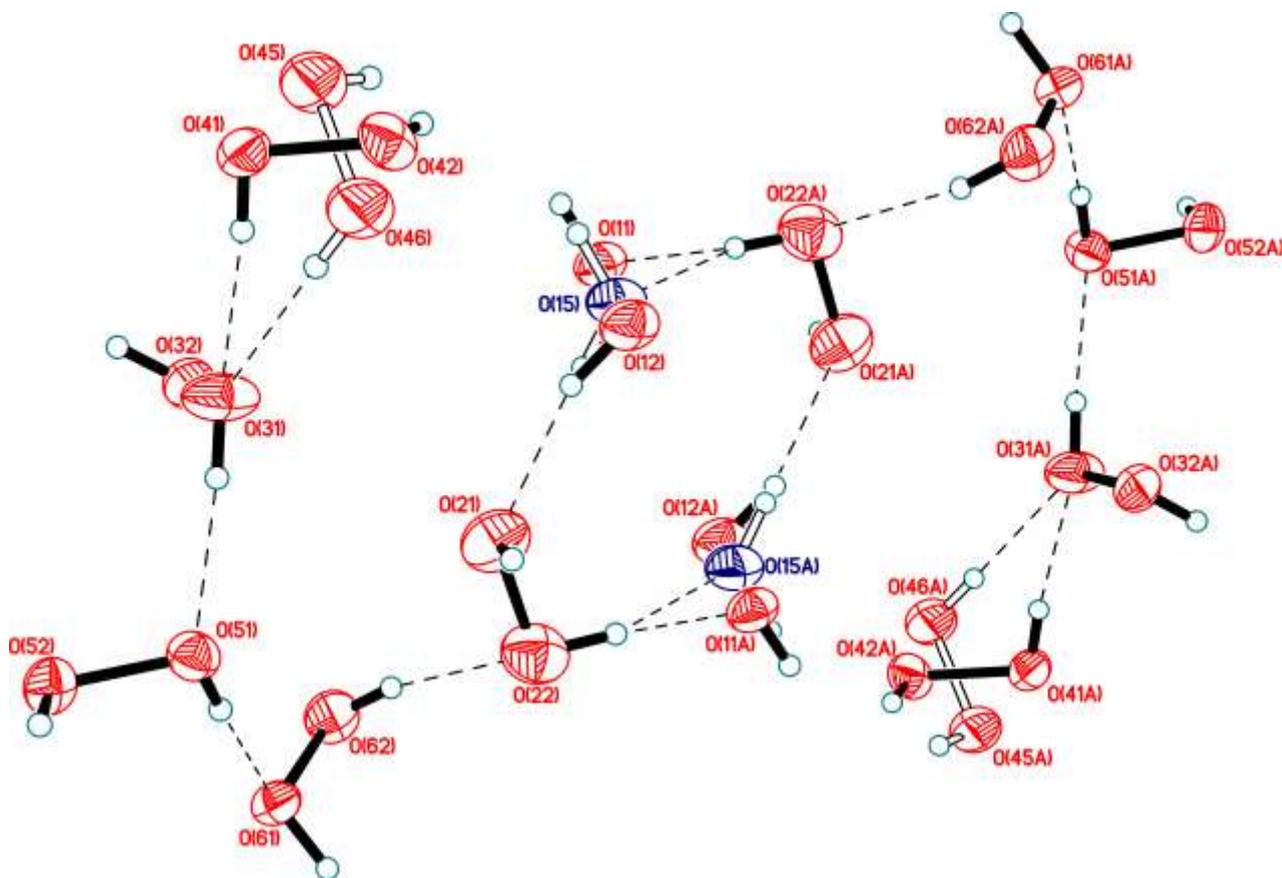
В кристалле **8** молекулы  $\text{H}_2\text{O}_2$  объединяются водородными связями в огромные дискретные додекамерные кластеры (рис. 59) с эффективным объемом, примерно равным  $318 \text{ \AA}^3$  (около 20% объема кристалла). Эти замкнутые (дискретные) кластеры заполняют полости, вытянутые вдоль *bc*-диагонали (рис. 61).



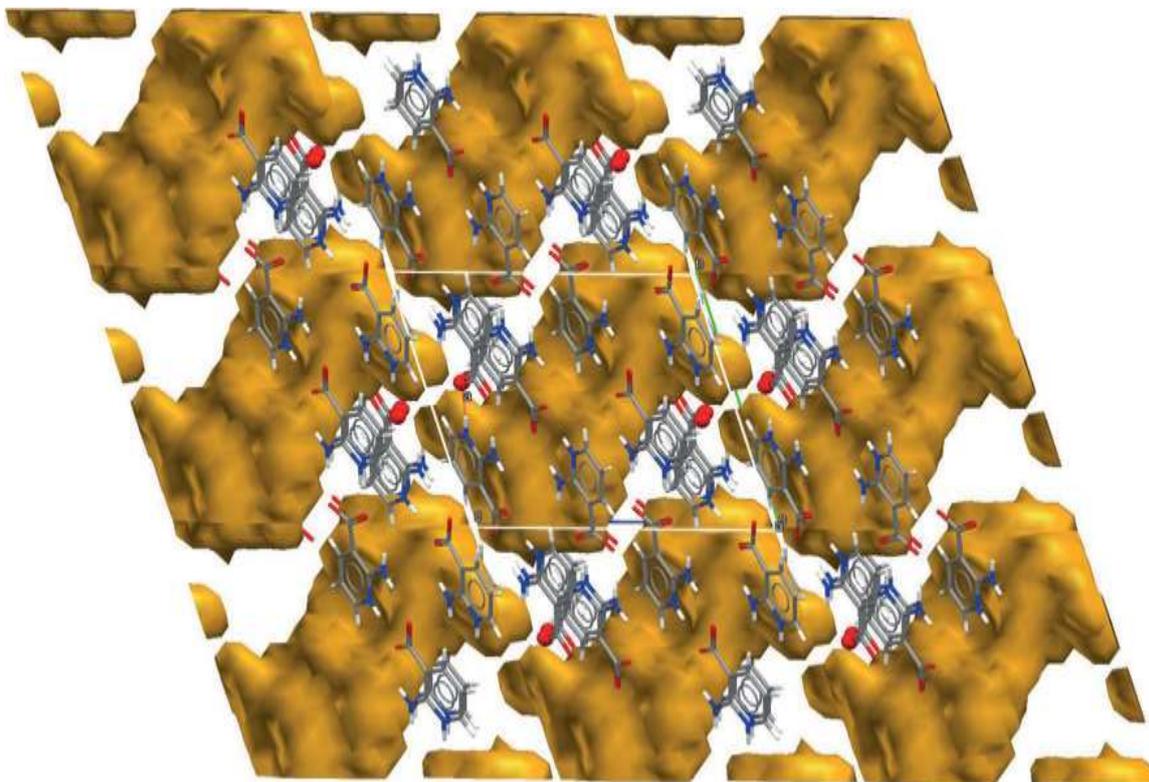
**Рис. 59.** Центросимметричный додекамерный кластер  $\text{H}_2\text{O}_2$  в структуре **8**. Водородные связи обозначены штриховыми линиями.

Интересно отметить, что при кристаллизации той же 2-аминоникотиновой кислоты из менее концентрированного раствора пероксида водорода (85%) образуется изоструктурный соединению **8** смешанный пероксосольват-гидрат близкого состава  $2\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 2.86\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 0.14\text{H}_2\text{O}$  (**8a**) [65]. В последнем соединении две из двенадцати молекул перекиси внутри кластера изоморфно замещены на молекулы воды, причем вода вовлечена в ту же систему водородных связей, что и замещаемый пероксид (рис. 60).

В силу изоструктурности структур **8** и **8a**, обсуждение кристаллической решетки и геометрических параметров теряет смысл и в настоящей работе не приводится.

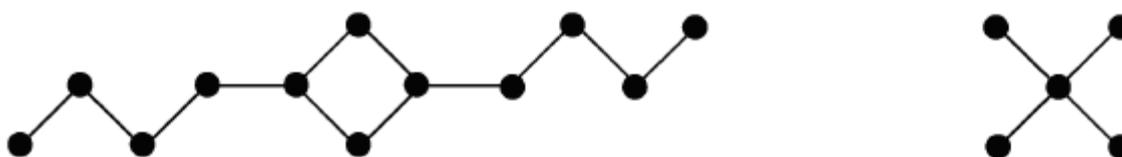


**Рис. 60.** Водно-пероксидные кластеры в структуре **8a**. Примесные молекулы воды показаны синим цветом. Водородные связи обозначены штриховыми линиями



**Рис. 61.** Полости (желтые), заполненные  $(\text{H}_2\text{O}_2)_{12}$  кластерами в структуре **8**.

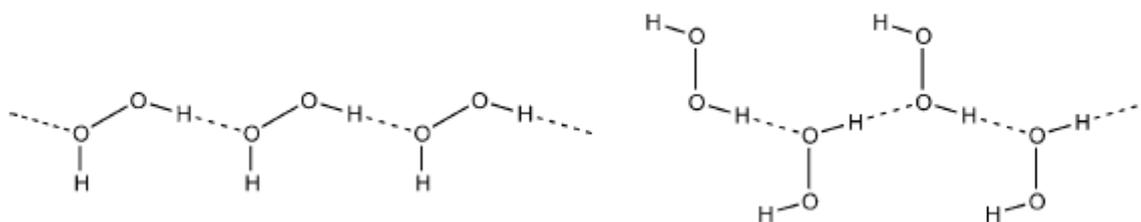
До настоящего времени были известны только структуры, содержащие кластеры пероксида водорода низкого порядка  $D_3$   $(\text{H}_2\text{O}_2)_3$  [97] и бесконечные  $C_1$ -цепи из молекул пероксида или смешанные пероксид-вода [2,98,99]. Кластер  $(\text{H}_2\text{O}_2)_{12}$  описан на схеме 1 слева.



**Схема 1.** Представление кластеров  $\text{H}_2\text{O}_2$  в структурах **8** (слева) и **9** (справа).

Его топология не может быть описана в рамках традиционной нотации Infantes-Motherwell [100] и никогда ранее не наблюдалась для молекул воды в гидратах. Эту схему можно рассматривать как комбинацию мотивов R4 и D5. Внутри кластера обнаружены почти линейные водородные связи  $\text{OH}\dots\text{O}$  с довольно коротким расстоянием  $\text{O}\dots\text{O}$  (2.6748(13)-2.7842(15) Å). Помимо

этих водородных связей, все молекулы пероксида связаны с аминокислотами заряд-промотированными  $\text{HOON} \dots \text{CO}_2^-$  и  $\text{NH}^+ \dots \text{O}_2\text{H}_2$  водородными связями. Особое внимание следует уделить структуре терминальных D5 цепей. Можно предположить две основные возможные конструкции цепочек пероксида водорода в кристаллах. В первом случае один атом кислорода выступает в качестве донора водорода по отношению к соседней молекуле, другой атом кислорода выступает в качестве акцептора (схема 2, слева, «гидропероксо»-цепи). Таким образом, оба атома кислорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  относятся к цепи. Во втором случае только один атом кислорода выступает как в качестве донора, так и в качестве акцептора протона для соседних молекул  $\text{H}_2\text{O}_2$ , в то время как другой не образует водородных связей с другими молекулами пероксида (схема 2, справа, «гидроксо»-цепи). «Гидропероксо»-цепи, по-видимому, энергетически предпочтительны, поскольку электронная плотность на донорных кислородных атомах уменьшается.

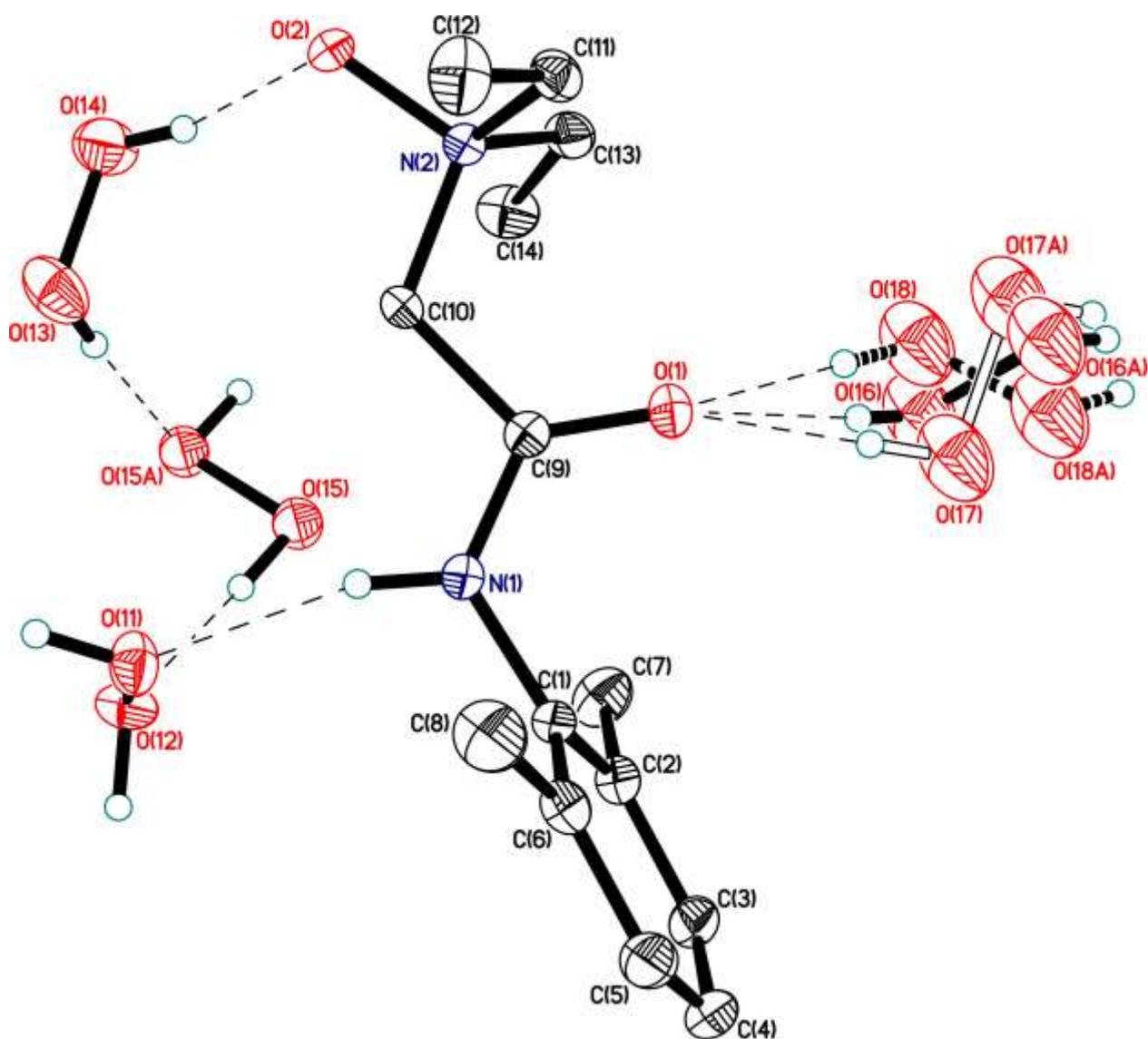


**Схема 2.** Возможные пероксидные цепочки. Слева – «гидропероксо»-связывание; справа – «гидроксо»-связывание.

Единственная на сегодняшний день известная бесконечная C1 цепь в структуре пероксосольвата тимина относится к типу «гидропероксо» [2,98]. Гидропероксоанионные цепи в структуре пероксосольвата аммония  $\text{NH}_4^+\text{OON}^-$  также организованы по способу «от головы к хвосту» [101]. Однако концевые цепи D5 в **8** представляют собой смешанные «гидропероксо-гидроксо» связи.

N-оксид лидокаина легко доступен путем окисления лидокаина пероксидом водорода [102]. Более того, было обнаружено, что он является

метаболическим продуктом окисления лидокаина активным кислородом [103]. Структура трипероксосольвата *N*-оксида лидокаина  $C_{14}H_{22}N_2O_2 \cdot 3H_2O_2$  (9) представлена на рис. 62.

