

УДК 548.736+546.665+54.057

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ БИЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСА НИТРАТА ГОЛЬМИЯ(III) С 4,4,10,10-ТЕТРАМЕТИЛ-1,3,7,9-ТЕТРААЗОСПИРО[5.5]УНДЕКАН-2,8- ДИОНОМ

Нетреба Е.Е.

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

Впервые синтезирован биядерный комплекс нитрата гольмия(III) $[\text{Ho}(\text{NO}_3)_3(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]_2$ (I) и определена его структура. Кристаллы (I) моноклинные: пр. гр. $P2_1/c$, $a=6,4284(3)$, $b=23,2266(10)$, $c=13,7641(4)\text{\AA}$, $\beta=98,363(4)^\circ$, $V=2033,25(14)\text{\AA}^3$, $d_{\text{выч}}=1,99\text{ г/см}^3$, $Z=2$. Атом гольмия координирован двумя атомами кислорода двух молекул лиганда, связанных операцией симметрии $[1-x, -y, 1-z]$, тремя бидентантными нитрат-анионами и молекулой воды. Координационное число празеодима равно 9 координационный полиэдр представляет собою значительно искаженную трехшапочную тригональную призму. Расстояние $\text{Ho}\dots\text{Ho}$ в комплексе составляет $9,34\text{\AA}$.

Ключевые слова. гольмий(III), спирокарбон, биядерный комплекс, структура, PCA.

ВВЕДЕНИЕ

Бидерные бисмочевинны или ББМ изучаются с 70х годов XX века. Интерес к этому классу гетероциклических систем вызван, прежде всего, широкими возможностями их использования в фармации, сельском хозяйстве, химии [1].

На данный момент времени получены и описаны комплексы ББМ меликара (Mb) или 2,4,6,8-тетраметил-2,4,6,8-тетраазабицикло[3,3,0]октандиона-3,7, состава: $[\text{Co}(\text{Mb})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{Mb})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_2]$, $[\text{NiMb}(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot (\text{NO}_3)_2$, и $[\text{Cu}_2(\text{Mb})_3\text{Br}_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CdCl}_2\cdot \text{Mb}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2\cdot 2\text{Mb}\cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 2\text{Mb}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot \text{Mb}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CdX}_2\cdot \text{Mb}$ ($X = \text{Br}, \text{I}, \text{NCS}$), $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2\cdot 1,5\text{Mb}\cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnCl}_2\cdot \text{Mb}$, $\text{ZnI}_2\cdot \text{Mb}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 2\text{Mb}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 0,5\text{Mb}$ [2–3]. Полученные соединения охарактеризованы по данным элементного анализа, ИК-спектроскопии и КР-спектроскопии. Доказано, что координирование Mb происходит через атомы кислорода мочевиновых фрагментов, что подтверждается понижением частоты амид-I и повышением частоты деформационных колебаний NMe-групп.

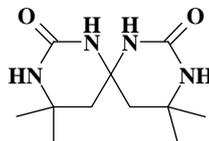
Так же получены и охарактеризованы комплексы с ББМ альбикаром (Ab) или 2,6-диэтил-2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октан-3,7-дионом [4]: $\text{MAb}_n\text{X}_2(\text{H}_2\text{O})_m$, где $\text{M}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{X}=\text{Cl}^-, \text{NO}_3^-$; $n=1-3$; $m=0$ или 2. Комплексы охарактеризованы по данным элементного анализа, ИК- и КР-спектроскопии. Координирование Ab происходит через атом кислорода мочевинового фрагмента. Получены и

охарактеризованы комплексы альбикара с солями Zn и Cd [5–7]: $ZnAbX_2 \cdot H_2O$, где $X=Cl, I, SCN$ и $CdAb(NO_3)_2$.

Структурно охарактеризован комплекс LiBr с Ab [8], кристаллы центросимметричного биядерного комплекса $[Li_2(\mu-Ab)_2(H_2O)_4]Br_2$ триклинные, пространственная группа $P\bar{1}$, $a=8,823(2)$, $b=8,819(2)$, $c=11,311(2)\text{Å}$, $\alpha=96,25(2)$, $\beta=111,36(1)$, $\gamma=101,21(2)^\circ$, $Z=2$.

Авторы работы [9] предлагают синтез комплекса нитрата кадмия с ББМ бикарэтом (Bk) или 2,4,6,8-тетраэтил-2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октан-3,7-дионом. Определена кристаллическая структура центросимметричного биядерного комплекса $[Cd_2(\mu-Bk)_2(NO_3)_4(EtOH)_2]$, кристаллы построены из димерных молекул. Координационный полиэдр атома кадмия – тригональная бипирамида. Bk – бидентатно-мостиковый лиганд, координирующий с кадмием через атомы кислорода карбонильных групп. Кристаллы $[Cd_2(\mu-Bk)_2(NO_3)_4(EtOH)_2]$ триклинные, пространственная группа $P\bar{1}$, $a=9,939(1)$, $b=10,589(1)$, $c=11,956(1)\text{Å}$, $\alpha=87,145(2)$, $\beta=66,450(2)$, $\gamma=74,389(2)^\circ$, $V=1108,6(2)\text{Å}^3$.

