

УДК 548.736+546.64+54.057

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

Нетреба Е.Е., Федоренко А.М.

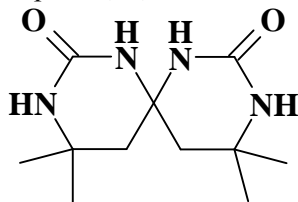
*Таврический национальный университет имени В.И. Вернадского, Симферополь, Украина
E-mail: evgtnu@gmail.com*

Впервые синтезирован centrosymmetric биядерный комплекс лантана $[\text{La}(\text{NO}_3)_3(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]_2$ (I) определена его структура. Кристаллы (I) моноклинные: пр. гр. $P2_1/n$, $a = 14,2401(2)$, $b = 7,38458(11)$, $c = 21,0218(4)$ Å, $\beta = 101,9570(15)^\circ$, $V = 2162,64(6)$ Å³, $\rho_{\text{выч}} = 1,89$ г/см³, $Z = 2$. Атом лантана координирован двумя атомами кислорода двух молекул лигандов связанных операцией симметрии $[1-x, -y, 1-z]$, тремя бидентатными нитрат-анионами и двумя молекулами воды. Координационное число лантана равно 10, координационный полиэдр представляет собой неправильный десятиугольник. Расстояние La...La в комплексе составляет 9,54 Å.
Ключевые слова: лантан(III), спирокарбон, биядерный комплекс, структура, PCA.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к синтезу и исследованиям бициклических производных карбамида, объясняется их повышенной биологической активностью. Многие из них нашли широкое своё применение в медицине (транквилизаторы), животноводстве (кормовые добавки), растениеводстве (пестициды) [1, 2].

Одно из таких производных – 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетра-азоспиро[5.5]ундекан-2,8-дион или спирокарбон (Sk):



Данное вещество – как предшественник мочевины обладает рядом ценных биологических свойств: низкий уровень токсичности, $LD_{50} = 3000$ мг/кг массы белых мышей, мембранотропность [3], способность проходить и накапливаться в цитоплазме лейкозных клеток линий L1210 и СЕМ-T4 мыши и человека соответственно [4]. Также он способствует повышению количества белка и снижению крахмалистости в зерне овса [5]. В [6] доказана эффективность

применения спирокарбона как стимулятора каллюсообразования у Форзиции европейской и корнеобразования у Чубушника венечного. В работе [7] показана эффективность применения спирокарбона как стимулятора роста и развития в овцеводстве. Поэтому получение и изучения координационных соединений данного лиганда, как жесткого основания Льюиса, пояснит более полно химизм взаимодействия Sk с ионами металлов, и позволит выяснить дентатность лиганда в неводных средах.

Цель настоящей работы – получение координационного соединения нитрата лантана(III), как жесткой кислоты Льюиса, с молекулами спирокарбона и воды – $[\text{La}(\text{NO}_3)_3(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]_2$ (I) и определение его структуры.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Синтез. Для получения I использовали гексагидрат нитрата лантана(III) $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ («х.ч.»), Sk, полученный по методике [8] и ацетон («осч.»). Для этого нитрат лантана растворяли в небольшом объеме ацетона, затем вносили небольшими порциями спирокарбон и 5–10 минут перемешивали на магнитной мешалке. Полученный раствор фильтровали, укупоривали и выдерживали несколько часов до формирования кристаллов. Выделившиеся кристаллы белого цвета отфильтровывали, промывали ацетоном и сушили на воздухе. Выход по лиганду ~ 61%.

Элементный анализ проведен на элементном анализаторе EA–3000 фирмы EuroVector (Италия).

Найдено, %: C 21,98; H 4,08; N 16,30.

Для $[\text{La}(\text{NO}_3)_3(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]_2$
вычислено, % C 21,97; H 4,02; N 16,31.

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 [9]. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены по модели наездника с $U_{\text{изо}}=nU_{\text{экви}}$ 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 приведены в табл. 1. Координаты атомов и другие параметры структуры I депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 903388; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Таблица 1
Основные кристаллографические данные и характеристики эксперимента
структуры I