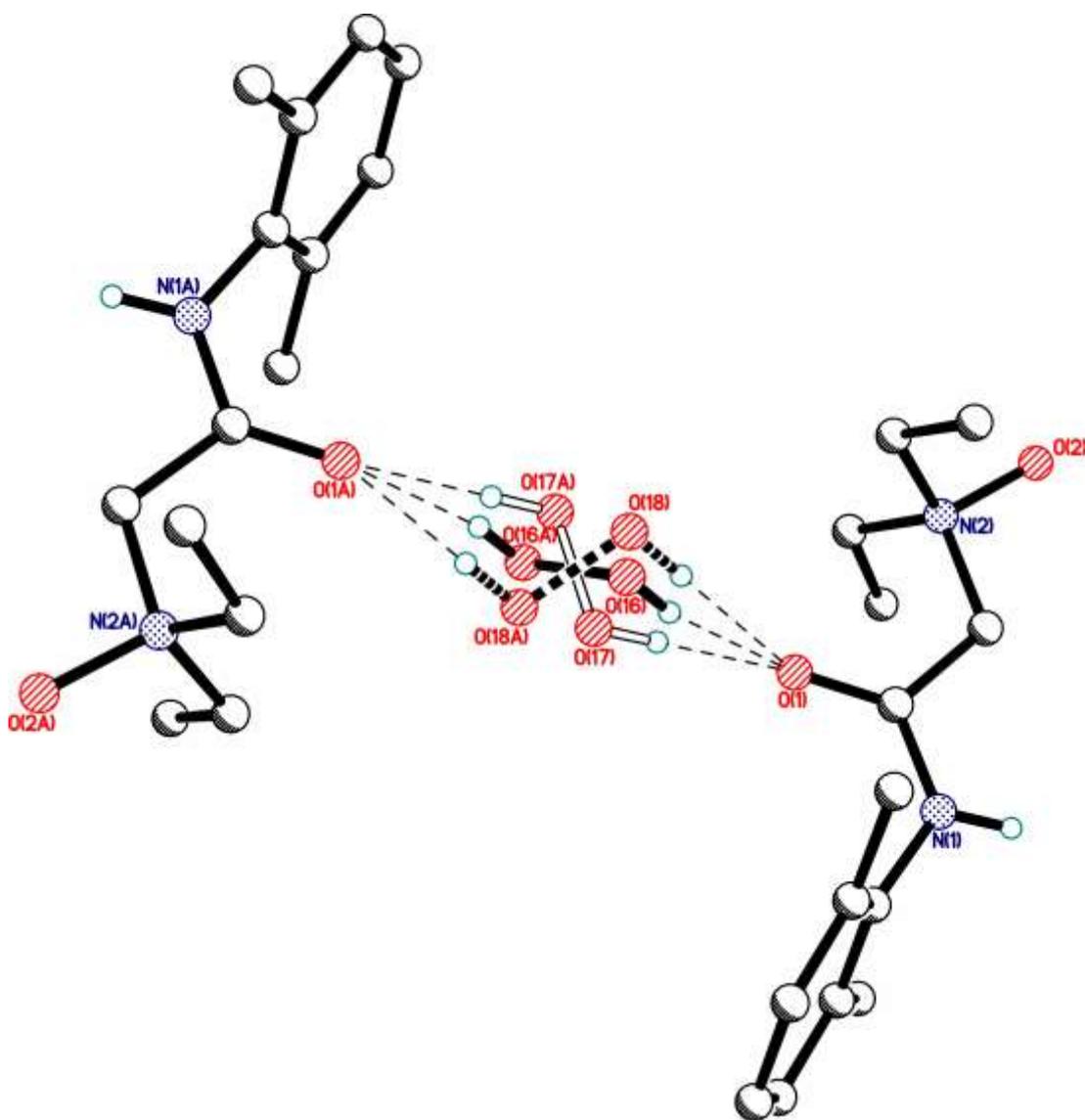


**Рис. 62.** Независимая область элементарной ячейки структуры **9**. Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Минорные компоненты неупорядоченности показаны открытой и пунктирной линиями. Водородные связи обозначены штриховыми линиями.

Структура содержит одну кристаллографически независимую молекулу *N*-оксида лидокаина и четыре кристаллографически независимые молекулы  $H_2O_2$ . Структура **9** явилась первым примером экспериментально подтвержденного взаимодействия между молекулой  $H_2O_2$  и пептидной

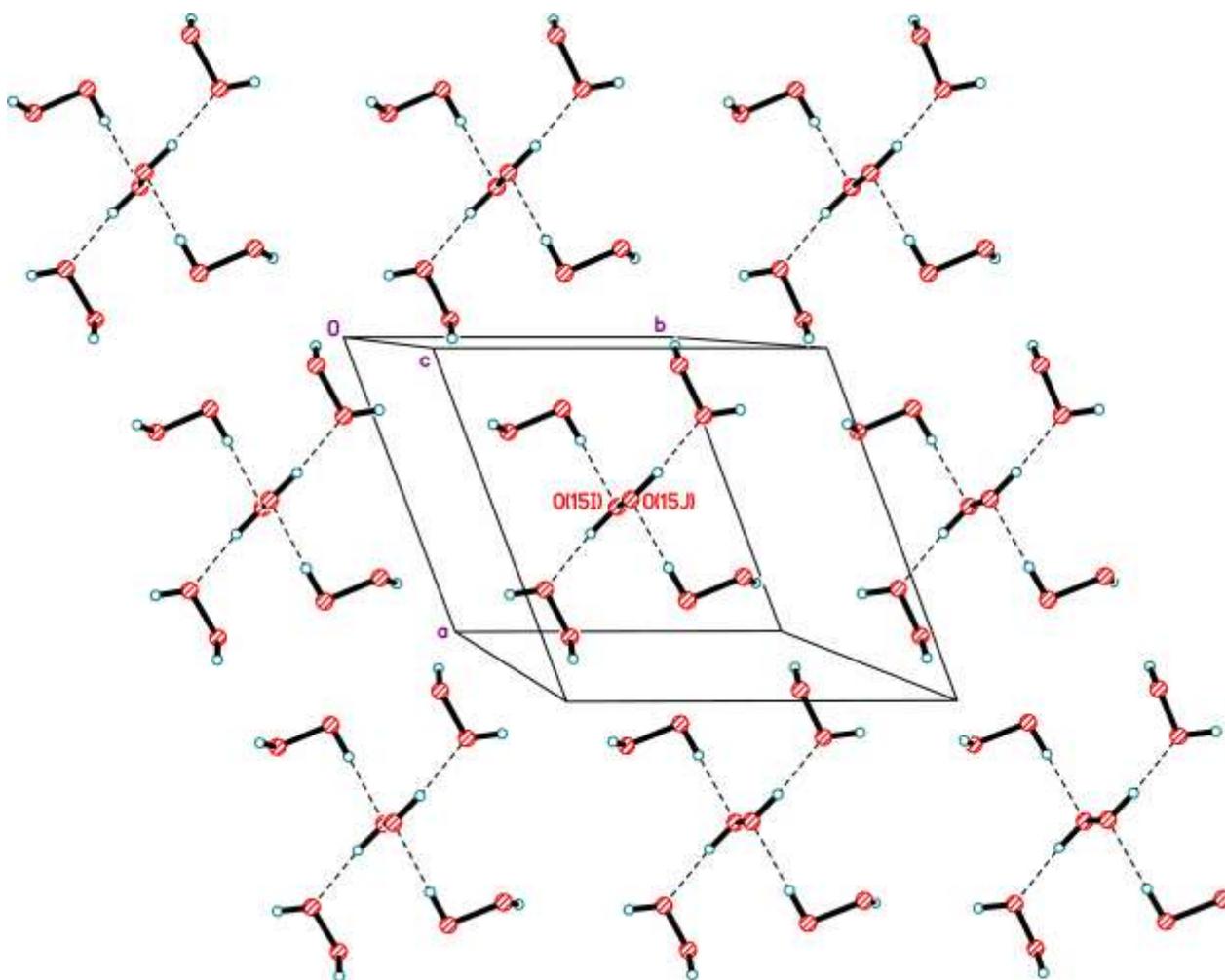
группой в твердом состоянии. Возможно, такое же взаимодействие реализуется во время переноса  $\text{H}_2\text{O}_2$  через клеточную мембрану [1].

В **9** две из четырех молекул  $\text{H}_2\text{O}_2$  занимают общее положение; две другие молекулы лежат на инверсионных центрах. Одна из молекул  $\text{H}_2\text{O}_2$  имеет перекрестно-ориентированную неупорядоченность по трем положениям с заселенностями 0.767(4)/0.145(6)/0.088(6) (рис. 63). Все компоненты неупорядоченной молекулы образуют водородные связи с одними и теми же атомами кислорода. Насколько нам известно, такая «тройная» пероксидная разупорядоченность никогда ранее не наблюдалась.

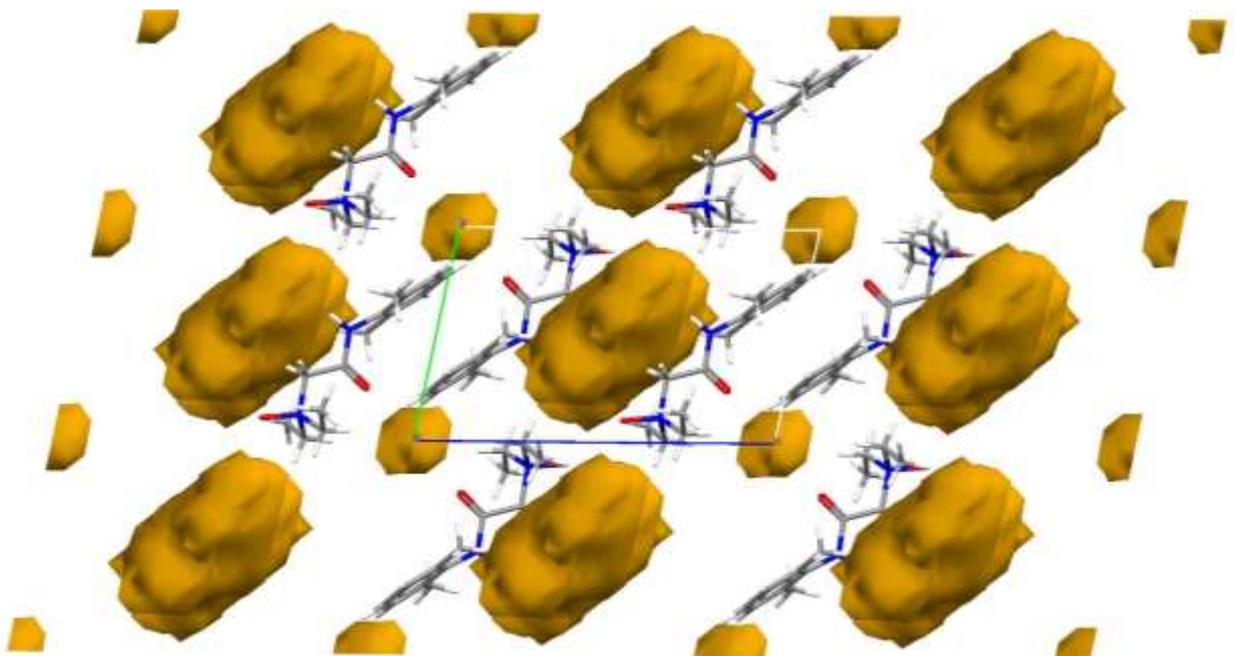


**Рис. 63.** Перекрестно-ориентированная неупорядоченность молекулы  $\text{H}_2\text{O}_2$  в структуре **9**. Минорные компоненты неупорядоченности показаны открытой и пунктирной линиями. Водородные связи обозначены штриховыми линиями.

В кристалле **9** три полностью упорядоченные молекулы  $\text{H}_2\text{O}_2$  объединяются водородными связями ( $d(\text{O}\cdots\text{O}) = 2.6918(13)$  и  $2.7949(15)$  Å) в дискретные центросимметричные пентамерные кластеры (рис. 64), аналогичные Вальрафеновым кластерам молекул воды [104]. Эти кластеры в форме параллелепипеда описываются крестообразной структурой  $D_5$ , в соответствии с обозначениями Infantes-Motherwell (схема 1, справа). Аналогичный (но нецентросимметричный) мотив лежит в основе структуры кристаллического пероксида водорода ( $d(\text{O}\cdots\text{O}) = 2.758(6)$  Å) [88].



**Рис. 64.** Центросимметричный пентамерный кластер  $\text{H}_2\text{O}_2$  (органические коформеры опущены) в структуре **9**. Водородные связи обозначены штриховыми линиями.



**Рис. 65.** Два типа полостей (желтый), заполненных  $(\text{H}_2\text{O}_2)_5$  кластерами и неупорядоченными молекулами  $\text{H}_2\text{O}_2$  в структуре **9**.

Интересно, что последняя версия КБСД содержит данные только о 12 структурах органических гидратов с точно таким же дискретным графом. В отличие от **9**, ни один из этих водных кластеров не является центросимметричным.

В структуре **9** нет межмолекулярных взаимодействий между органическими молекулами короче, чем суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов. Коформеры полностью окружены водородно-связанными молекулами  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Таким образом, структуру **9** можно рассматривать не только как пероксосольват, но и как кристаллический (твёрдый) «раствор» *N*-оксида лидокаина в пероксиде водорода (рис. 65).

В пероксосольватах, содержащих большие кластеры  $\text{H}_2\text{O}_2$ , молекулы пероксида водорода могут быть перекрестно-разупорядоченными по двум или трем положениям. Эти молекулы могут лежать 1) в общих положениях; 2) на центрах инверсии; 3) на осях второго порядка. В первых двух случаях заселенность неупорядоченных компонентов не ограничена симметрией. В третьем случае соотношение ограничено 0.5/0.5. В последних двух

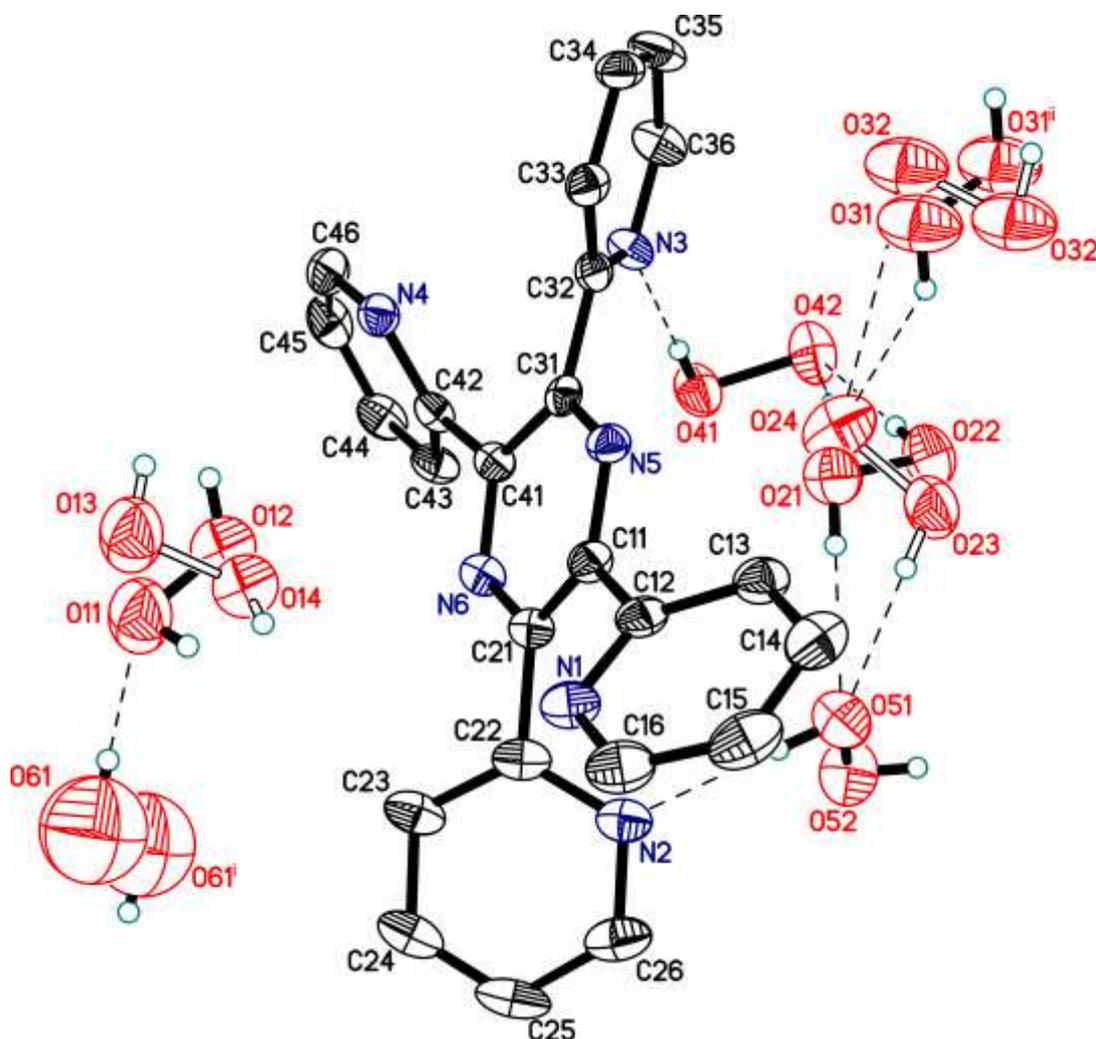
симметричных случаях молекулы  $\text{H}_2\text{O}_2$  способны образовывать только две Н-связи (как донор протонов) с теми же акцепторными атомами.

В структуре **8** органический коформер содержит 4 активных атома кислорода и азота (3 из них подходят для многократного водородного связывания) из 10 неводородных атомов (40 %). Напротив, коформер **9** содержит только 3 активных атома (2 из них пригодны для множественного водородного связывания) из общего количества 18 неводородных атомов (16,7 %). Неожиданно было обнаружено, что коформеры в **8** и **9** стабилизируют большие пероксидные кластеры в кристаллическом состоянии. Можно рассмотреть еще один параметр: соотношение между общим количеством активных атомов коформера в элементарной ячейке и общим числом молекул  $\text{H}_2\text{O}_2$  внутри него. Однако в **8** и **9** эти значения сильно различаются:  $(4 \cdot 4)/6 = 2^{1/2}$  для (**8**) и  $3/3 = 1$  для (**9**).

Ранее было показано, что  $\text{H}_2\text{O}_2$  является значительно более сильным донором протонов, нежели акцептором в водородных связях [72]. Таким образом, можно предположить, что небольшое количество (или полное отсутствие) протоно-акцепторных центров внутри молекул коформеров (таких как  $\text{O}=\text{C}<$ ,  $^-\text{O}_2\text{C}-\text{R}$ ,  $\text{ROH}$ ,  $\text{R}_3\text{N}$ ) может содействовать образованию усиленных меж-перекисных водородных связей и, как следствие, формированию кластеров молекул  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Неожиданно, что обе структуры **8** и **9** полностью противоречат этой привлекательной идее, поскольку в обоих коформерах количество акцепторных центров равно или больше донорных. Таким образом, влияние природы коформера на образование больших кластеров  $\text{H}_2\text{O}_2$  в пероксосольватах остается неясным. Однако, как было ранее показано, полная энергия водородной связи  $\text{H}_2\text{O}_2$  выше по сравнению с изоморфными системами с молекулам воды [72]. Поэтому самосборка молекул  $\text{H}_2\text{O}_2$  не требует особых условий, и большие кластеры  $\text{H}_2\text{O}_2$  могут быть образованы, если кристаллическая упаковка обеспечивает свободное пространство.