Последнее время одна из ББМ спирокарбон (Sk) или 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-дион вызывает интерес у исследователей различных сфер:



Спирокарбон обладает рядом ценных биологических свойств [10–18]: низким уровнем токсичности, $LD_{50}=3000$ мг/кг массы белых мышей, мембранотропностью, способность проходить и накапливаться в цитоплазме лейкозных клеток линий L1210 и SEM-T4 мыши и человека соответственно, также способностью повышать количества белка и снижать крахмалистость в зерне овса, стимулировать каллюсообразование и корнеобразование у растений. В работе [19] показана эффективность применения спирокарбона как стимулятора роста и развития в овцеводстве.

В литературе приводятся синтезы координационных соединений спирокарбона: $MgCl_2 \cdot Sk$, $MgSO_4 \cdot Sk$, $CaCl_2 \cdot Sk$ [20]. Авторами работы [21] изучается комплексообразование спирокарбона с получением комплексов $LiI \cdot Sk \cdot H_2O$, $ZnCl_2 \cdot Sk$, $NbCl_5 \cdot Sk \cdot 2H_2O \cdot (CH_3)_2CO$

Имеющаяся информация о комплексных соединениях спирокарбона противоречива и не достоверна, комплексы не охарактеризованы современными методами исследования, отсутствует структурная информация, отсутствует рентгенофазовый анализ порошков полученных веществ.

Поэтому получение и изучения координационных соединений данного лиганда, как жесткого основания Льюиса, пояснит более полно химизм взаимодействия Sk с ионами металлов различных групп и подгрупп Периодической системы химических элементов.

Цель настоящей работы – получение координационного соединения нитрата гольмия(III) с спирокарбоном и определение его структуры.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Синтез I. Для получения **I** использовали пентагидрат нитрата гольмия(III) $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ («х.ч.»), Sk, полученный по методике [22] и ацетон («ос.ч.»). Для этого 2,32г (5,3ммоль) нитрата гольмия растворяли в 20мл ацетона, затем вносили 1,20г (4,7ммоль) спирокарбона и 5–10 минут перемешивали на магнитной мешалке. Полученный раствор фильтровали, и выдерживали в закупоренном стаканчике до формирования кристаллов. Выделившиеся кристаллы бледно-розового цвета отфильтровывали, промывали ацетоном и сушили на воздухе. Выход по лиганду ~ 59%.

Элементный анализ проведен на элементном анализаторе EA-3000 фирмы EuroVector (Италия). Для $[\text{Ho}(\text{NO}_3)_3(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]$ найдено, %: С 21,67; Н 3,66; N 16,08; вычислено, % С 21,69; Н 3,64; N 16,09.

ИК спектры лиганда и синтезированного **I** записывали в таблетках KBr на Фурье ИК-спектрофотометре SPECTRUM ONE (PerkinElmer) в области 400–4000 cm^{-1} .

РСА. Экспериментальный материал для кристалла **I** получен на автоматическом четырехкружном дифрактометре «Xcalibur 3». Структура расшифрована прямым методом по комплексу программ SHELX-97 [23]. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены по модели наездника с $U_{\text{изо}}=nU_{\text{эkv}}$ несущего атома ($n=1,5$ для воды и метильных групп, $n=1,2$ для остальных атомов водорода). Структура уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов по F^2 .

Основные характеристики эксперимента и параметры элементарной ячейки кристалла **I** при 293(2)К следующие: эмпирическая формула – $\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{N}_{14}\text{O}_{24}\text{Ho}_2$; $M=1218,57$; $\lambda=0,71073\text{\AA}$ (MoK α); кристаллы моноклинные, пространственная группа $P2_1/c$; $a=6,4284(3)$; $b=23,2266(10)$; $c=13,7641(4)\text{\AA}$; $\beta=98,363(4)^\circ$; $V=2033,25(14)\text{\AA}^3$; $Z=2$; $d_{\text{ввч}}=1,99\text{ г/см}^3$; $\mu(\text{MoK}\alpha)=3,968\text{ мм}^{-1}$; $F(000)=1200$; размер кристалла, мм – $0,06 \times 0,07 \times 0,23$; область углов θ – $2,99-32,49^\circ$; $2\theta_{\text{max}}=64,98^\circ$; интервалы индексов отражений $-9 \leq h \leq 9$, $-35 \leq k \leq 34$, $-20 \leq l \leq 19$; число измеренных рефлексов – 34503; число независимых рефлексов – 6886; $R_{\text{int}}=0,0415$; число рефлексов с $I > 2\sigma(I)$ – 5334; число уточняемых переменных – 285; R-фактор ($I > 2\sigma(I)$): $R_1=0,0275$, $wR_2=0,0446$; R-фактор по всем отражениям: $R_1=0,0487$, $wR_2=0,0492$; GOOF по F^2 – 1,042; $\Delta\rho_{\text{max}}=0,829\text{ e}\text{\AA}^{-3}$; $\Delta\rho_{\text{min}}=-0,646\text{ e}\text{\AA}^{-3}$. Координаты атомов и другие параметры структуры **I** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 924467; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