### 3.4. Кристаллическая структура пероксосолята 2,3,5,6-тетракис(пиридин-2-ил)пиразина $C_{24}H_{16}N_6 \cdot 4.75H_2O_2$

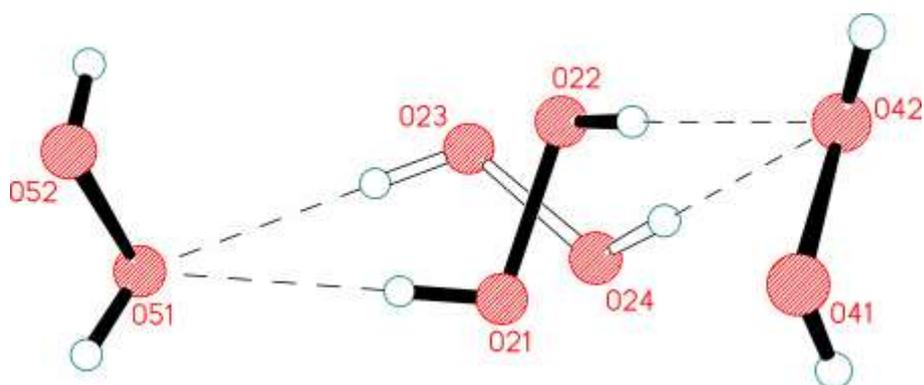
Структура пероксосолята 2,3,5,6-тетракис(пиридин-2-ил)пиразина  $C_{24}H_{16}N_6 \cdot 4.75H_2O_2$  (**10**) состоит из коформера 2,3,5,6-тетракис(пиридин-2-ил)пиразина и шести кристаллографически независимых молекул пероксида водорода (рис. 66), а именно, Per1 (основная компонента H11/O11/O12/H12, минорная компонента H13/O13/O14/H14), Per2 (основная компонента H21/O21/O22/H22, минорная компонента H23/O23/O24/H24); Per3 (основная компонента H31/O31/O31/H31, минорная компонента H32/O32/O32/H32); Per4 (H41/O41/O42/H42); Per5 (H51/O51/O52/H52); Per6 (H61/O61/O61/H61).



**Рис. 66.** Независимая область элементарной ячейки структуры **10**. Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Минорные компоненты разупорядоченности изображены открытыми линиями. Водородные связи

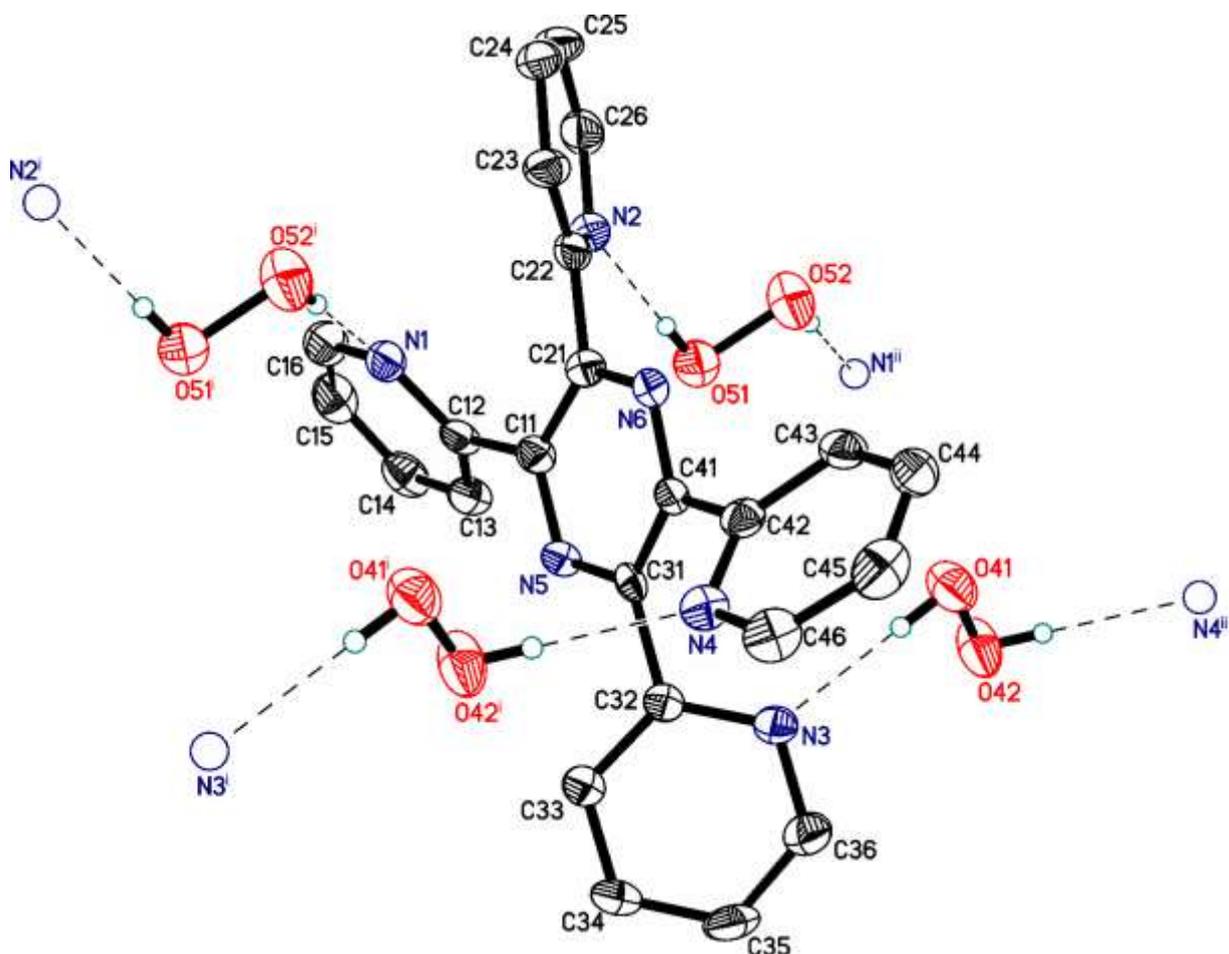
обозначены штриховыми линиями. Операции симметрии: (i) 1-x, -y, 1-z; (ii) – x, 2-y, 1-z.

Молекулы Per1, Per2, Per4, Per5 занимают общие положения и имеют скошенную геометрию. Молекулы Per3 и Per6 лежат на центрах инверсии. Три из шести молекул  $\text{H}_2\text{O}_2$  являются перекрестно-неупорядоченными по двум положениям (рис. 67). Этот тип разупорядоченности ранее наблюдался для некоторых неорганических пероксосолеватов [105–108].



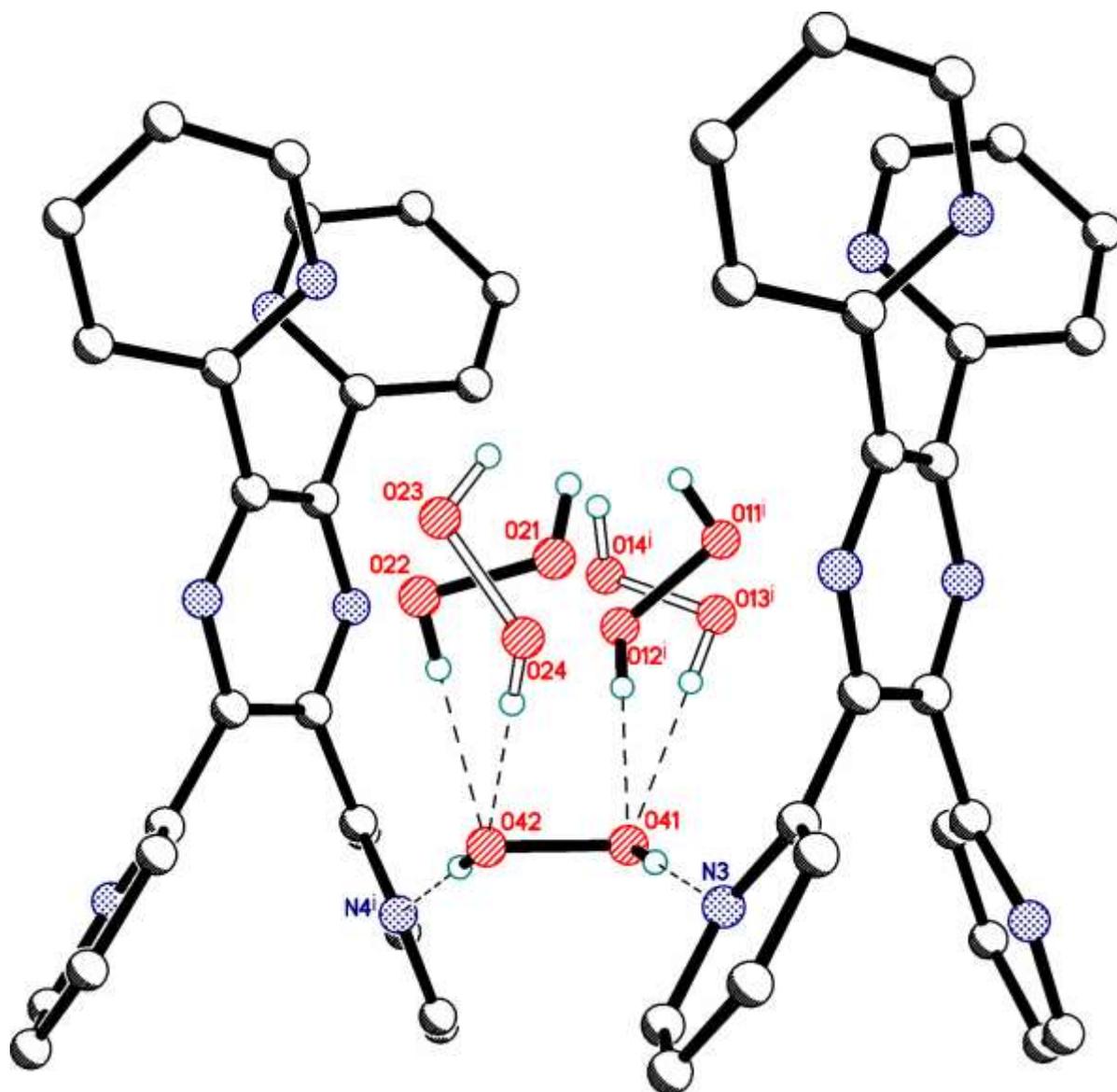
**Рис. 67.** Перекрестно-ориентированная разупорядоченность по двум позициям молекулы Per2. Водородные связи с молекулами Per4 и Per5 обозначены штриховыми линиями. Минорная компонента разупорядоченности изображена открытыми линиями.

В органической молекуле все четыре пиридин-2-ильных (рис. 68) заместителя значительно наклонены по отношению к кольцу центрального пиазина так, что торсионный угол  $\text{N—C—C—N}$  варьируется между  $130.8(6)$  и  $140.0(4)^\circ$ . Подобные конформации наблюдались для всех трех известных полиморфов чистого коформера. Существенно, что пары атомов азота пиридинов  $\text{N1, N4}$  и  $\text{N2, N3}$  расположены по разные стороны относительно центрального пиазинового кольца. Такое расположение (см. далее) облегчает организацию водородно-связанных цепей в структуре. Все четыре атома азота пиридинов выступают в качестве акцепторов водородных связей, но ни один из атомов азота пиазина не участвует в образовании водородных связей, вероятно, из-за стерических факторов.



**Рис. 68.** Водородные связи между органическим коформером и молекулами пероксида. Водородные связи обозначены штриховыми линиями. Операции симметрии: (i)  $x, -1+y, z$ ; (ii)  $x, 1+y, z$ .

В молекулах пероксида водорода расстояния O-O варьируются от 1.44(4) до 1.485(5) Å. Среднее значение 1.465 Å близко к тем, которые ранее наблюдались в точно определенных структурах кристаллического пероксида водорода. (1.461(3) Å; [88]) и пергидрата мочевины (1.4573(8) Å; [89]).

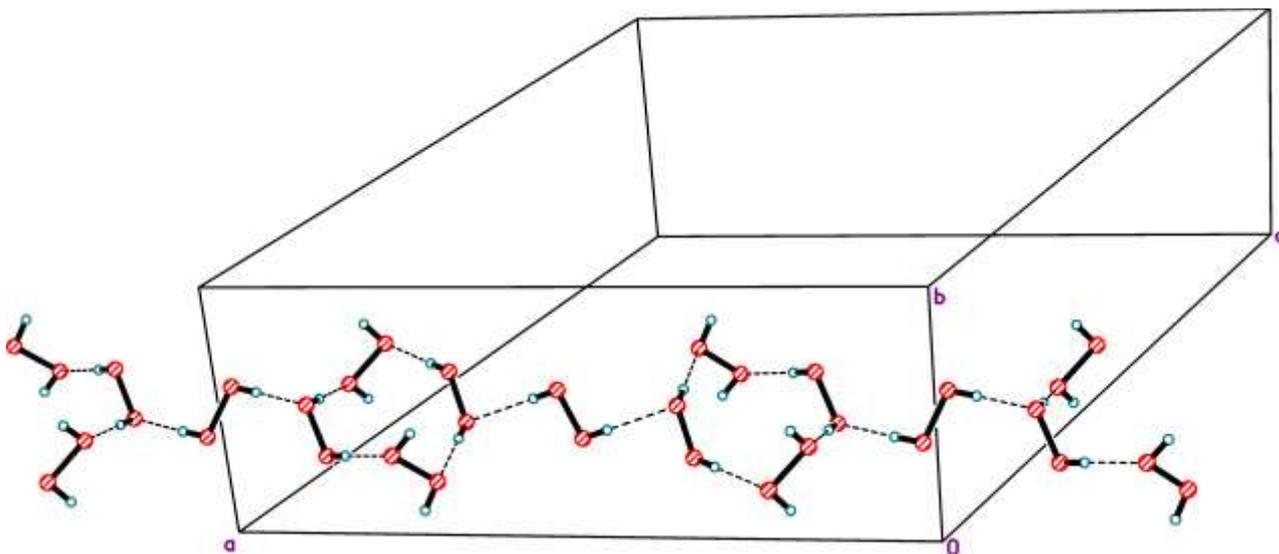


**Рис. 69.** Водородные связи, образуемые молекулой Per4. Минорные компоненты разупорядоченности изображены открытыми линиями. Водородные связи обозначены штриховыми линиями. Операция симметрии  $i$ :  $x, 1+y, z$ .

Упорядоченные молекулы Per5 и Per6 образуют четыре водородные связи (две в качестве донора и две в качестве акцептора водорода) по типу [2,2] (рис. 69). Как уже указывалось выше, такое координационное окружение молекул пероксида водорода является наиболее распространенным в органических пероксосольватах. Напротив, неупорядоченные или частично заселенные молекулы Per1, Per2, Per3 и Per6 участвуют только в двух или трех водородных связях с соседними молекулами пероксида, но не с органическим

коформером. Следует отметить, что максимально возможное количество водородных связей для  $\text{H}_2\text{O}_2$  равно шести (две в качестве донора и четыре в качестве акцептора), но такие случаи довольно редки [2].

В кристалле все шесть молекул пероксида водорода связаны в водородно-связанные цепи, параллельные оси *a* (рис. 70). Как известно из литературных данных, это редкий пример Н-связанных цепей, образованных исключительно из молекул пероксида. Первым примером является структура пероксосольвата тимина, полученного из 98% пероксида водорода [2]. Однако в последнем соединении пероксидные цепи очень просты (Схема 2, слева) и относятся к типу C1 согласно классификации водных кластеров Infantes–Motherwell [100]. В структуре **10** цепочки представляют более сложный мотив T4(0)A1 (рис. 70).



**Рис. 70.** Пероксидные Н-связанные цепи, параллельные оси *a*. Минорные компоненты не указаны для наглядности. Водородные связи обозначены штриховыми линиями.

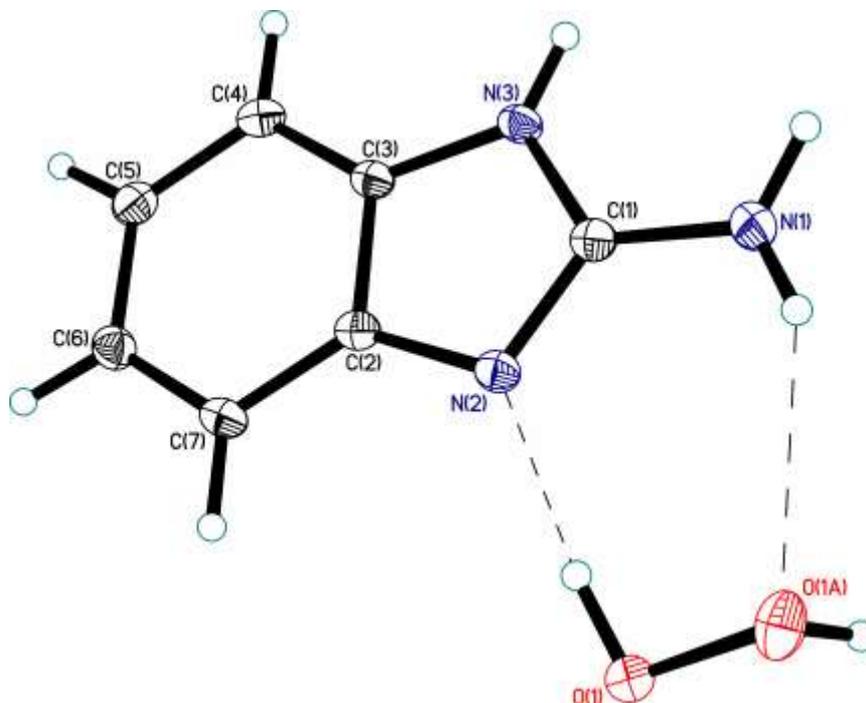
Пероксидные цепочки связаны с органическими молекулами посредством водородных связей  $\text{HOO-H}\dots\text{N}$ . Несмотря на ароматическую природу органического коформера, в структуре не наблюдаются ни  $\pi$ - $\pi$  стэкинг, ни T-образные  $\text{C-H}\dots\pi$  межмолекулярные взаимодействия. Таким

образом, водородная связь играет доминирующую роль в кристаллической упаковке.

Следует также отметить, что было обнаружено, что три из шести молекул пероксида водорода перекрестно-неупорядочены по двум положениям с соотношениями заселенностей 0.846(9)/0.154(9), 0.75(2)/0.25(2) и 0.891(9)/0.109(9). Следует отметить, что эти молекулы уточнялись с наложением ограничений на расстояния O-O.

### 3.5. Стабилизация пероксида водорода водородными связями в кристаллической структуре пероксосолявата 2-аминобензимидазола $2C_7H_7N_3 \cdot H_2O_2$

Структура пероксосолявата 2-аминобензимидазола (**11**) состоит из одной кристаллографически независимой молекулы аминобензимидазола в качестве органического коформера и пероксида водорода, лежащего на оси второго порядка (рис. 71).



**Рис. 71.** Молекулярная структура **11**. Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Водородные связи обозначены штриховыми линиями.

Органический коформер плоский в пределах 0.0120(7) Å. Оба атома водорода аминогруппы также лежат в базовой плоскости с торсионными углами NC-NH не превышающими 14°. Одинарная связь C(1)-N(1) является удивительно короткой (1.374(1) Å), что указывает на сильное  $\pi$ -сопряжение между электронодонорной аминогруппой и электроноакцепторным гетероциклом. В целом, геометрические параметры коформера очень близки к тем, которые обнаружены для чистого 2-аминобензимидазола [109]. Несмотря на тот факт, что молекула 2-аминобензимидазола содержит значительное количество потенциально активных атомов водорода, структуры его гидратов или сольватов неизвестны. Ранее сообщалось только о сольвате 1:1 с 1,3,5-тринитробензолом, стабилизированным редко наблюдаемыми водородными связями NH...O<sub>2</sub>N и сильными  $\pi$ ... $\pi^*$ -взаимодействиями с переносом заряда [110].

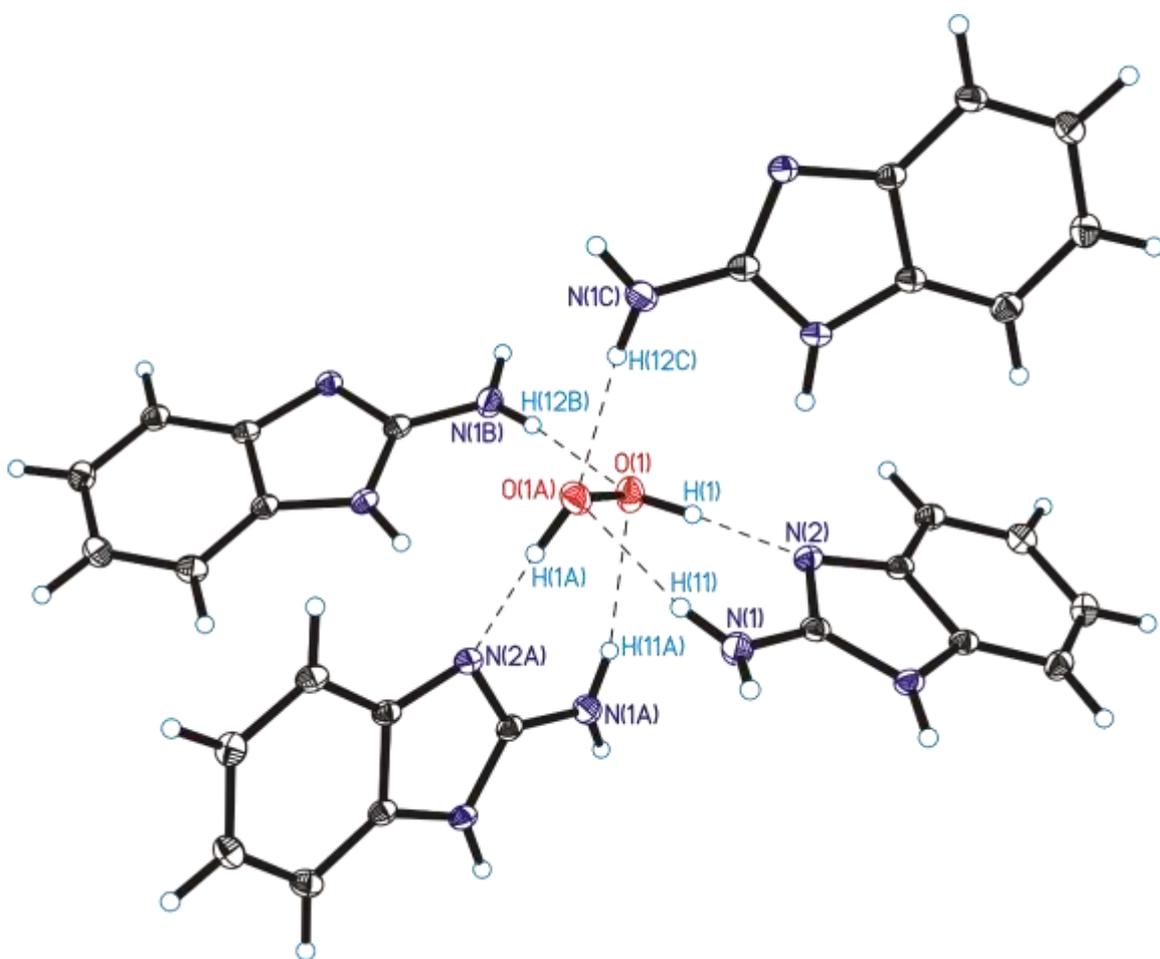
Молекула пероксида обладает симметрией второго порядка и принимает скошенную конформацию с торсионным углом HO-OH, равным 110(2)°. Этот угол несколько меньше, чем для H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в газовой фазе (ИК-анализ, 119.8(3)°) [111].

Известны только восемь структур с такой же симметрией молекулы H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (КБСД), а именно, пероксосоливат гексанитрогексаазаизовюртцитана [112], пероксосоливат оксида трифенилфосфина [113], пероксосоливат оксалата аммония [114], пероксосоливат 1,2-диметилимидазола [115], пероксосоливат карбоната аммония [108] и известный пероксосоливат мочевины [89] из 98 пероксосоливатов (без прямых металл-пероксидных связей), структурно охарактеризованных пероксосоливатов. В вышеупомянутых структурах торсионные углы HO-OH варьируются в пределах 76.2 – 132.8°.

Длина связи O-O в **11** равна 1.4747 (14) Å. Это значение заметно больше, чем ранее наблюдавшееся в структуре кристаллического H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1.461(3) Å) [88]. Однако оно хорошо соответствует расстоянию O-O в тесно связанной (рис. 74) структуре пероксосоливата меламина - 1.4726(12) Å [2]. Следует

отметить, что в газовой фазе расстояние O-O равно 1.475(4) [111], что хорошо коррелирует с рассматриваемым кристаллическим пероксосольватом.

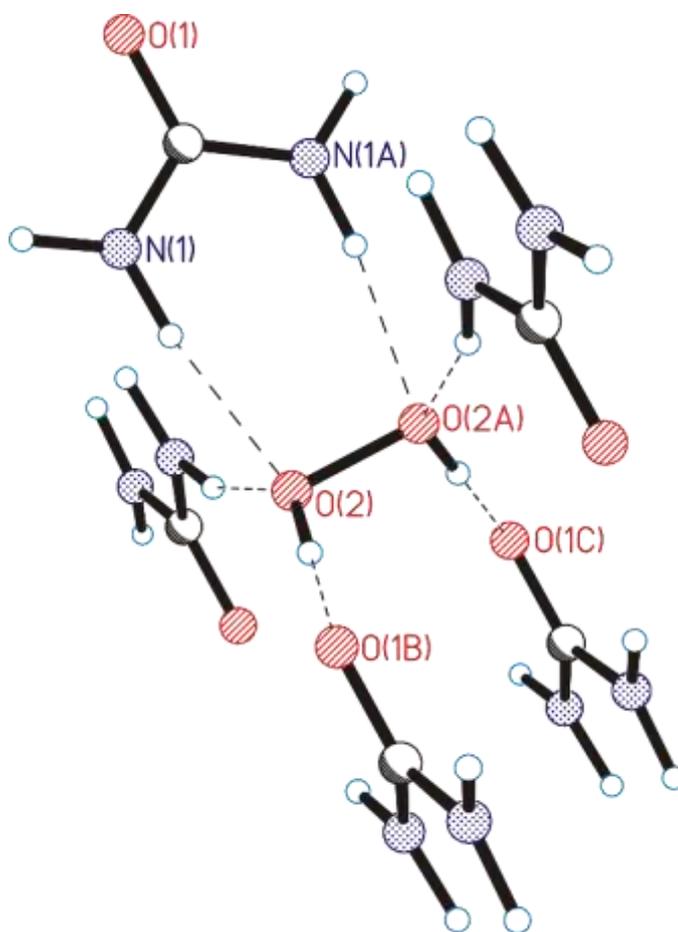
В кристалле **11** пероксид водорода участвует в образовании шести водородных связей (дважды как донор водорода HOON...N и четырежды как акцептор NH...O, рис. 72). Это максимально возможное количество водородных связей для молекулы H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ранее такое же количество водородных связей сообщалось только для двух очень стабильных пероксидных сольватов малых плоских молекул: пероксосольватов мочевины (**XXXIV**) [89] и меламина (**XXXV**) [2].



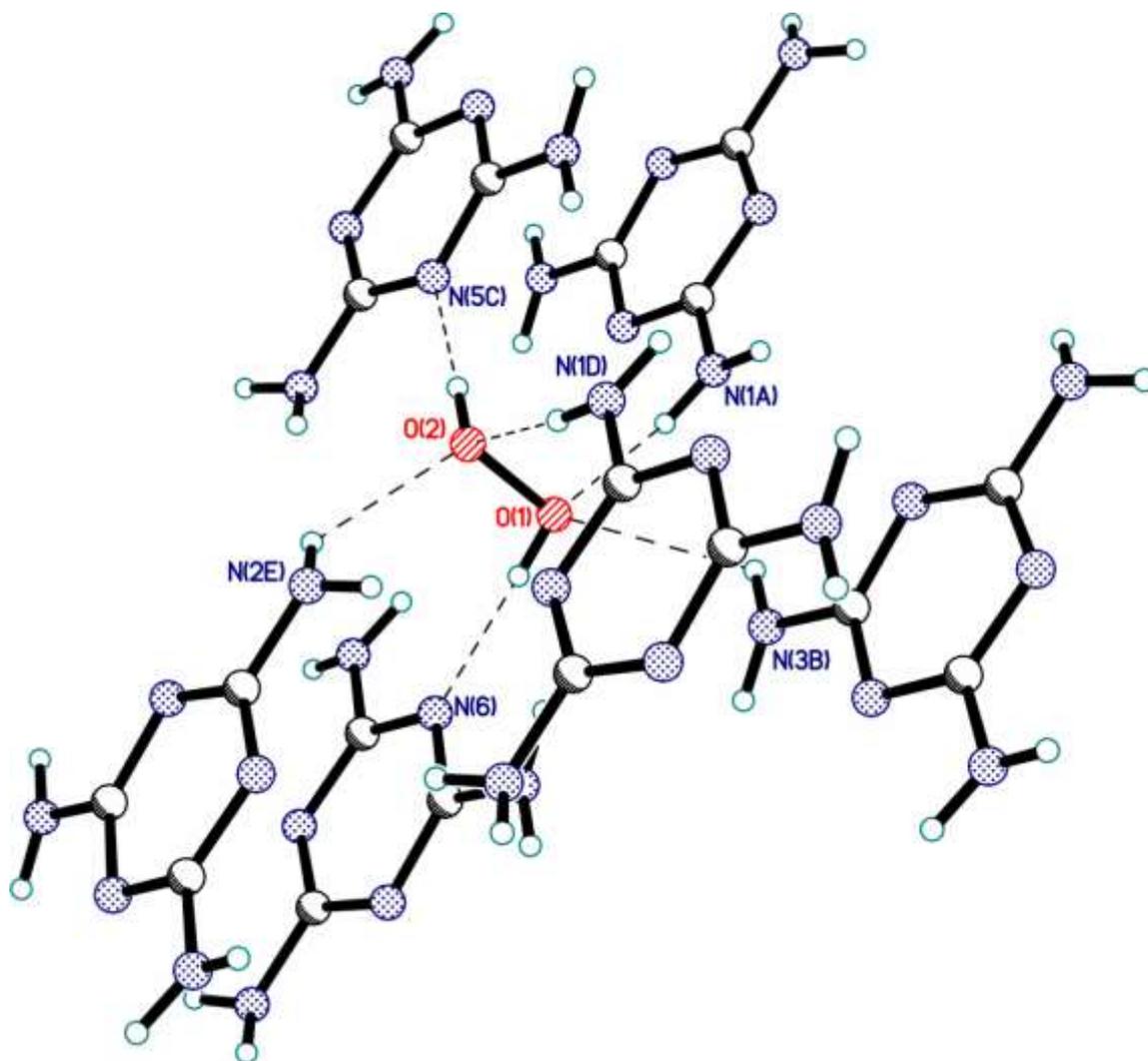
**Рис. 72.** Шесть водородных связей, образованных пероксидом водорода в структуре **11**. Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Водородные связи обозначены штриховыми линиями.

Однако мотивы упаковки в **11**, **XXXIV** и **XXXV** совершенно разные. В **11** молекулы пероксида водородно-связаны с четырьмя соседними

коформерами. Два из них образуют  $R_2^2(7)$  хелатные циклы, включающие оба атома кислорода посредством одной акцепторной и одной донорной Н-связей. Две другие молекулы аминобензимидазола образуют только одну донорную Н-связь с ядром  $H_2O_2$ . Следовательно, молекула пероксида инкапсулируется в полости, образованные четырьмя молекулами аминобензимидазола. В структуре **XXXIV** молекулы пероксида связаны с пятью коформерами, и только один из них играет хелатирующую роль (рис. 73). Наконец, в **XXXV** центральный пероксидный фрагмент связан с шестью молекулами меламина (рис. 74).



**Рис. 73.** Водородно-связанный мотив в структуре **XXXIV** (UREXPO11) пероксосольвата мочевины  $(H_2N)_2CO \cdot H_2O_2$ . Водородные связи обозначены штриховыми линиями.



**Рис. 74.** Водородно-связанный мотив в структуре **XXXV** (YAFFUJ) пероксосольвата меламина  $C_3H_6N_6 \cdot H_2O_2$ . Водородные связи обозначены штриховыми линиями.

Очевидно, что в структурах **11**, **XXXIV** и **XXXV** есть некоторые общие черты:

1. органические молекулы являются малыми и плоскими;
2. внутри коформеров только  $\pi$ -сопряженные аминогруппы являются донорами водородных связей;
3. в органических молекулах соотношение между активными атомами водорода (доноры Н-связи) и неподеленными электронными парами (акцепторы Н-связи) больше или равно 2;
4. все органические молекулы содержат уголковые  $\pi$ -сопряженные фрагменты  $-HN \approx C \approx X$  ( $X = O, N$ ), подходящие как для донорной, так и для

акцепторной водородной связи; эти фрагменты пространственно комплементарны пероксидным компонентам;

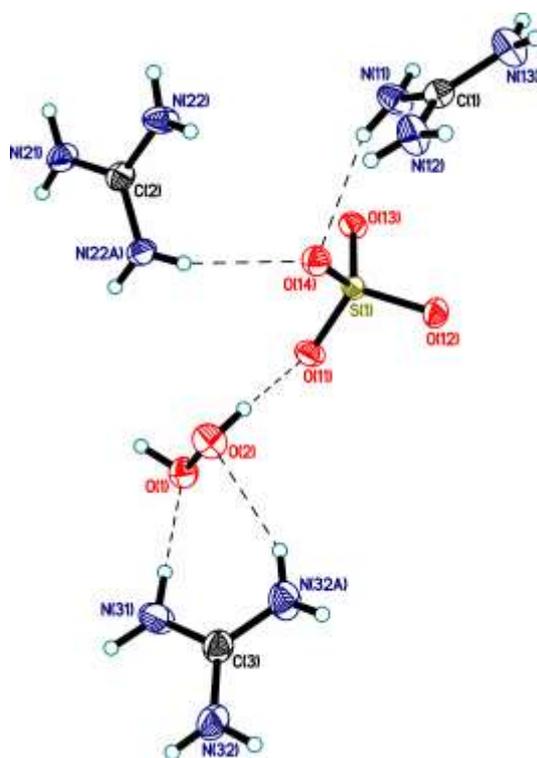
5. между молекулами пероксида водорода нет водородных связей и все области вокруг  $\text{H}_2\text{O}_2$  полностью заполнены органическими коформерами.

Эти критерии могут быть полезны при дальнейшем поиске стабильных и дешевых твердых источников активного кислорода.