РФА. Для подтверждения чистоты синтезированного образца **I** проведено уточнение по методу Ритвельда порошковой рентгенограммы, дифрактометр Siemens D500, Си-излучение, графитовый монохроматор на вторичном пучке с использованием результатов монокристалльного РСА в качестве исходной модели

для программы FullProf [24]. Для этого образец **I** после растирания помещали в стеклянную кювету с рабочим объемом $2 \times 1 \times 0,1 \text{ см}^3$ для регистрации дифрактограммы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На ИК-спектрах соединения **I** и молекул Sk наблюдаются следующие характеристические полосы:

для спирокарбона, ($\bar{\nu}$, см^{-1}): 3416 (Н–О□Н); 3335, 3293, 3218 (N–H); 3075, 2991, 2978, 2932 (C–C, C–H); 1653 (–NH–C=O, амид-I); 1418 (C–NH).

для **I** ($\bar{\nu}$, см^{-1}): 3749 (Н–О□Н) [25]; 3382, 3361 (N–H); 3007, 2979, 2935, 2886 (C–C, C–H); 1651 (–NH–C=O, амид-I); 1408 (C–NH); 1386, 1256, 1035, 814 [26–28] (NO_3^-); 542 [26] ($\text{Ho} \leftarrow \text{O}=\text{C}$).

При сравнении валентных колебаний $\nu(-\text{NH}-\text{C}=\text{O}$, амид-I) Sk и **I** наблюдается смещение на 2 см^{-1} в дальнюю область из-за координирования молекулы Sk, а также смещение в ближнюю область $\nu_s(\text{N}-\text{H})$, $\nu_{\text{as}}(\text{N}-\text{H})$ с 3335, 3293 и 3218 см^{-1} до 3382, 3361 см^{-1} , что характерно для аминогрупп при координированном карбониле мочевиного фрагмента [29]. На спектре наблюдается полоса поглощения при 3749 см^{-1} , соответствующая валентному колебанию координированной воды. Также присутствуют линии при 1386, 1256, 1035, 814 см^{-1} координированных по бидентатно-хелатному типу нитрат-анионов.

По данным РСА соединение **I** представляет собой биядерные комплексы состава $[\text{Ho}(\text{NO}_3)_3(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]$, которые находятся в кристалле в частном положении на центре инверсии. Атом гольмия координирован двумя атомами кислорода O(1) и O(2) двух молекул лиганда, связанных между собой операцией симметрии [1-x, -y, 1-z], тремя бидентатными нитрат-анионами и молекулой воды. Координационное число Ho равно 9, координационный полиэдр представляет собой значительно искаженную трехшапочную тригональную призму в основаниях которой лежат атомы O(1), O(2), O(12) и O(3), O(7), O(9). Угол между основаниями призмы составляет 16° , а между средними плоскостями боковых граней $55-70^\circ$. Расстояние Ho...Ho в комплексе составляет $9,34 \text{ \AA}$. Шестичленные гетероциклы находятся в конформации конверт с отклонением атомов C(3) и C(9) от плоскостей остальных атомов цикла на $-0,513(3) \text{ \AA}$ и $-0,517(4) \text{ \AA}$, соответственно. В такой конформации цикла возникают укороченные внутримолекулярные контакты H(3b)...H(10a) $2,21 \text{ \AA}$ и H(5a)...H(9a) $2,17 \text{ \AA}$ (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов $2,32 \text{ \AA}$ [30]), (рис. 1, табл. 1).

Внутри комплекса образована межмолекулярная водородная связь N(1)–H(1)...O(4) (H...O $2,42 \text{ \AA}$, N–H...O 135°). Между собой комплексы и координированные нитрат анионы связаны в слои параллельные плоскости (0 1 0) за счет множественных межмолекулярных водородных связей O(12)–H(12a)...O(11)ⁱ [i: 1-x, 1-y, 2-z] (H...O $1,97 \text{ \AA}$, O–H...O 169°), O(12)–H(12b)...O(7)ⁱⁱ [ii: 1+x, y, z] (H...O $2,06 \text{ \AA}$, O–H...O 170°), N(2)–H(2)...O(8)ⁱⁱⁱ (H...O $2,33 \text{ \AA}$, N–H...O 154°), N(3)–H(3)...O(5)ⁱⁱⁱ (H...O $2,23 \text{ \AA}$, N–H...O 163°) и N(4)–H(4)...O(11)ⁱⁱⁱ [iii: x, y, -1+z] (H...O $2,21 \text{ \AA}$, N–H...O 172°) (рис. 2).