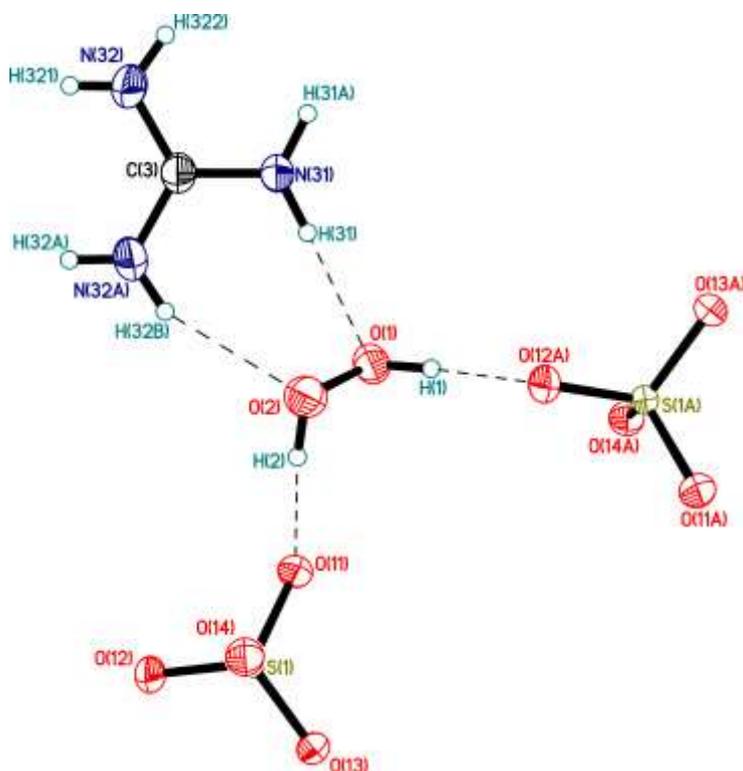
### 3.6. Кристаллическая структура пероксосолявата сульфата гуанидиния



Структура пероксосолявата сульфата гуанидиния (**12**) включает три кристаллографически независимые катионы гуанидиния, сульфат-анион и одну молекулу пероксида водорода (рис. 75). Один из катионов занимает общее положение, а два других лежат на оси второго порядка. Все три фрагмента гуанидиния плоские в пределах  $0.001(1)$  Å. Атомы водорода отклоняются от этих плоскостей не более чем на  $0.18(2)$  Å. Длины связей C-N находятся в пределах от  $1.314(3)$  до  $1.372(2)$  Å. Полученные значения являются обычными для катионов  $(\text{CH}_6\text{N}_3)^+$  (среднее значение  $1.322$  Å, КБСД) [3]. Как и ожидалось, сульфат-анион является почти тетраэдрическим с длинами связей S-O, варьирующимся в пределах  $1.472(1)$  –  $1.482(1)$  Å. Молекула пероксида принимает скошенную конформацию с торсионным углом HO-OH, равным  $99(2)^\circ$ . Длина связи O-O равна  $1.466(2)$  Å. Это значение немного больше, чем ранее наблюдавшееся в качественно выполненной структуре кристаллического  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $1.461(3)$  Å) [88].



**Рис. 75.** Кристаллическая структура  $2(\text{CH}_6\text{N}_3)^+\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$  (**12**). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Водородные связи обозначены штриховыми линиями.



**Рис. 76.** Четыре водородные связи, образованные молекулой пероксида водорода в структуре **12**. Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Водородные связи обозначены штриховыми линиями.

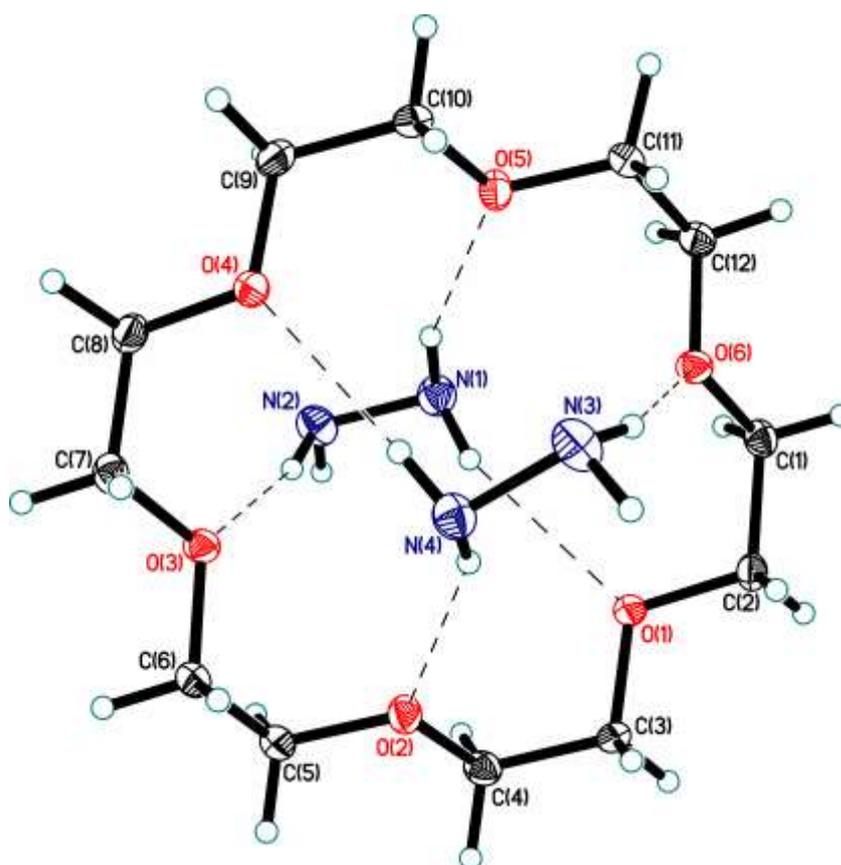
В кристалле молекула пероксида образует две короткие и почти линейные водородные связи с разными атомами кислорода сульфат-анионов с длинами связей O...O 2.681(2) и 2.668(2) Å (рис. 76). Кроме того, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> принимает две водородные связи от катионов гуанидиния. Следует отметить, что эта [2,2]-мода водородного связывания является наиболее типичной для молекул пероксида в структурах органических пероксосолюватов [2]. Все атомы гуанидиния участвуют в образовании водородных связей либо с соседними сульфат-анионами, либо с молекулами пероксида водорода. Интересно, что все четыре сульфатных атома кислорода выступают в роли акцепторов трех водородных связей от катионов или пероксогрупп. В соответствии с тетраэдрическим расположением неподеленной *sp*<sup>3</sup> электронной пары вокруг атомов O, углы S-O...H и H...O...H лежат в пределах 100.6-132.4° и 76.2-117.08° соответственно. Таким образом, количество доноров и акцепторов водорода в этой структуре почти одинаково и все они участвуют в образовании водородных связей, что приводит к сложному трехмерному мотиву упаковки.

В конце 1970-х Адамс и его коллега сообщили о нескольких пероксосолюватах солей гуанидиния: пероксосолюват дигидрата оксалата [116,117], пероксосолюват полуторагидрата пирофосфата [118] и пероксосолюват тригидрата пиромеллитата [119]. Все они продемонстрировали высокую устойчивость к потере сольватированного пероксида на открытом воздухе благодаря прочным 3D водородно-связанным сеткам, но было обнаружено, что пероксосолюват тригидрата пиромеллитата [C(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sub>4</sub>(O<sub>2</sub>C)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O·H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> постоянно разлагается с небольшими взрывами [119].

### 3.7. Изоморфное замещение гидразина водой в кристаллических структурах гидразиносольватов

#### 3.7.1. Кристаллическая структура гидразиносольвата 18-краун-6 эфира $C_{12}H_{24}O_6 \cdot 2N_2H_4$

Структура (13) содержит одну кристаллографически независимую молекулу 18-краун-6 эфира и две молекулы гидразина (рис. 77). Все молекулы занимают общие положения. Молекула эфира находится в привычной для краунов конформации: кислороды O1, O3 и O5 лежат по одну сторону от молекулы, кислороды O2, O4 и O6 по другую. Длины связей С-О варьируются в пределах нормы для производных 18-краун-6 (1.414(2)-1.427(2) Å). Интересно, что все атомы кислорода краун-эфира образуют водородные связи NH...O с углами C-O...NH, лежащими в пределах 120° (115.9-129.5°).

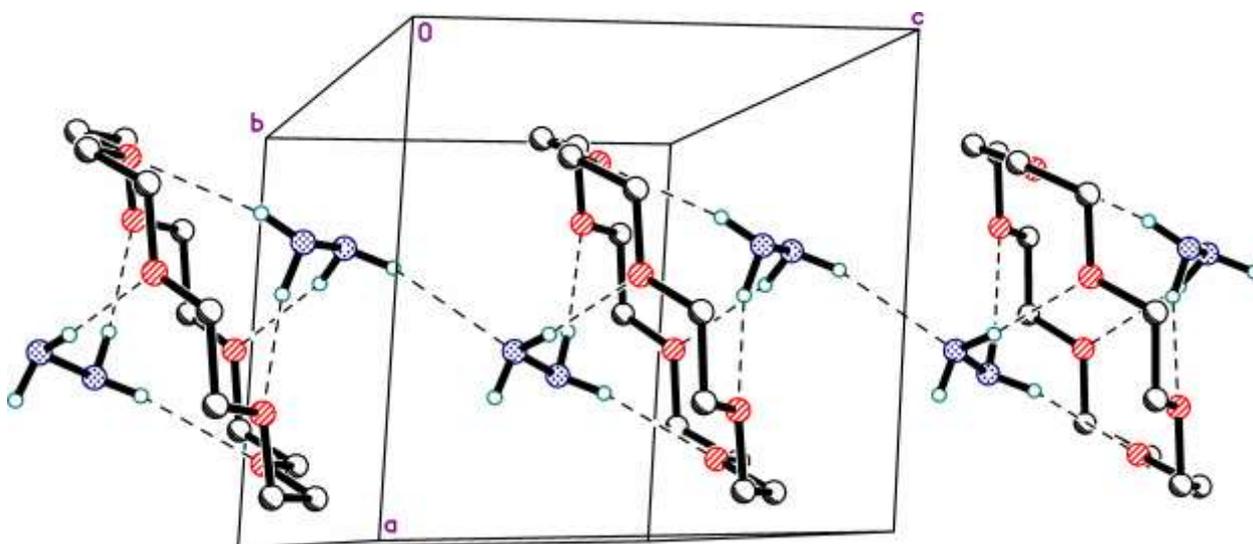


**Рис. 77.** Независимая часть элементарной ячейки структуры гидразиносольвата 18-краун-6 эфира (13). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Водородные связи обозначены штриховыми линиями.

Длины связей N-N в обеих молекулах растворителя примерно одинаковы (1.451(2) и 1.455(2) Å). Следует отметить, что, согласно КБСД, расстояния в некоординированных молекулах гидразина распределены равномерно в широком диапазоне 1.384(9)-1.51(4) Å [38,39] (17 записей с 3D-координатами, содержащими 21 независимую молекулу). Последнее, вероятно, является следствием низкой точности большинства опубликованных рентгеноструктурных данных для сольватов гидразина. Тем не менее, длины связи N-N несколько больше, чем те, которые были найдены для наиболее точно определенных структур органических гидразиносольватов AQESOE (1.444(1) Å) и QOYYAE (1.441(3) и 1.443(3) Å) [35,36]. Конформация обеих молекул гидразина антиперипланарная, наибольшие двугранные углы H-N-N-H составляют 167(2) и 169(2)°.

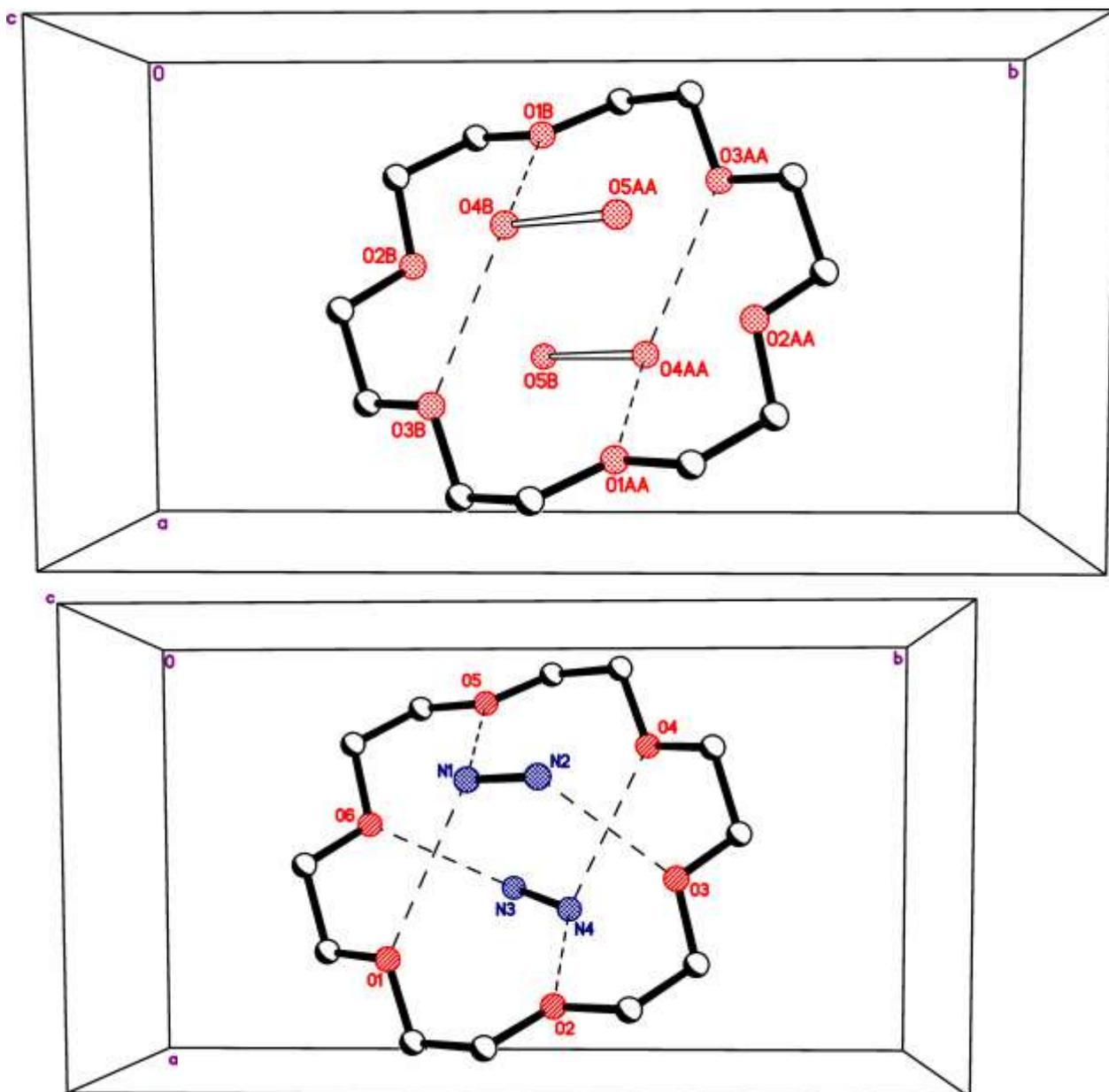
Длины связей N-H находятся в пределах от 0.86(2) до 0.97(4) Å. Семь из восьми атомов H гидразина участвуют в слабых, но почти линейных водородных связях NH...O (шесть взаимодействий) и NH...N (одно взаимодействие) с расстояниями A...D, находящимися в пределах от 3.117(2) до 3.363(2) Å. Наибольшее значение наблюдается только для единственной межгидразиновой связи N(2)H(3)...N(3). Атом H5 не участвует ни в одной водородной связи, но длина связи N3-H5 не является самой короткой (0.91(2) Å). Таким образом, каждая из молекул гидразина образует по четыре водородные связи: гидразин N(1)N(2) выступает в качестве донора водорода во всех четырех водородных связях, а гидразин N(3)N(4) в трех водородных связях служит донором водорода и в одной водородной связи акцептором водорода. Следует отметить, что максимально возможное количество водородных связей (четыре донорных и две акцепторных) для гидразина было найдено в структурах сокристаллов гидразина с метанолом и этанолом (4MeOH·N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> и 2EtOH·N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) [10,11].

В кристалле соседние молекулы посредством водородных связей объединяются в бесконечные цепи ...HNH-NH<sub>2</sub>...краун...H<sub>2</sub>N-HNH...HNH-NH<sub>2</sub>...краун...H<sub>2</sub>N-HNH... вдоль оси *c* (рис. 78).



**Рис. 78.** Водородно-связанные цепи в структуре **13**. Водородные связи изображены штриховыми линиями.

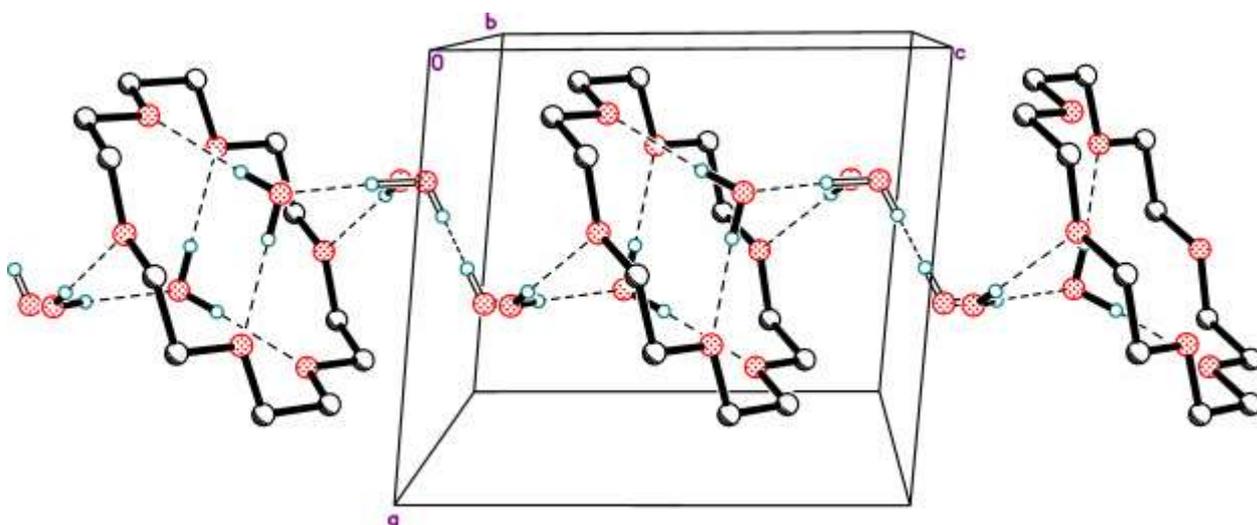
Поиск данных по КБСД показал удивительную близость между параметрами элементарных ячеек гидразиносольвата **13** (моноклинный  $P2_1$ ) и тетрагидрата **XXXVI** (моноклинный  $P2_1/c$ , рефкоды REGRAW и REGRAW01) [120,121]. Различия составляли менее 6,5%. Дальнейший анализ структур выявил значительное сходство их кристаллических упаковок (рис. 79). Так, центр тяжести краун-эфира в centrosymmetric **XXXVI** лежит в начале координат, в то время как в **13** этот центр занимает позицию 0.5009, 0.5004, 0.7478. Эти точки являются взаимосвязанными, поскольку в стандартных установках винтовая ось второго порядка проходит через начало координат в  $P2_1$  и через точку 0, 0, 1/4 для  $P2_1/c$ .



**Рис. 79.** Взаимное расположение молекул в структурах (13, снизу) и тетрагидрата 18-краун-6 эфира  $C_{12}H_{24}O_6 \cdot 4H_2O$  (XXXVI, сверху, атомные координаты взяты из REGRAW01 [121]). Вид вдоль оси *c*. Водородные связи между молекулами воды показаны открытыми линиями; другие обозначены штриховыми линиями.

В XXXVI соседние молекулы объединяются посредством водородных связей в бесконечные цепи

$\cdots OH_2 \cdots \text{краун} \cdots H_2O \cdots HOH \cdots HOH \cdots OH_2 \cdots \text{краун} \cdots H_2O \cdots$ , проходящие вдоль оси *c*, как это наблюдалось для структуры гидразиносольвата 13 (сравнить рис. 78 и 80).



**Рис. 80.** Водородно-связанные цепи в структуре **XXXVI**. Атомные координаты взяты из REGRAW. Неупорядоченные молекулы воды показаны открытыми линиями. Водородные связи изображены штриховыми линиями.

Изоморфизм **13** и **XXXVI** дал идею кристаллизовать 18-краун-6 эфир из гидрата гидразина (60% с молярным соотношением  $N_2H_4/H_2O = 1/1$ ). Ожидалось получить смешанные кристаллы, содержащие как молекулы гидразина, так и водного растворителя, что часто наблюдалось при кристаллизации различных органических соединений из разбавленного пероксида водорода [71,122]. Однако в смесях обнаруживались только плохо сформированные кристаллы **13**. Попытка получить смешанное соединение из более разбавленного раствора гидразина (~30%) привела к тому, что полученное твердое вещество не содержало кристаллов, пригодных для рентгеновского исследования. Не увенчались успехом также попытки получить гидразиносольваты с органическими коформерами, не содержащими активных атомов водорода. Несмотря на то, что большинство доступных тетраалкиламмонийных солей ( $R_4N^+X^-$  ( $R = Me, Et, Bu, Ph, Bn; X = Hal, AcO^-, MeSO_3^-$ )) обладают высокой растворимостью в гидразине, удалось получить только монокристаллы гидразиносольватов ацетата тетрабутиламмония.

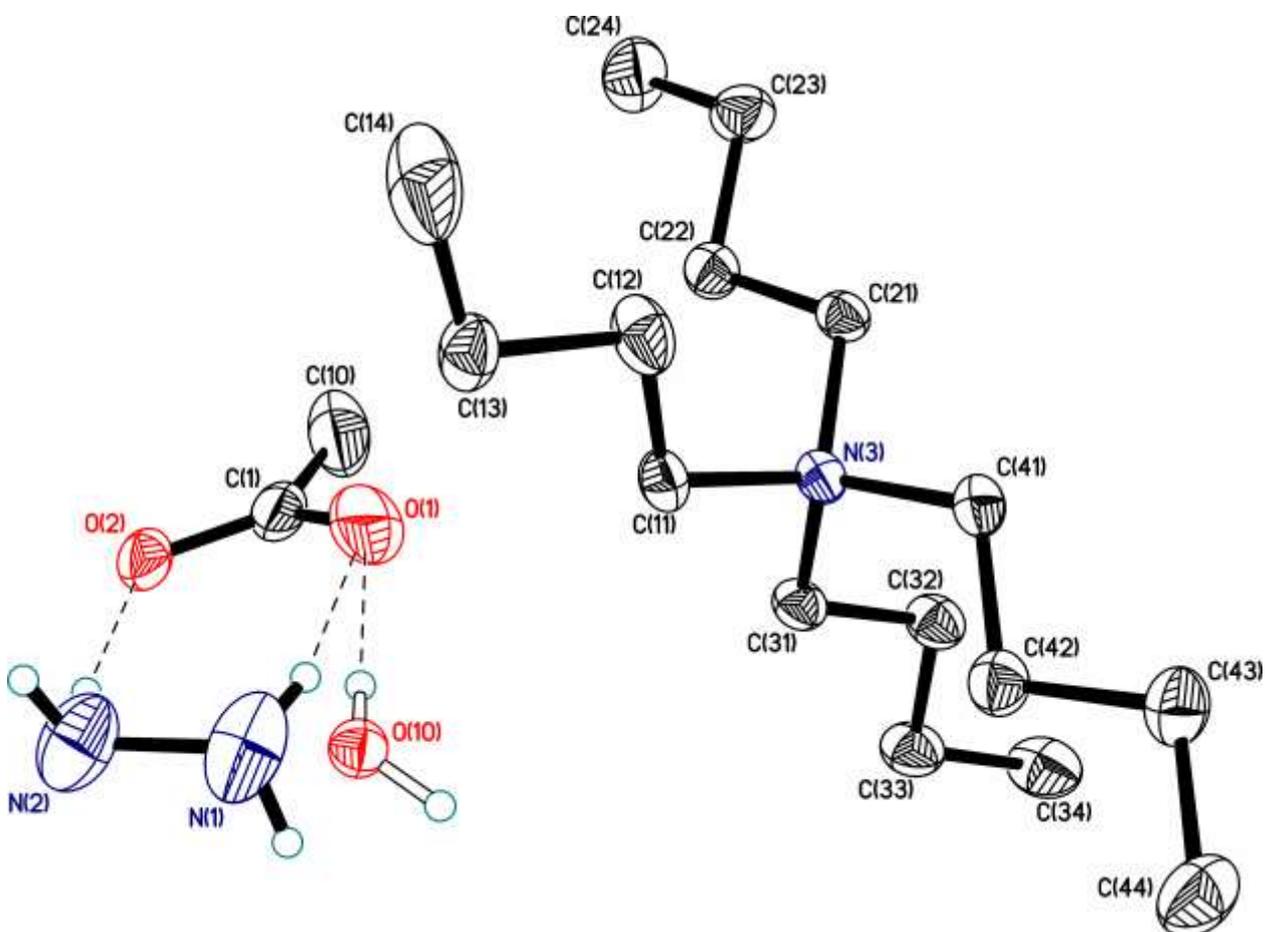
### 3.7.2. Кристаллические структуры гидразиносольватов ацетата тетрабутиламмония и его гидрата

При растворении  $(n\text{-Bu})_4\text{N}^+\text{AcO}^-$  в гидразине мы обнаружили, что чрезвычайная гигроскопичность этого соединения приводит к значительным проблемам с его переносом в сосуды для кристаллизации. Кстати, некоторые производители предупреждают об этом очень неприятном свойстве (например, «Этот продукт очень гигроскопичен и легко становится пастообразным или жидким даже при очень небольшом количестве влаги» на веб-сайте TCI America [123]). Полученные кристаллы **14** также обладают высокой гигроскопичностью.

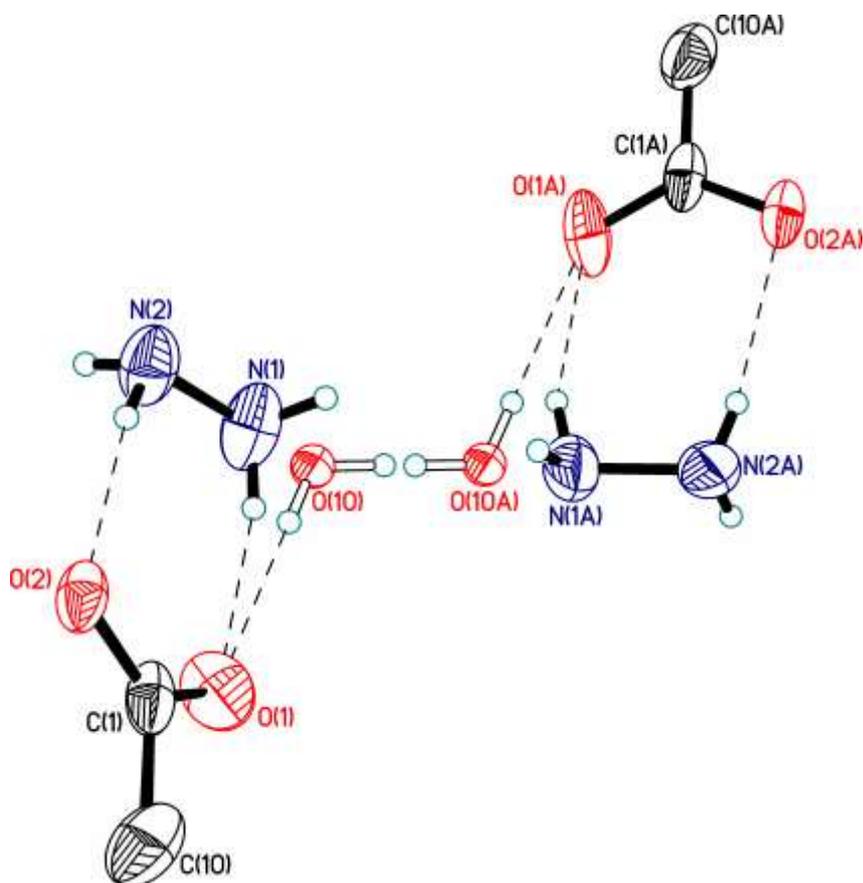
На начальных этапах уточнения структуры **14** для обоих атомов азота наблюдались аномально высокие параметры тепловых колебаний. Около атома азота N(1) обнаруживался интенсивный пик остаточной электронной плотности ( $\sim 1.5 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ). Локализация атомов N гидразина оказалась невозможной. Принимая во внимание указанную выше гигроскопичность и хорошо известное изоморфное замещение пероксида водорода молекулами воды в пероксосольватах, мы отнесли пик в структуре **14** к примесной молекуле воды (рис. 81 и 82). Позднее структура была уточнена с учетом суммарной занятости гидразина и воды, равной единице. В результате, параметры анизотропного смещения для атомов N пришли в норму, и все атомы водорода гидразина были легко локализованы и разумно уточнены изотропно. В итоге, состав смешанного сольвата **14** был установлен как  $(n\text{-Bu})_4\text{N}^+\text{AcO}^- \cdot 0.9(\text{N}_2\text{H}_4) \cdot 0.1(\text{H}_2\text{O})$ , с точными коэффициентами заселенности  $0.903(4)/0.097(4)$ . Существование молекул  $\text{N}_2\text{H}_4$  и воды в кристаллах **14** было подтверждено ИК спектроскопией и термогравиметрическим исследованием с масс-спектрометрическим анализом образующихся газов (см. раздел «Экспериментальная часть»).

Безводный гидразиносольват ацетата тетрабутиламмония получен в сухой атмосфере (подробности см. В разделе «Экспериментальная часть»).

Кристаллы **15** были изоморфны кристаллам **14** и фактически не содержали какого-либо заметного количества примеси воды, поскольку пики с интенсивностью более  $0.15 \text{ e}/\text{\AA}^3$  в области гидразина обнаружены не были (рис. 83).

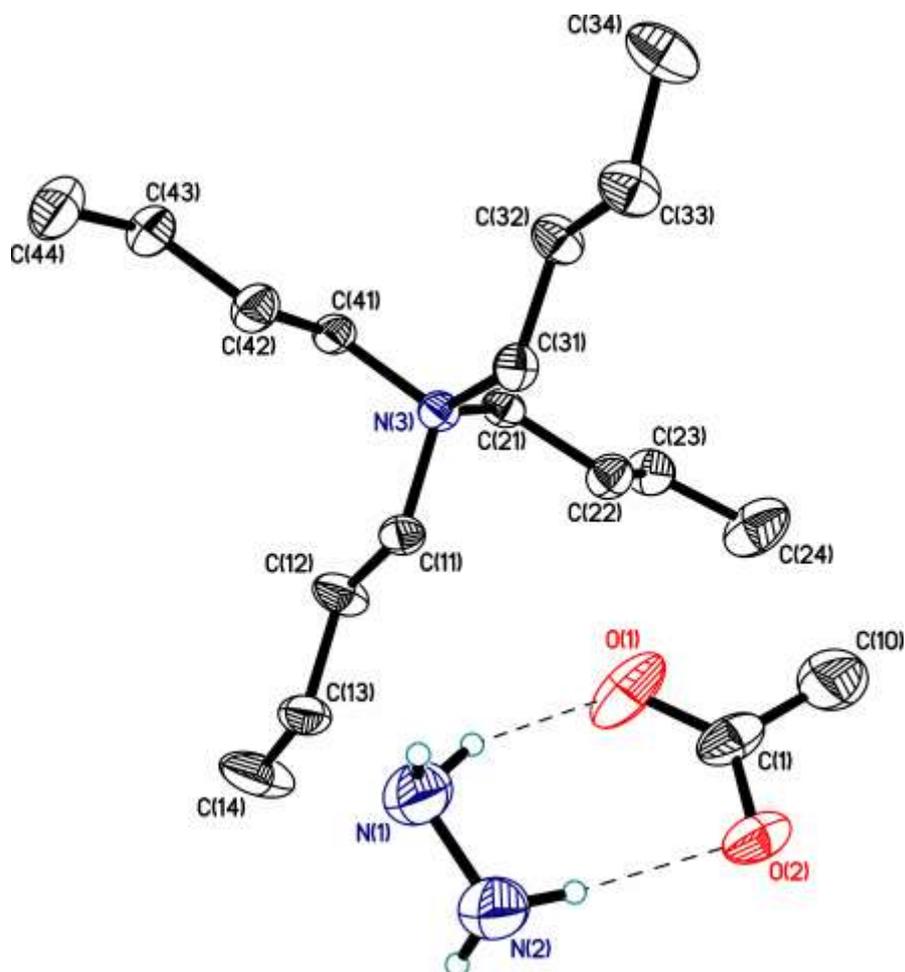


**Рис. 81.** Независимая область элементарной ячейки структуры **14** гидразиносольвата гидрата ацетата тетрабутиламмония ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{OAc}^- \cdot 0.9(\text{N}_2\text{H}_4) \cdot 0.1(\text{H}_2\text{O})$ ). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Электронная плотность  $\Delta\rho = 0.50 \text{ e}/\text{\AA}^3$  в области катиона. Молекула примесной воды изображена открытыми линиями. Водородные связи изображены штриховыми линиями.



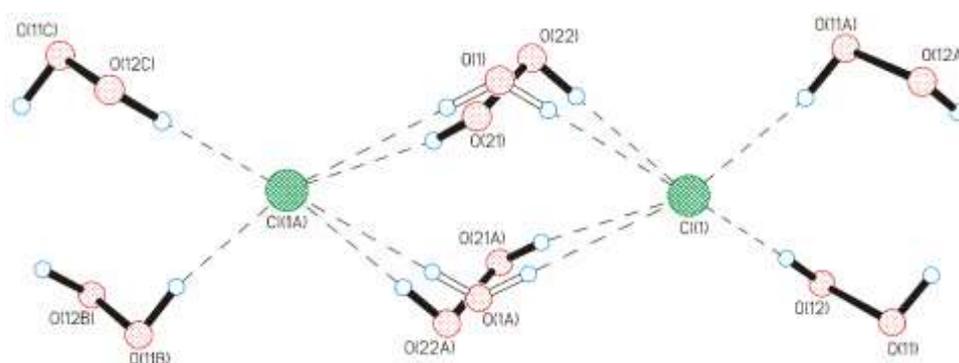
**Рис. 82.** Система водородных связей в структуре **14**. Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Соотношение заселенностей  $\text{N}_2\text{H}_4/\text{H}_2\text{O} = 0.903(4)/0.097(4)$ .

Геометрические параметры катиона  $(n\text{-Bu})_4\text{N}^+$ , аниона  $\text{AcO}^-$  и молекулы гидразина схожи для обеих структур, в связи с чем обсуждение гидратного гидразиносольвата не будет проводиться отдельно. Длина связи N–N в **15** (1.449(2) Å) близка к значениям, наблюдаемым для **13** (1.451(2) и 1.455(2) Å). Однако только два атома водорода H(11) и H(21) участвуют в образовании водородных связей с соседним ацетат-анионом. Все расстояния N–H эквивалентны в пределах экспериментальной ошибки. Связи N(1)–H(11) и N(2)–H(21) заслонены из-за стерических требований семичленного Н-связанного цикла, образованного ацетат-анионом и молекулой гидразина. Связи N(1)–H(12) и N(2)–H(22) расположены на противоположных сторонах этого цикла. Обе водородные связи  $\text{NH}\cdots\text{O}$  являются слабыми, расстояния  $\text{N}\cdots\text{O}$  составляют 3.020(2) и 3.103(2) Å.



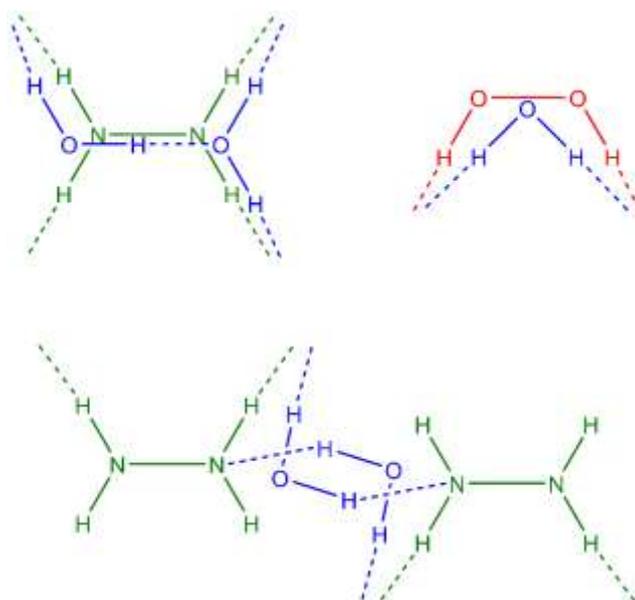
**Рис. 83.** Независимая область элементарной ячейки структуры **15** гидразиносольвата ацетата тетрабутиламмония  $(n\text{-Bu})_4\text{N}^+\text{OAc}^- \cdot \text{N}_2\text{H}_4$ . Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Электронная плотность  $\Delta\rho = 0.28 \text{ e}/\text{\AA}^3$  в области катиона. Водородные связи изображены штриховыми линиями.