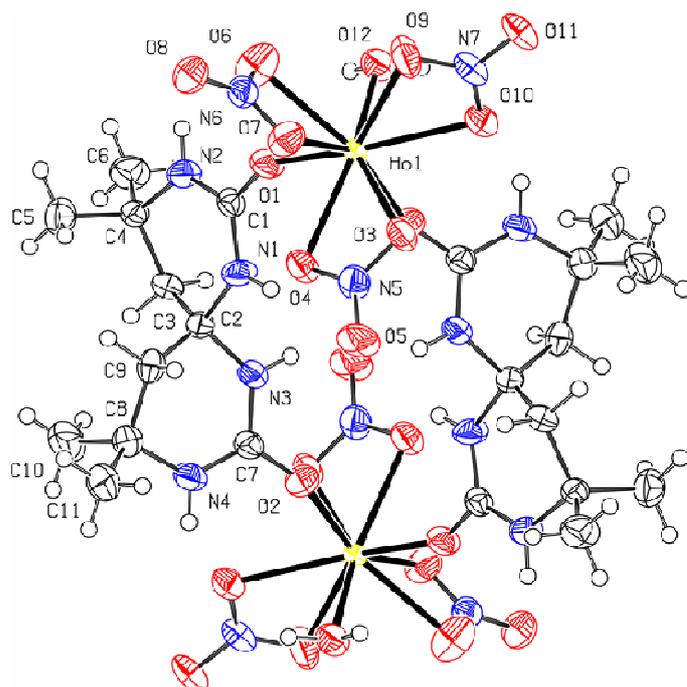


Рис. 1. Строение соединения **I** по данным рентгеноструктурного исследования.

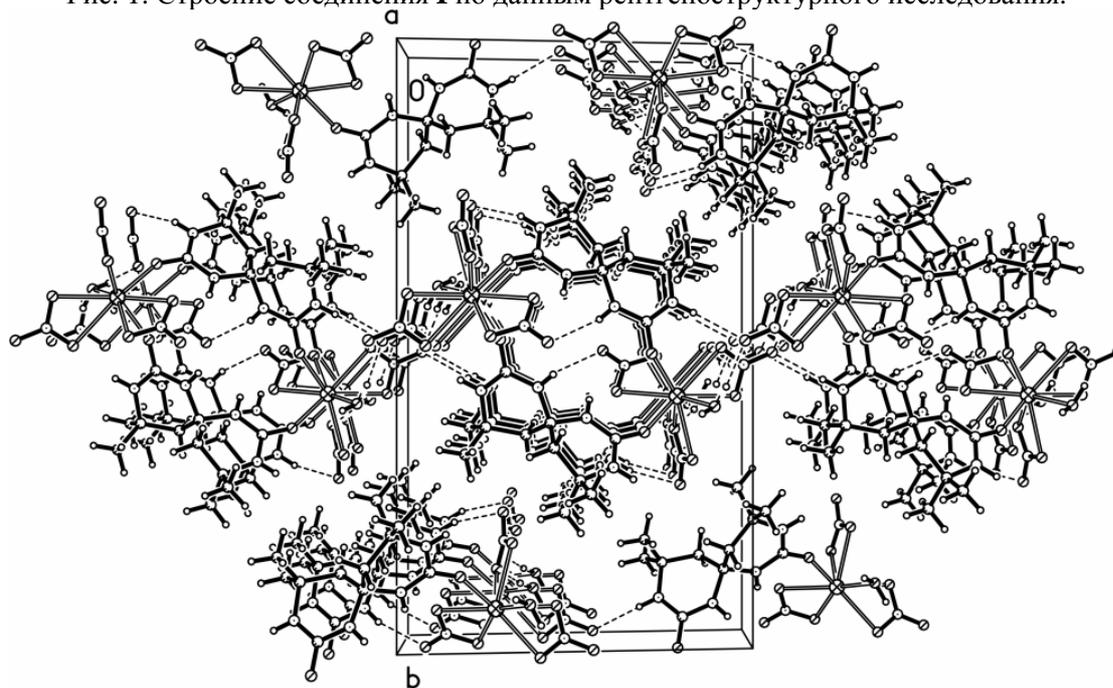


Рис. 2. Общий вид структуры **I**.