Изоморфное замещение пероксида водорода молекулами воды является хорошо известным и изученным феноменом [2]. Атом кислорода воды, как правило, расположен вблизи центра пероксидной связи O–O. Атомы водорода  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  участвуют в образовании двух водородных связей с одними и теми же акцепторными атомами. Более того, неподеленные электронные пары вода/пероксид взаимодействуют в одном и том же окружении (типичный случай показан на рис. 84). Так, одна молекула  $\text{H}_2\text{O}_2$  может быть полностью замещена только одной молекулой воды.



**Рис. 84.** Одномерный мотив, образованный  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  изоморфным замещением молекулы  $\text{H}_2\text{O}_2$  водой в структуре CAZHAN [122].

Несмотря на то, что гидразин и пероксид водорода являются изоэлектронными соединениями, пары **13 – XXXVI** и **14 - 15** являются первыми примерами изоморфизма между сольватами гидразина и их соответствующими гидратами или смешанными сольватами/гидратами. Однако природа этого изоморфизма совершенно иная. Для **13 – XXXVI** два атома кислорода воды с водородной связью занимают позиции вблизи обоих атомов азота гидразина и образуют до трех водородных связей с соседними акцепторами. Таким образом,  $\text{N}_2\text{H}_4$  заменяется двумя молекулами воды (рис. 85, верхний левый угол). Для **14 - 15** замена 1: 1 организована иначе (рис. 85, внизу).



**Рис. 85.** Схематическое представление разницы изоморфизма в системах  $\text{N}_2\text{H}_4/\text{вода}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{вода}$ .

Мы обнаружили, что получение гидразиносольватов оказалось значительно более трудной задачей, чем получение пероксосольватов. Это обусловлено, с одной стороны, высокой реакционной способностью гидразина, с другой – плохой кристаллизуемостью аддуктов гидразина в силу значительно меньшей прочности водородных связей  $\text{H}_2\text{NNH}_2\cdots\text{O}$  по сравнению с аналогичными пероксидными связями  $\text{HOON}\cdots\text{O}$ .

## ВЫВОДЫ

1. Впервые получены новые пероксосолеваты непротеиногенных аминокислот саркозина  $C_3H_7NO_2 \cdot H_2O_2$  и фенилсерина  $C_9H_{11}NO_3 \cdot H_2O_2$ , а также пероксосолеваты циклических дипептидов саркозина  $C_6H_{10}N_2O_2 \cdot H_2O_2$ , аланина  $C_6H_{10}N_2O_2 \cdot 2H_2O_2$  и глицина  $C_4H_6N_2O_2 \cdot H_2O_2$ . Показано, что во всех случаях перекись водорода образует две сильные, почти линейные донорные водородные связи с карбоксильными или амидными группами. Обнаружены особенности кристаллических упаковок, ранее не встречавшиеся в структурах пероксосолеватов аминокислот и их производных.

2. В структуре пероксосолевата 2-аминоникотиновой кислоты  $2C_6H_6N_2O_2 \cdot 3H_2O_2$  впервые установлено образование беспрецедентно большого додекамерного дискретного кластера из молекул пероксида водорода. В структуре *N*-оксида лидокаина  $C_{14}H_{22}N_2O_2 \cdot 3H_2O_2$  наблюдался необычный крестообразный пентамерный кластер. Впервые обнаружена водородная связь между молекулой перекиси водорода и пептидной группой  $CONH \dots O_2H_2$ . В структуре пероксосолевата *N*-оксида лидокаина была впервые обнаружена необычная трехпозиционная неупорядоченность молекул  $H_2O_2$ .

3. Впервые структурно исследован ряд пероксосолеватов, содержащих пептидный фрагмент. Показано, что он устойчив к окислительному воздействию пероксида водорода и образует с ним в кристаллах водородные связи двух типов:  $HOON \dots O=C(R)NH$  и  $O=C(R)NH \dots O_2H_2$ .

4. На примере электрондефицитных полипиридиновых соединений впервые показано, что использование в качестве органических коформеров соединений, не содержащих активных атомов водорода, приводит к формированию в кристаллах бесконечных водородно-связанных цепочек, состоящих из молекул пероксида водорода.

5. Впервые обнаружен изоморфизм гидразиносольватов и кристаллогидратов на примере 18-краун-6 эфира.

6. На примере ацетата тетрабутиламмония впервые обнаружено и однозначно кристаллографически доказано изоморфное замещение гидразина водой в сокристаллах аналогичное изоморфному замещению пероксида водорода водой в структурах органических пероксосольватов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bienert G.P., Møller A.L.B., Kristiansen K.A., Schulz A., Møller I.M., Schjoerring J.K., Jahn T.P. Specific Aquaporins Facilitate the Diffusion of Hydrogen Peroxide across Membranes // *J. Biol. Chem.* 2007. V. 282, № 2. P. 1183–1192.
2. Chernyshov I.Y., Vener M. V., Prihodchenko P. V., Medvedev A.G., Lev O., Churakov A. V. Peroxosolvates: Formation Criteria, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Hydrogen Bonding, and Isomorphism with the Corresponding Hydrates // *Cryst. Growth Des.* 2017. V. 17, № 1. P. 214–220.
3. Groom C.R., Bruno I.J., Lightfoot M.P., Ward S.C. The Cambridge Structural Database // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* International Union of Crystallography, 2016. V. 72, № 2. P. 171–179.
4. Medvedev A.G., Churakov A. V., Prihodchenko P. V., Lev O., Vener M. V. Crystalline Peroxosolvates: Nature of the Coformer, Hydrogen-Bonded Networks and Clusters, Intermolecular Interactions // *Molecules.* 2020. V. 26, № 1. P. 26.
5. Бартон Д., Уоллис У.Д. Общая органическая химия / Под ред. Бартон Д., Уоллис У.Д. Москва: Химия, 1981. Т.3., С. 268-333.
6. Navasardyan M.A., Kuz'mina L.G., Churakov A. V. Unusual isomorphism in crystals of organic solvates with hydrazine and water // *CrystEngComm.* Royal Society of Chemistry, 2019. V. 21, № 38. P. 5693–5698.
7. Collin R.L., Lipscomb W.N. The crystal structure of hydrazine // *Acta Crystallogr.* 1951. V. 4, № 1. P. 10–14.
8. Zocchi M., Busing W.R., Ellison R.D., Levy H.A. An X-ray study of hydrazine hydrate N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> H<sub>2</sub>O // *Acta Crystallogr.* 1962. V. 15, № 8. P. 803–803.
9. Liminga R., Olovsson I. The crystal structure of hydrazine monohydrate // *Acta Crystallogr.* 1964. V. 17, № 12. P. 1523–1528.
10. Liminga R., Jerslev B., Thom E., Stoll E., Eriksson G., Blinc R., Paušak S., Ehrenberg L., Dumanović J. Hydrogen Bond Studies. 12. The Crystal Structure of Hydrazine Bisethanol, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.2C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. // *Acta Chem. Scand.*

1967. V. 21. P. 1206–1216.
11. Liminga R., Sørensen A.M., Östlund E., Bloom G., Hagen G. Hydrogen Bond Studies. 22. The Crystal Structure of Hydrazine Tetramethanol,  $N_2H_4 \cdot 4CH_3OH$ . // *Acta Chem. Scand.* 1967. V. 21. P. 2669–2678.
  12. Liminga R. The crystal structure of hydrazine bismethanol,  $N_2H_4 \cdot 2MeOH$  at  $-90\text{ C}$  // *Ark. kemi.* 1968. V. 28. P. 471–481.
  13. Giguère P.A., Schomaker V. An Electron Diffraction Study of Hydrogen Peroxide and Hydrazine // *J. Am. Chem. Soc.* 1943. V. 65, № 10. P. 2025–2029.
  14. Beamer W.H. The Molecular Structure of the Two Dimethylhydrazines by Electron Diffraction // *J. Am. Chem. Soc.* 1948. V. 70, № 9. P. 2979–2982.
  15. Clews C.J.B., Cochran W. The structures of pyrimidines and purines. I. A determination of the structures of 2-amino-4-methyl-6-chloropyrimidine and 2-amino-4,6-dichloropyrimidine by X-ray methods // *Acta Crystallogr. International Union of Crystallography*, 1948. V. 1, № 1. P. 4–11.
  16. Clews C.J.B., Cochran W. The structures of pyrimidines and purines. III. An X-ray investigation of hydrogen bonding in amino-pyrimidines // *Acta Crystallogr. International Union of Crystallography*, 1949. V. 2, № 1. P. 46–57.
  17. Broomhead J.M. The structure of pyrimidines and purines. II. A determination of the structure of adenine hydrochloride by X-ray methods // *Acta Crystallogr.* 1948. V. 1, № 6. P. 324–329.
  18. Mark H., Pohland E. XXIX. Das Gitter des Ammoniaks // *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.* 1924. V. 61, № 1–6. P. 532–537.
  19. Frevel L.K. The Crystal Structure of Ammonium Azide,  $NH_4N_3$  // *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.* 1936. V. 94, № 1–6. P. 197–211.
  20. Семишин В.И. Внутреннее трение и плаквость системы гидразин-вода // *ЖОХ.* 1938. № 7. P. 654–661.
  21. Mohr P.H., Audrieth L.F. The Hydrazine–Water System. // *J. Phys. Colloid Chem.* 1949. V. 53, № 6. P. 901–906.

22. Joshi S.S. et al. Notes // J. Chem. Soc. 1951. P. 837–848.
23. Pimentel G.C., McClellan A.L. The Hydrogen Bond. San Francisco: W.H. Freeman, 1960. 475 p.
24. Olovsson I. Hydrogen-Bond Studies. XXIX. Crystal Structure of Perchloric Acid Dihydrate,  $\text{H}_2\text{O} + \text{ClO}_4^-$  // J. Chem. Phys. 1968. V. 49, № 3. P. 1063–1067.
25. Corcoran J.M., Kruse H.W., Skolnik S. Thermal Analysis of the Systems Hydrazine–Methanol and Hydrazine–Ethanol // J. Phys. Chem. 1953. V. 57, № 4. P. 435–437.
26. Lindgren J., Olovsson I. Hydrogen bond studies. XVIII. The crystal structure of trimethylammonium chloride // Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. 1968. V. 24, № 4. P. 554–558.
27. Е.Н. Крылов, Г.В. Безденежных, В.М. Устьянцев В.А.Ш. Синтез и рентгенографическое изучение комплексного соединения оксалата неодима с гидразином // Ж. неорг. химии. 1973. P. 1132–1134.
28. Gusev A.I., Nesterov D.Y., Zhigach A.F., Svitsyn R.A., Sobolev E.S. X-ray diffraction study of the structure of the hydrazine addition compound of hydrazinium tetraethynylborate  $\text{N}_2\text{H}_5\text{B}(\text{C}\equiv\text{CH})_4 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$  // J. Struct. Chem. 1978. V. 19, № 1. P. 161–163.
29. В.И. Пономарев Л.О.А. Исследование строения и механизма десольватации  $\text{B}_{10}\text{H}_{12}(\text{NH}_3)_2\text{N}_2\text{H}_4$ . Структура десольвата  $\text{B}_{10}\text{H}_{12}(\text{NH}_3)_2$  при 123 и 298 К. Кристаллография, 1981. P. 505–511.
30. Sellmann D., Friedrich H., Knoch. F. Übergangsmetallkomplexe mit Schwefelliganden,  $\text{Cl}^*$ . Synthese und Struktur von Transition Metal Complexes with Sulfur Ligands,  $\text{Cl}^*$ . \*1,33 $\text{N}_2\text{H}_4$  // Z. Naturforsch. 1994. V. 49b. P. 660–664.
31. Toda F., Hyoda S., Okada K., Hirotsu K. Isolation of anhydrous hydrazine as stable inclusion complexes with hydroquinone and p-methoxyphenol, and their solid state reaction with esters which gives pure hydrazides // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1995. № 15. P. 1531.

32. Thomas S. The Hydrogen Bond in the Solid State // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2002. V. 41, № 1. P. 48–76.
33. Müller A., Dillinger S., Krickemeyer E., Bögge H., Plass W., Stammer A., Haushalter R.C., Universität C. Der.  $[\text{H}_2\text{C}(\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{O}_4)_6\text{O}_4(\mu_2\text{-OH})_{12}(\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_3)_4]^{6-}$  and  $[\text{NaC}\{(\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{O}_4)_3(\mu_2\text{-OH})_3\text{H}(\text{PhPO}_3)_4\}_2]^{7-}$ : A Further Example for the Validity of the Concept of Unit Construction in Polyoxometalate Chemistry // *Z. Naturforsch.* 1997. V. 52b. P. 1301–1306.
34. Hammerl A., Klapötke T.M., Nöth H., Warchhold M., Holl G., Kaiser M., Ticmanis U.  $[\text{N}_2\text{H}_5]^+2[\text{N}_4\text{C-NN-CN}_4]^{2-}$ : A New High-Nitrogen High-Energetic Material // *Inorg. Chem.* 2001. V. 40, № 14. P. 3570–3575.
35. Batsanov A.S., Goeta A.E., Howard J.A.K., Hughes A.K., Malget J.M. The synthesis of closo- and nido-(aminoalkyl)dicarbaboranes: a re-examination of contradictory literature reports, crystal structure of  $[7\text{-}\{\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\}\text{-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}] \cdot \text{NH}_2\text{NH}_2^\dagger$  // *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* 2001. № 12. P. 1820–1826.
36. Hammerl A., Holl G., Kaiser M., Klapötke T.M., Piotrowski H. Nitrogen Rich Materials: Salts of N, N'-Bistetrazolatohydrazine // *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie.* Wiley-VCH Verlag, 2003. V. 629, № 1213. P. 2117–2121.
37. Sellmann D., Shaban S.Y., Heinemann F.W. Syntheses, structures and reactivity of electron-rich Fe and Ru complexes with the new pentadentate ligand  $\text{Et}_2\text{NpyS}_4\text{-H}_2$  {4-(diethylamino)-2,6-bis[(2-mercaptophenyl)thiomethyl]pyridine} // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2004. № 23. P. 4591–4601.
38. Wang Y.-T., Fan H.-H., Wang H.-Z., Chen X.-M. A Solvothermally in Situ Generated Mixed-ligand Approach for NLO-Active Metal–Organic Framework Materials // *Inorg. Chem.* 2005. V. 44, № 12. P. 4148–4150.
39. Starosta W., Leciejewicz J. The Crystal and Molecular Structures of Hydrazine Adducts with Isomeric Pyrazine Dicarboxylic Acids // *Open Crystallogr. J.* 2008. V. 1, № 1. P. 31–36.
40. Van Der Sluis P., Spek A.L. BYPASS: an effective method for the refinement of crystal structures containing disordered solvent regions // *Acta Crystallogr.*

- Sect. A. International Union of Crystallography, 1990. V. 46, № 3. P. 194–201.
41. Zdilla M.J., Verma A.K., Lee S.C. Reactivity of a sterically hindered Fe(II) thiolate dimer with amines and hydrazines // *Inorg. Chem.* 2008. V. 47, № 23. P. 11382–11390.
  42. Szklarzewicz J., Matoga D., Kłyś A., Łasocha W. Ligand-Field Photolysis of  $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$  in Aqueous Hydrazine: Trapped Mo(II) Intermediate and Catalytic Disproportionation of Hydrazine by Cyano-Ligated Mo(III,IV) Complexes // *Inorg. Chem.* 2008. V. 47, № 12. P. 5464–5472.
  43. Trilleras J., Quiroga J., Cobo J., Glidewell C.  $N^4$ -Methyl- $N^4$ -(2-methylphenyl)-1H-pyrazolo[3,4-*d*]pyrimidine-4,6-diamine–ethanol–hydrazine (1/0.865/0.135): hydrogen-bonded ribbons containing four independent ring types // *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun. International Union of Crystallography*, 2009. V. 65, № 6. P. o293–o295.
  44. Field L.D., Li H.L., Dalgarno S.J. Side-on Bound Diazene and Hydrazine Complexes of Ruthenium // *Inorg. Chem.* 2010. V. 49, № 13. P. 6214–6221.
  45. Field L.D., Li H.L., Dalgarno S.J., Jensen P., McIntosh R.D. Synthesis and Characterization of Iron(II) and Ruthenium(II) Hydrido Hydrazine Complexes // *Inorg. Chem.* 2011. V. 50, № 12. P. 5468–5476.
  46. Heimann S., Hołyńska M., Dehnen S. In situ Ge–Ge bond formation under ambient conditions: synthesis, characterization and reactivity of organo-functionalized telluridogermanate complexes // *Chem. Commun.* 2011. V. 47, № 6. P. 1881–1883.
  47. Stogniy M.Y., Sivaev I.B., Godovikov I.A., Starikova Z.A., Bregadze V.I., Qi S. Synthesis of new  $\omega$ -amino- and  $\omega$ -azidoalkyl carboranes // *New J. Chem.* 2013. V. 37, № 12. P. 3865.
  48. Berkessel A., Schröder M., Sklorz C.A., Tabanella S., Vogl N., Lex J., Neudörfl J.M. Enantioselective Synthesis of DIANANE, a Novel C<sub>2</sub>-Symmetric Chiral Diamine for Asymmetric Catalysis † // *J. Org. Chem.* 2004. V. 69, № 9. P. 3050–3056.