Таблица 1

Длины связей (Å) и валентные углы (град.) в структуре I*

Угол	о, град	Угол	о, град	Угол	о, град	Связь	d, Å
O(1)Ho(1)O(3)	127,81(6)	O(9)Ho(1)O(7)	70,92(7)	O(8)N(6)O(6)	122,6(2)	Ho(1)–O(1)	2,2453(17)
O(1)Ho(1)O(4)	76,53(6)	O(9)Ho(1)O(10)	51,13(6)	O(8)N(6)O(7)	121,5(2)	Ho(1)–O(2) ⁱ	2,2264(18)
O(1)Ho(1)O(6)	70,71(7)	O(9)Ho(1)N(5)	112,58(8)	O(9)N(7)Ho(1)	57,71(12)	Ho(1)–O(3)	2,4128(18)
O(1)Ho(1)O(7)	100,80(7)	O(9)Ho(1)N(6)	72,26(6)	O(10)N(7)Ho(1)	58,62(12)	Ho(1)–O(4)	2,4831(18)
O(1)Ho(1)O(9)	138,27(7)	O(9)Ho(1)N(7)	25,67(6)	O(10)N(7)O(9)	116,3(2)	Ho(1)–O(6)	2,516(2)
O(1)Ho(1)O(10)	145,79(7)	O(10)Ho(1)O(4)	123,46(6)	O(11)N(7)Ho(1)	178,18(19)	Ho(1)–O(7)	2,4621(18)
O(1)Ho(1)O(12)	75,55(6)	O(10)Ho(1)O(6)	122,97(7)	O(11)N(7)O(9)	121,2(2)	Ho(1)–O(9)	2,4594(19)
O(1)Ho(1)N(5)	102,08(6)	O(10)Ho(1)N(5)	98,42(6)	O(11)N(7)O(10)	122,5(2)	Ho(1)–O(10)	2,4806(18)
O(1)Ho(1)N(6)	83,80(7)	O(10)Ho(1)N(6)	122,31(6)	O(1)C(1)N(1)	120,4(2)	Ho(1)–O(12)	2,3601(17)
O(1)Ho(1)N(7)	150,30(6)	O(10)Ho(1)N(7)	25,46(6)	O(1)C(1)N(2)	120,0(2)	Ho(1)–N(5)	2,865(2)
O(2) ⁱ Ho(1)O(1)	81,79(7)	O(12)Ho(1)O(3)	148,43(6)	N(2)C(1)N(1)	119,6(2)	Ho(1)–N(6)	2,910(2)
O(2) ⁱ Ho(1)O(3)	78,76(7)	O(12)Ho(1)O(4)	148,57(6)	N(1)C(2)C(3)	107,59(19)	Ho(1)–N(7)	2,890(2)
O(2) ⁱ Ho(1)O(4)	76,72(6)	O(12)Ho(1)O(6)	81,88(7)	N(1)C(2)C(9)	107,4(2)	O(1)–C(1)	1,259(3)
O(2) ⁱ Ho(1)O(6)	151,77(7)	O(12)Ho(1)O(7)	128,61(6)	N(3)C(2)N(1)	106,75(19)	O(2)–Ho(1) ⁱ	2,2265(17)
O(2) ⁱ Ho(1)O(7)	145,84(6)	O(12)Ho(1)O(9)	78,88(8)	N(3)C(2)C(3)	107,5(2)	O(2)–C(7)	1,255(3)
O(2) ⁱ Ho(1)O(9)	128,30(7)	O(12)Ho(1)O(10)	75,95(6)	N(3)C(2)C(9)	107,29(19)	O(3)–N(5)	1,265(3)
O(2) ⁱ Ho(1)O(10)	77,38(7)	O(12)Ho(1)N(5)	160,33(7)	C(9)C(2)C(3)	119,7(2)	O(4)–N(5)	1,264(3)
O(2) ⁱ Ho(1)N(12)	85,27(7)	O(12)Ho(1)N(6)	106,06(7)	C(4)C(3)C(2)	117,0(2)	O(5)–N(5)	1,219(3)
O(2) ⁱ Ho(1)N(5)	75,08(7)	O(12)Ho(1)N(7)	75,61(6)	N(2)C(4)C(3)	107,59(19)	O(6)–N(6)	1,242(3)
O(2) ⁱ Ho(1)N(6)	158,82(6)	N(5)Ho(1)N(6)	92,94(6)	N(2)C(4)C(5)	109,0(2)	O(7)–N(6)	1,260(3)
O(2) ⁱ Ho(1)N(7)	102,71(7)	N(5)Ho(1)N(7)	107,46(6)	N(2)C(4)C(6)	107,9(2)	O(8)–N(6)	1,224(3)
O(3)Ho(1)O(4)	52,03(6)	N(7)Ho(1)N(6)	97,50(6)	C(3)C(4)C(5)	114,1(2)	O(9)–N(7)	1,260(3)
O(3)Ho(1)O(6)	123,28(7)	C(1)O(1)Ho(1)	150,35(17)	C(3)C(4)C(6)	108,2(2)	O(10)–N(7)	1,249(3)
O(3)Ho(1)O(7)	72,87(7)	C(7)O(2)Ho(1) ⁱ	155,28(18)	C(5)C(4)C(6)	109,9(2)	O(11)–N(7)	1,226(3)
O(3)Ho(1)O(9)	89,88(8)	N(5)O(3)Ho(1)	97,40(14)	O(2)C(7)N(3)	118,7(2)	N(1)–C(1)	1,336(3)
O(3)Ho(1)O(10)	74,09(6)	N(5)O(4)Ho(1)	94,06(13)	O(2)C(7)N(4)	121,8(2)	N(1)–C(2)	1,463(3)
O(3)Ho(1)N(5)	25,97(6)	N(6)O(6)Ho(1)	95,45(15)	N(4)C(7)N(3)	119,5(2)	N(2)–C(1)	1,319(3)
O(3)Ho(1)N(6)	98,21(7)	N(6)O(7)Ho(1)	97,56(14)	N(4)C(8)C(9)	108,0(2)	N(2)–C(4)	1,468(3)
O(3)Ho(1)N(7)	81,55(6)	N(7)O(9)Ho(1)	96,62(14)	N(4)C(8)C(10)	109,9(3)	N(3)–C(2)	1,455(3)
O(4)Ho(1)O(6)	102,18(7)	N(7)O(10)Ho(1)	95,92(14)	N(4)C(8)C(11)	107,2(2)	N(3)–C(7)	1,340(3)
O(4)Ho(1)N(5)	26,12(6)	C(1)N(1)C(2)	126,6(2)	C(9)C(8)C(11)	108,8(2)	N(4)–C(7)	1,320(3)
O(4)Ho(1)N(6)	84,89(6)	C(1)N(2)C(4)	126,0(2)	C(10)C(8)C(9)	113,7(2)	N(4)–C(8)	1,462(3)
O(4)Ho(1)N(7)	133,16(6)	C(7)N(3)C(2)	127,0(2)	C(10)C(8)C(11)	109,0(2)	C(2)–C(3)	1,533(3)
O(6)Ho(1)N(5)	116,17(7)	C(7)N(4)C(8)	125,9(2)	C(8)C(9)C(2)	117,6(2)	C(2)–C(9)	1,530(3)
O(6)Ho(1)N(6)	25,14(6)	O(3)N(5)Ho(1)	56,63(12)	O(8)N(6)Ho(1)	171,96(17)	C(3)–C(4)	1,525(3)
O(6)Ho(1)N(7)	98,28(7)	O(4)N(5)Ho(1)	59,82(11)	O(9)Ho(1)O(6)	73,47(7)	C(4)–C(5)	1,528(4)
O(7)Ho(1)O(4)	70,96(6)	O(4)N(5)O(3)	116,3(2)	O(7)N(6)Ho(1)	57,01(12)	C(4)–C(6)	1,536(4)
O(7)Ho(1)O(6)	50,41(6)	O(5)N(5)Ho(1)	174,83(19)	O(9)Ho(1)O(4)	132,38(8)	C(8)–C(9)	1,527(4)
O(7)Ho(1)O(10)	111,69(6)	O(5)N(5)O(3)	121,6(2)	O(6)N(6)O(7)	115,9(2)	C(8)–C(10)	1,525(4)
O(7)Ho(1)N(5)	71,05(6)	O(5)N(5)O(4)	122,1(2)	O(7)Ho(1)N(7)	91,68(7)	C(8)–C(11)	1,534(4)
O(7)Ho(1)N(6)	25,42(6)	O(6)N(6)Ho(1)	59,41(13)				