49. Bracuti A.J. Structure of 1,2,3-triaminoguanidine (TAG) // *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* 1986. V. 42, № 12. P. 1887–1889.
50. Atoji M., Lipscomb W.N. On the crystal structures of methylamine // *Acta Crystallogr. International Union of Crystallography*, 1953. V. 6, № 10. P. 770–774.
51. Benz S., Missong R., Ogutu G., Stoffel R.P., Englert U., Torii S., Miao P., Kamiyama T., Dronskowski R. Ammonothermal Synthesis, X-Ray and Time-of-Flight Neutron Crystal-Structure Determination, and Vibrational Properties of Barium Guanidinate,  $\text{Ba}(\text{CN}_3\text{H}_4)_2$  // *ChemistryOpen*. 2019. V. 8, № 3. P. 327–332.
52. Zhu G.-Z., Xing B.-B., Yang F.-L., Li X.-L. Five new mononuclear complexes of 2-(5-methyl-1H-pyrazol-3-yl)pyridine: Synthesis, crystalline architectures through supramolecular interactions and spectroscopy // *Polyhedron*. Elsevier Ltd, 2014. V. 81. P. 705–714.
53. Podyachev S.N., Gimazetdinova G.S., Gubaidullin A.T., Syakaev V. V., Sudakova S.N., Gabidullin B.M., Ivanov V.T., Gogolashvili E.L., Konovalov A.I. Synthesis, structure and coordination properties of novel bifunctional carboxylic derivatives of 1,3-alternate tetrathiacalix[4]arene // *RSC Adv. Royal Society of Chemistry*, 2016. V. 6, № 23. P. 19531–19544.
54. Borilovic I., Alonso P.J., Roubeau O., Aromí G. A bis-vanadyl coordination complex as a 2-qubit quantum gate // *Chem. Commun.* 2020. V. 56, № 21. P. 3139–3142.
55. Schlenk W., Brauns M. Zur Frage der Metachinoide // *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft*. 1915. V. 48, № 1. P. 661–669.
56. Nonappa, Ahonen K., Lahtinen M., Kolehmainen E. Cyclic dipeptides: catalyst/promoter-free, rapid and environmentally benign cyclization of free amino acids // *Green Chem.* 2011. V. 13, № 5. P. 1203.
57. Brauer G. *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry VOLUME 1 • SECOND EDITION*. 1963.
58. Easton M.F., Mitchell A.G., Wynne-Jones W.F.K. The behaviour of mixtures

- of hydrogen peroxide and water. Part 1.—Determination of the densities of mixtures of hydrogen peroxide and water // *Trans. Faraday Soc.* 1952. V. 48. P. 796–801.
59. Wolanov Y., Lev O., Churakov A. V., Medvedev A.G., Novotortsev V.M., Prihodchenko P. V. Preparation of pure hydrogen peroxide and anhydrous peroxide solutions from crystalline serine perhydrate // *Tetrahedron*. 2010. V. 66, № 27–28. P. 5130–5133.
  60. Schumb W.C., Satterfield C.N., Wentworth R.L. Hydrogen peroxide // *Journal of the American Chemical Society*. New York: Reinhold Pub. Corp., 1955.
  61. Перекись водорода и перекисные соединения // Под ред. Позина М.Е. Л.-М.: ГНТИ ХЛ, 1951. 478 с.
  62. Sheldrick G.M. SADABS. Program for scaling and correction of area detector data. University of Gottingen. Germany, 1997.
  63. SADABS ver.2016/2, Bruker AXS area detector scaling and absorption correction program. Karlsruhe, Germany.
  64. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* 2015. V. 71, № 1. P. 3–8.
  65. Grishanov D.A., Navasardyan M.A., Medvedev A.G., Lev O., Prihodchenko P.V., Churakov A.V. № 2070047 // *CSD Commun.* 2021.
  66. Churakov A. V., Prihodchenko P. V., Howard J.A.K., Lev O. Glycine and l-serine crystalline perhydrates // *Chem. Commun.* 2009. № 28. P. 4224.
  67. Medvedev A.G., Mikhaylov A.A., Churakov A. V., Vener M. V., Tripol'skaya T.A., Cohen S., Lev O., Prihodchenko P. V. Potassium, Cesium, and Ammonium Peroxogermanates with Inorganic Hexanuclear Peroxo Bridged Germanium Anion Isolated from Aqueous Solution // *Inorg. Chem.* 2015. V. 54, № 16. P. 8058–8065.
  68. Mikhaylov A.A., Medvedev A.G., Churakov A. V., Grishanov D.A., Prihodchenko P. V., Lev O. Peroxide Coordination of Tellurium in Aqueous Solutions // *Chem. - A Eur. J.* 2016. V. 22, № 9. P. 2980–2986.
  69. Sudha S., Karabacak M., Kurt M., Cinar M., Sundaraganesan N. Molecular

- structure, vibrational spectroscopic, first-order hyperpolarizability and HOMO, LUMO studies of 2-aminobenzimidazole // *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2011. V. 84, № 1. P. 184–195.
70. Pettersson M., Tuominen S., Räsänen M. IR Spectroscopic Study of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HDO<sub>2</sub>, and D<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Isolated in Ar, Kr, and Xe Matrices // *J. Phys. Chem. A.* 1997. V. 101, № 6. P. 1166–1171.
71. Prihodchenko P. V., Medvedev A.G., Tripol'skaya T.A., Churakov A. V., Wolanov Y., Howard J.A.K., Lev O. Crystal structures of natural amino acid perhydrates // *CrystEngComm.* 2011. V. 13, № 7. P. 2399.
72. Vener M. V., Medvedev A.G., Churakov A. V., Prihodchenko P. V., Tripol'skaya T.A., Lev O. H-Bond Network in Amino Acid Cocrystals with H<sub>2</sub>O or H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. The DFT Study of Serine–H<sub>2</sub>O and Serine–H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> // *J. Phys. Chem. A.* 2011. V. 115, № 46. P. 13657–13663.
73. Kapustin E.A., Minkov V.S., Boldyreva E. V. Sarcosine and betaine crystals upon cooling: structural motifs unstable at high pressure become stable at low temperatures // *Phys. Chem. Chem. Phys. Royal Society of Chemistry*, 2015. V. 17, № 5. P. 3534–3543.
74. Navasardyan M.A., Bezzubov S.I., Kuz'mina L.G., Prihodchenko P. V., Churakov A. V. Crystal structure of 2,3,5,6-tetrakis(pyridin-2-yl)pyrazine hydrogen peroxide 4.75-solvate // *Acta Crystallogr. Sect. E Crystallogr. Commun. International Union of Crystallography*, 2017. V. 73, № 11. P. 1793–1796.
75. Stapleton C.P.D., Tiekink E.R.T. DL-Piperidine-2-carboxylic acid // *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online.* 2001. V. 57, № 1. P. o75–o76.
76. Bhattacharjee S.K., Chacko K.K. DL-Homoproline tetrahydrate // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 1979. V. 35, № 2. P. 396–398.
77. Lyssenko K.A., Nelyubina Y. V., Kostyanovsky R.G., Antipin M.Y. Water Clusters in Crystal: Beyond the “Hydrogen-Bonding Graphs” // *ChemPhysChem.* 2006. V. 7, № 12. P. 2453–2455.

78. Grishanov D.A., Navasardyan M.A., Medvedev A.G., Lev O., Prikhodchenko P. V., Churakov A. V. Hydrogen Peroxide Insular Dodecameric and Pentameric Clusters in Peroxosolvate Structures // *Angew. Chemie. Wiley*, 2017. V. 129, № 48. P. 15443–15447.
79. Jesus A.J.L., Redinha J.S. Charge-Assisted Intramolecular Hydrogen Bonds in Disubstituted Cyclohexane Derivatives // *J. Phys. Chem. A*. 2011. V. 115, № 48. P. 14069–14077.
80. Zick P.L., Geiger D.K. Charge-assisted hydrogen bonding in three diaminobenzene salts // *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem*. 2018. V. 74, № 12. P. 1725–1731.
81. Kapustin E.A., Minkov V.S., Boldyreva E. V. Oxidative stress of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on *N,N*-dimethylglycine: formation of perhydrate crystals and more // *CrystEngComm. Royal Society of Chemistry*, 2014. V. 16, № 44. P. 10165–10168.
82. Mills J.E.J., Dean P.M. Three-dimensional hydrogen-bond geometry and probability information from a crystal survey // *J. Comput. Aided. Mol. Des*. 1996. V. 10, № 6. P. 607–622.
83. Gandour R.D. On the importance of orientation in general base catalysis by carboxylate // *Bioorg. Chem*. 1981. V. 10, № 2. P. 169–176.
84. Gorbitz C.H., Etter M.C. Hydrogen bonds to carboxylate groups. Syn/anti distributions and steric effects // *J. Am. Chem. Soc*. 1992. V. 114, № 2. P. 627–631.
85. Jainta M., Nieger M., Bräse S. Microwave-Assisted Stereoselective One-Pot Synthesis of Symmetrical and Unsymmetrical 2,5-Diketopiperazines from Unprotected Amino Acids // *European J. Org. Chem*. 2008. V. 2008, № 32. P. 5418–5424.
86. Sletten J., Grundnes J., Klæboe P., Tørneng E., Woldbæk T., Strand T.G., Sukhoverkhov V.F. The Structure of a Second Crystallographic Modification of Cyclo-D-alanyl-L-alanyl. // *Acta Chem. Scand*. 1980. V. 34a. P. 593–595.
87. Sletten E. Conformation of Cyclic Dipeptides. the Crystal and Molecular

- Structures of Cyclo-D-alanyl-L-alanyl and Cyclo-L-alanyl-L-alanyl (3,6-Dimethylpiperazine-2,5-dione) // *J. Am. Chem. Soc.* 1970. V. 92, № 1. P. 172–177.
88. Savariault J.M., Lehmann M.S. Experimental Determination of the Deformation Electron Density in Hydrogen Peroxide by Combination of X-Ray and Neutron Diffraction Measurements // *J. Am. Chem. Soc.* 1980. V. 102, № 4. P. 1298–1303.
89. Fritchie C.J., McMullan R.K. Neutron diffraction study of the 1:1 urea:hydrogen peroxide complex at 81 K // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 1981. V. 37, № 5. P. 1086–1091.
90. Churakov A. V., Chetina O. V., Howard J.A.K. Dicyclohexylamine hydrogen peroxide hemisolvate // *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online.* 2006. V. 62, № 8. P. o3503–o3505.
91. Legon A.C., Millen D.J. Angular geometries and other properties of hydrogen-bonded dimers: a simple electrostatic interpretation of the success of the electron-pair model // *Chem. Soc. Rev.* 1987. V. 16. P. 467.
92. Ravikumar K., Sridhar B., Manjunatha S.G., Thomas S. Risperidone N -oxide hydrogen peroxide methanol solvate // *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online.* 2005. V. 61, № 8. P. o2515–o2517.
93. Sevcik R., Necas M., Novosad J. The synthesis and characterization of three oxidized derivatives of bis(diphenylphosphino)pyridine and their Sn(IV) complexes // *Polyhedron. Elsevier Ltd,* 2003. V. 22, № 12. P. 1585–1593.
94. Groom C.R., Allen F.H. Die Cambridge Structural Database: Rückblick und Vorausschau // *Angew. Chemie.* 2014. V. 126, № 3. P. 675–684.
95. Groom C.R., Allen F.H. The Cambridge Structural Database in Retrospect and Prospect // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2014. V. 53, № 3. P. 662–671.
96. Belsky A., Hellenbrandt M., Karen V.L., Luksch P. New developments in the Inorganic Crystal Structure Database (ICSD): accessibility in support of materials research and design // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* 2002. V. 58, № 3. P. 364–369.

97. Ahn S.H., Cluff K.J., Bhuvanesh N., Blümel J. Hydrogen Peroxide and Di(hydroperoxy)propane Adducts of Phosphine Oxides as Stoichiometric and Soluble Oxidizing Agents // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2015. V. 54, № 45. P. 13341–13345.
98. Churakov A. V., Howard J.A.K. Thymine hydrogen peroxide 0.55-solvate 0.45-hydrate // *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online.* 2007. V. 63, № 11. P. o4483–o4483.
99. Laus G., Kahlenberg V., Wurst K., Lörting T., Schottenberger H. Hydrogen bonding in the perhydrate and hydrates of 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO) // *CrystEngComm.* 2008. V. 10, № 11. P. 1638.
100. Infantes L., Motherwell S. Water clusters in organic molecular crystals // *CrystEngComm.* 2002. V. 4, № 75. P. 454.
101. Churakov A. V., Prihodchenko P. V., Lev O., Medvedev A.G., Tripol'skaya T.A., Vener M. V. A model proton-transfer system in the condensed phase:  $\text{NH}_4^+\text{OOH}^-$ , a crystal with short intermolecular H-bonds // *J. Chem. Phys.* 2010. V. 133, № 16. P. 164506.
102. Nouri-Nigjeh E., Permentier H.P., Bischoff R., Bruins A.P. Lidocaine Oxidation by Electrogenenerated Reactive Oxygen Species in the Light of Oxidative Drug Metabolism // *Anal. Chem.* 2010. V. 82, № 18. P. 7625–7633.
103. Patterson L.H., Hall G., Nijjar B.S., Khatra P.K., Cowan D.A. In-vitro metabolism of lignocaine to its N-oxide // *J. Pharm. Pharmacol.* 1986. V. 38, № 4. P. 326–326.
104. Wang Q.-Q., Day V.W., Bowman-James K. Supramolecular Encapsulation of Tetrahedrally Hydrated Guests in a Tetrahedron Host // *Angew. Chemie.* 2012. V. 124, № 9. P. 2161–2165.
105. Adams J.M., Pritchard R.G. The crystal structure of sodium percarbonate: an unusual layered solid // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 1977. V. 33, № 12. P. 3650–3653.
106. de C. T. Carrondo M.A.A.F., Griffith W.P., Jones D.P., Skapski A.C. X-Ray crystal structure of the industrial bleaching agent 'sodium

- percarbonate'[sodium carbonate–hydrogen peroxide (2/3)] // J. Chem. Soc., Dalt. Trans. 1977. № 23. P. 2323–2327.
107. Pritchard R.G., Islam E. Sodium percarbonate between 293 and 100 K // Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. 2003. V. 59, № 5. P. 596–605.
108. Medvedev A.G., Mikhaylov A.A., Churakov A. V., Prikhodchenko P. V., Lev O. Ammonium and caesium carbonate peroxosolvates: supramolecular networks formed by hydrogen bonds // Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun. International Union of Crystallography, 2012. V. 68, № 3. P. i20–i24.
109. D. Wulff-Molder M.M. № 137482 // CSD Commun. 1999.
110. El-Medani S.M., Youssef T.A., Ramadan R.M. Spectroscopic and X-ray crystal structure of 2-aminobenzimidazole-trinitrobenzene charge-transfer and 2-aminobenzimidazole-picric acid ion-pair derivatives // J. Mol. Struct. 2003. V. 644, № 1–3. P. 77–87.
111. Redington R.L., Olson W.B., Cross P.C. Studies of Hydrogen Peroxide: The Infrared Spectrum and the Internal Rotation Problem // J. Chem. Phys. 1962. V. 36, № 5. P. 1311–1326.
112. Bennion J.C., Chowdhury N., Kampf J.W., Matzger A.J. Hydrogen Peroxide Solvates of 2,4,6,8,10,12-Hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane // Angew. Chemie Int. Ed. 2016. V. 55, № 42. P. 13118–13121.
113. Baures P.W., Silverton J. V. Structure of triphenylphosphine oxide hemihydrate // Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun. 1990. V. 46, № 4. P. 715–717.
114. Pedersen B.F. The crystal structure of ammonium oxalate monoperhydrate // Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. International Union of Crystallography, 1972. V. 28, № 3. P. 746–754.
115. Laus G., Schwärzler A., Bentivoglio G., Hummel M., Kahlenberg V., Wurst K., Kristeva E., Schütz J., Kopacka H., Kreutz C., Bonn G., Andriyko Y., Nauer G., Schottenberger H. Synthesis and Crystal Structures of 1-Alkoxy-3-alkylimidazolium Salts Including Ionic Liquids, 1-Alkylimidazole 3-oxides

- and 1-Alkylimidazole Perhydrates // *Zeitschrift für Naturforsch. B.* 2008. V. 63, № 4. P. 447–464.
116. Adams J.M., Pritchard R.G., Thomas J.M. Preparation and X-ray crystal structure of guanidinium oxalate dihydrate monoperhydrate: a novel example of crystal engineering // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976. № 10. P. 358.
117. Adams J.M., Pritchard R.G. The crystal structure of guanidinium oxalate dihydrate monoperhydrate // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 1976. V. 32, № 8. P. 2438–2440.
118. Adams J.M., Ramdas V. The crystal structure of guanidinium pyrophosphate monoperhydrate sesquihydrate // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 1978. V. 34, № 7. P. 2150–2156.
119. Adams J.M., Ramdas V. The crystal structure of guanidinium pyromellitate triperhydrate // *Inorganica Chim. Acta.* 1979. V. 34, № C. P. L225–L227.
120. Albert A., Mootz D. Formation and Crystal Structures of the Hydrates of 18-Crown-6 [1] // *Zeitschrift für Naturforsch. B.* 1997. V. 52, № 5. P. 615–619.
121. Pustovgar E.A., Igumnov S.N., Kiskin M.A., Uspenskaya I.A. Structure and properties of congruent melting 18-crown-6 crystalline hydrates // *Thermochim. Acta.* Elsevier B.V., 2010. V. 510, № 1–2. P. 154–159.
122. Churakov A. V., Prikhodchenko P. V., Howard J.A.K. The preparation and crystal structures of novel perhydrates  $\text{Ph}_4\text{X}^+\text{Hal}^- \cdot n\text{H}_2\text{O}_2$ : anionic hydrogen-bonded chains containing hydrogen peroxide // *CrystEngComm.* 2005. V. 7, № 110. P. 664.
123. TCI America [Электронный ресурс]. URL: <https://www.tcichemicals.com/US/en/p/T2694>.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю благодарность:

Своему научному руководителю зав. лаб. Кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа ИОНХ РАН к.х.н. Чуракову А.В. за поддержку в научно-исследовательской деятельности и помощь на всех этапах выполнения диссертации.

Д.х.н., проф. Кузьминой Л.Г., к.х.н. Беззубову С.И. и всему коллективу лаборатории Кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа.

Зав. лаб. пероксидных соединений и материалов на их основе ИОНХ РАН д.х.н. Приходченко П.В. и сотрудникам к.х.н. Гришанову Д.А., к.х.н. Медведеву А.Г., к.х.н. Михайлову А.А.

С.н.с. лаборатории металлокомплексного катализа ИОНХ РАН к.х.н. Якушеву И.А.