*Операция симметрии: i: [1-x, 1-y, 1-z]

Результаты уточнения состава I с помощью РФА: получены следующие значения параметров решетки (T=293K): a=6,43520(18), b=23,2236(6), c=13,7652(4)Å, β=98,361(2)°, V=2035,33(9) Å³. Средний размер кристаллитов в порошковом образце составляет 135 нм, микронапряжения практически отсутствуют. Все наблюдаемые линии на рентгенограмме соответствуют основной фазе, примесных линий не наблюдается. Содержание основной фазы в образце составляет 100±1%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые синтезирован биядерный комплекс нитрата гольмия(III) с 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-дионом или спирокарбоном (Sk) с координационным числом 9.

2. Координационный полиэдр в полученном комплексе представляет собой значительно искаженную трехшапочную тригональную призму.
3. Методом прямого рентгеноструктурного анализа определена его структура.
4. На основании ИКС и РСА можно сказать, что за счет особенностей строения спирокарбон имеет мостиковую функцию лиганда и склонен формировать биядерные комплексы, с координированием через С=О мочевиновых фрагментов.

Список литературы

1. Глущенко Н. Н. Фармацевтическая химия / Н. Н. Глущенко, Т. В. Плетенева, В. А. Попков. – М.: Академия, 2004. – 382 с.
2. Цивадзе А. Ю. Координационные соединения СоII, NiII, CuII с 2,4,6,8-тетраметил-2,4,6,8-тетраазабицикло[3,3,0]октандионом-3,7 (Мебикаром) / А. Ю. Цивадзе, И. С. Иванова, И. К. Киреева, О. В. Лебедев, Л. В. Епицина, Т. Б. Маркова, Л. И. Хмельницкий // Неорганической химии. – 1986. – Т. 31, № 7. – С. 1780–1788.
3. Цивадзе А. Ю. Колебательные спектры и строение координационных соединений Cd, Zn, Ca, CuII с 2,4,6,8-тетраметил-2,4,6,8-тетраазабицикло[3,3,0]октандионом-3,7 / А. Ю. Цивадзе, И. С. Иванова, И. К. Киреева // Неорганической химии. – 1987. – Т. 32, № 8. – С. 1876–1887.
4. Цинцадзе М. Г. Координационные соединения щелочноземельных металлов с 2,6-диэтил-2,4,6,8-тетраазабицикло[3,3,0]октандионом-3,7 / М. Г. Цинцадзе, А. Ю. Цивадзе, О. В. Лебедев, Т. М. Маркова // Неорганической химии. – 1987. – Т. 32, № 8. – С. 1821–1828.
5. Цинцадзе М. Г. Координационные соединения цинка и кадмия с 2,6-диэтил-2,4,6,8-тетраазабицикло[3,3,0]октандионом-3,7 / М. Г. Цинцадзе, А. Ю. Цивадзе, О. В. Лебедев, Т. М. Маркова // Неорганической химии. – 1987. – Т. 32, № 3. – С. 700–705.
6. Rybakov V. A. Crystal structure and vibration spectra of dichloro(2,6-diethyl-2,4,6,8-tetranitrobicyclo[3.3.0]octane-3,7-dione) monoaquazinc / V. A. Rybakov, L. A. Aslanov, M. G. Tsintsadze, A. Yu. Tsivadze // Structural Chemistry. – 1989. – Vol. 30, № 1. – P. 151–154.
7. Akyev D. Geometrical aspects of complex formation by bicyclic bisureas / D. Akyev, T. S. Pivina, O. V. Lebedev // Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science. – 1990. – Vol. 39, № 9. – P. 1817–1822.
8. Миначева Л. Х. Кристаллическая структура и колебательные спектры дибромида бис-μ(2,6-диэтил-2,4,6,8-тетраазабицикло[3,3,0]октандион-3,7) тетраакводилития / Л. Х. Миначева, В. Г. Сахарова, И. С. Иванова, И. К. Киреева, А. Ю. Цивадзе, М. А. Порай-Кошиц // Неорганической химии. – 1988. – Т. 33, № 2. – С. 281–288.
9. Газиева Г. Г. Кристаллическая структура, ИК и ЯМР 1H спектры тетранитрато-бис[μ-(2,4,6,8-тетраэтил-2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октан-дион-3,7-О,О') диэтанолодикадмия / Г. А. Газиева, Д. Г. Голованов, П. В. Ложкин, К. А. Лысенко, А. Н. Кравченко // Неорганической химии. – 2007. – Т. 52, № 9. – С. 1539–1543.
10. Mahbub A. Biopharmaceutical studies of spirobishexahydropyrimidine / A. Mahbub, H. Fazal, L. Khalid // Indian Journal of Experimental Biology. – 1992. – Vol. 30. – P. 1181–1183.
11. Старикович Л. С. Дослідження впливу спірокарбону на фізико-хімічні й біохімічні характеристики еритроцитів щурів у нормі та за алкогольної інтоксикації / Л. С. Старикович, К. П. Дудок, Н. О. Сибірна, О. Н. Речицький, В. А. Єресько, І. Й. Влох, Н. М. Гринчишин // Медична хімія. – 2009. – Т. 11, № 1. – С. 58–62.
12. Дудок К. П. Вплив спірокарбону та похідних піролопіримідиндіонів на фізико-хімічні характеристики лігандних форм гемоглобіну in vitro / К. П. Дудок, А. М. Федорович, Т. Г. Дудок, О. Н. Речицький, В. А. Єресько, А. В. Шкаволяк, Н. О. Сибірна // Біологічні студії / Studia Biologica. – 2009. – Т. 3, № 2. – С. 23–34.
13. Старикович Л. С. Дослідження впливу спірокарбону та похідних піролопіримідиндіонів на лейкозні клітини / Л. С. Старикович, М. О. Старикович, О. Н. Речицький, В. А. Єресько, Т. Ю. Косяк, Н. О. Сибірна // Біологічні Студії / Studia Biologica. – 2009. – Т. 3, № 2. – С. 93–98.

14. Дудок К. Роль похідних піролопіримідиндіонів у регуляції фізико-хімічних характеристик гемоглобіну й активності окремих ферментів антиоксидантного захисту крові людей *in vitro* / К. Дудок, Л. Старикович, О. Речицький, А. Шкаволяк, Н. Сибірна // Вісник Львівського університету. Серія біологічна. – 2012. – Вип. 60. – С. 126–136.
15. Мусатов А. Г. Факторы оптимизации формирования продуктивности растений и качества зерна ярового ячменя и овса / А. Г. Мусатов, А. А. Семьяшкіна, Р. Ф. Дашевский // Хранение и переработка зерна. – 2007. – № 7. – С. 38–41.
16. Злобин А. И. Морфофизиологические и биохимические изменения у растений ячменя при обработке регуляторами роста: автореф. дис. на получение науч. степени канд. биол. наук: спец. 03.00.23 „Биотехнология“ / А. И. Злобин. – Москва, 1994. – 18 с.
17. Гуревич А. С. Применение стимуляторов корнеобразования для окоренения черенков декоративных древесных и кустарниковых пород / А. С. Гуревич, В. А. Титов, Э. В. Бабаева и др. // «Интродукция, акклиматизация и культивация растений»: Сб. науч. тр. Калининград: Калинингр. ун-та. – 1998. – С. 30–50.
18. Хрусталева Л. И. Экзогенные регуляторы роста и их влияние на геном растения: автореф. дис. на получение науч. степени докт. биол. наук: спец. 03.00.23 „Биотехнология“ / Л. И. Хрусталева. – Москва, 1994. – 41 с.
19. Козичар М. В. Приемы повышения шерстяной продуктивности овец асканийской тонкорунной породы: автореф. дис. на получение науч. степени канд. с.-х. наук: спец. 06.02.04 „Технологія виробництва продуктів тваринництва“ / М. В. Козичар. – Херсон, 1998. – 16 с.
20. Синтез і дослідження біологічної активності спірокарбону та його комплексних сполук : матеріали VII Всеук. студ. наук. конф. [„Сучасні проблеми природничих наук“], (Ніжин, 21–22 березня 2012 р.) / М–во освіти і науки, молоді та спорту України, Ніжин. держ. ун–т ім. М. Гоголя. – Н.: Ніжин. держ. ун–т ім. М. Гоголя, 2012. – 112 с.
21. Федоренко А. М. Синтез и исследование комплексных соединений лития, цинка и ниобия с 6,6,6',6'-тетраметил-4,4'-спиробис(гексагидропиридиноном-2,2') / Александр Михайлович Федоренко, Александра Игнатьевна Царева, Михаил Васильевич Повстяной, Н. В. Середюк / Укр. хим. журн. – 1992. – Т. 58, № 7. – С. 519–522.
22. Нетребба Е. Е., Федоренко А. М., Павлов А. А. Синтез и исследование молекулярно-кристаллической структуры 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-диона (спирокарбона – Sk) // Наук. вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія). – 2011. – № 1(25). – С. 107–115.
23. Sheldrick G. M. Foundations of Crystallography // Acta Cryst., Sect. A. – 2008. – Vol. 64. – P. 112–122.
24. Rodriguez-Carvajal J., Roisnel T. FullProf.98 and WinPLOTR: New Windows 95/NT Applications for Diffraction. Commission for Powder Diffraction, International Union of Crystallography, Newsletter No.20 (May–August) Summer 1998.
25. Баличева Т. Г., Лобанева О. А. Электронные и колебательные спектры неорганических и координационных соединений. – Л.: Ленингр. ун–т, 1983. – 70 с.
26. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1966. – 224 с.
27. Харитонов Ю. Я. Аналитическая химия. Аналитика. Кн. 1. – М.: Высшая шк., 2003. – 557 с.
28. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991. – 284 с.
29. Григорьев А. И. Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений. – Л.: ЛГУ, 1977. – С. 84.
30. Зефиоров Ю. В., Зоркий П. М. Ван-дер-ваальсовы радиусы и их применение в химии // Успехи химии. – 1989. – Т. 58, №5. – С. 713–716.

Нетреба Є.Є. Синтез та дослідження молекулярної та кристалічної структури біядерного комплексу нітрату гольмію(III) з 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспіро[5.5]ундекан-2,8-діоном / Є.Є. Нетреба // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2013. – Т. 26 (65), № 2. – С. 239-247.

Вперше синтезовано біядерний комплекс гольмію (III) $[\text{Ho}(\text{NO}_3)_3(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]$ (I) і визначена його структура. Кристали (I) моноклінні: пр. гр. $P2_1/c$, $a=6,4284(3)$, $b=23,2266(10)$, $c=13,7641(4)\text{\AA}$, $\beta=98,363(4)^\circ$, $V=2033,25(14)\text{\AA}^3$, $d_{\text{роз}}=1,99\text{ г/см}^3$, $Z=2$. Атом гольмію координований двома атомами кисню O (1) і O (2) двох молекул ліганду, пов'язаних між собою операцією симетрії $[1-x, -y, 1-z]$, трьома бідентантними нітрат-аніонами і молекулою води. Координаційне число металу дорівнює 9, координаційні поліедри - викривлена трешапкова тригональна призма. Відстань Ho ... Ho в комплексі становить $9,34\text{\AA}$.

Ключові слова. гольмій(III), спірокарбон, біядерний комплекс, структура, PCA.

Netreba Y. Synthesis and investigation of molecular and crystal structure of coordination compounds of holmium(III) nitrate with 4,4,10,10-tetramethyl-1,3,7,9-tetraazospiro[5.5]undecan-2,8-dion / Y. Netreba // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2013. – Vol. 26 (65), No. 2. – P. 239-247.

Structure of first synthesized binuclear complex $[\text{Ho}(\text{NO}_3)_3(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]$, its structure was determined by means of X-Ray diffraction study. Crystals are monoclinic: sp. gr. $P2_1/c$ $a=6,4284(3)$, $b=23,2266(10)$, $c=13,7641(4)\text{\AA}$, $\beta=98,363(4)^\circ$, $V=2033,25(14)\text{\AA}^3$, $d_{\text{calc}}=1,99\text{ g/cm}^3$, $Z=2$. Each of holmium atoms is coordinated by two oxygen atoms of two symmetry related organic ligand molecules, three bidentate nitrate anions and water molecules. Coordination number of holmium is 9, its coordination polyhedron is a distorted three capped trigonal prism. The Ho...Ho distance in binuclear complex is $9,34\text{\AA}$.

Keywords. holmium(III), spirocarbon, binuclear complex, XRD.

Поступила в редакцію 22.05.2013 г.