Параметры	Значения	Параметры	Значения
Эмпирическая формула	$C_{22}H_{48}N_{14}O_{26}La_2$	$F(000)$	1200
M	1202,56	Размер кристалла, мм	0,10x0,16x0,24
Температура съемки, К	293(2)	Область углов θ , град	2,92–32,52
Излучение (λ , Å)	MoK α (0,71073)	$2\theta_{max}$, град.	65.04
Сингония	Моноклинная	Интервалы индексов отражений	$-21 \leq h \leq 21$
Пр. гр.	P2 ₁ /n		$-11 \leq k \leq 10$
Параметры ячейки:			$-30 \leq l \leq 31$
a , Å	14,2401(2)	Число измеренных рефлексов	45768
b , Å	7,38458(11)	Число независимых рефлексов	7374 (Rint = 0,0391)
c , Å	21,0218(4)	Число рефлексов с $I > 2\sigma(I)$	5967
β , град	101,9570(15)	Число уточняемых переменных	293
V , Å ³	2162,64(6)	R-фактор ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0,0254, wR2 = 0,0455
Z	2	R-фактор по всем отражениям	R1 = 0,0394, wR2 = 0,0496
ρ (выч.), г/см ³	1,847	GOOF по F^2	1,023
μ (MoK α), мм ⁻¹	2,053	$\Delta\rho_{max}$ и $\Delta\rho_{min}$, eÅ ⁻³	0,429 и -0,421

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На ИК-спектрах соединения I и молекул Sk наблюдаются следующие полосы (рис. 1 и 2, табл. 2):

По [11] свободный нитрат-анион как плоский ион, относящийся к точечной группе D_{3h} , имеет четыре различных основные колебательные частоты: частоту симметричных валентных колебаний $\nu_s(NO)$ с 1050 и до 1060 см⁻¹, частоту несимметричных дважды вырожденных валентных колебаний $\nu_e(NO)$ с 1350 и до 1400 см⁻¹ и две частоты деформационных колебаний $\delta(NO_3^-)$ с 810 и до 840 и с 710 и до 730 см⁻¹. В ИК-спектре обычно активны только три частоты: $\nu_e(NO)$ и две $\delta(NO_3^-)$ [12]. При координации нитрат-иона его симметрия может снижаться до C_s и C_{2v} , в результате в ИК-спектре появляется 6 интенсивных линий [14]: полностью симметричное колебание в областях 970–1040 см⁻¹; валентное антисимметричное колебание расщепляющееся на две интенсивные линии в области 1550–1410 см⁻¹ и 1290–1250 см⁻¹; неплоское колебание в области 830–800

cm^{-1} ; плоское деформационное колебание, проявляющееся в виде двух полос при $780\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ и около 680 cm^{-1} .

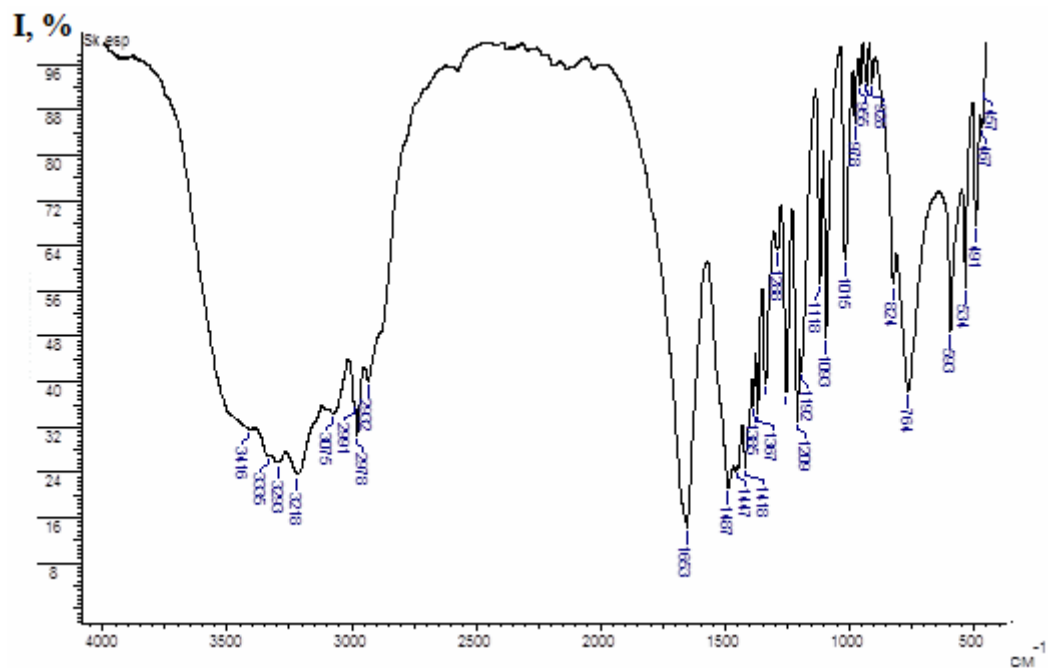


Рис. 1. ИК-спектр лиганда Sk (в таблетке KBr).

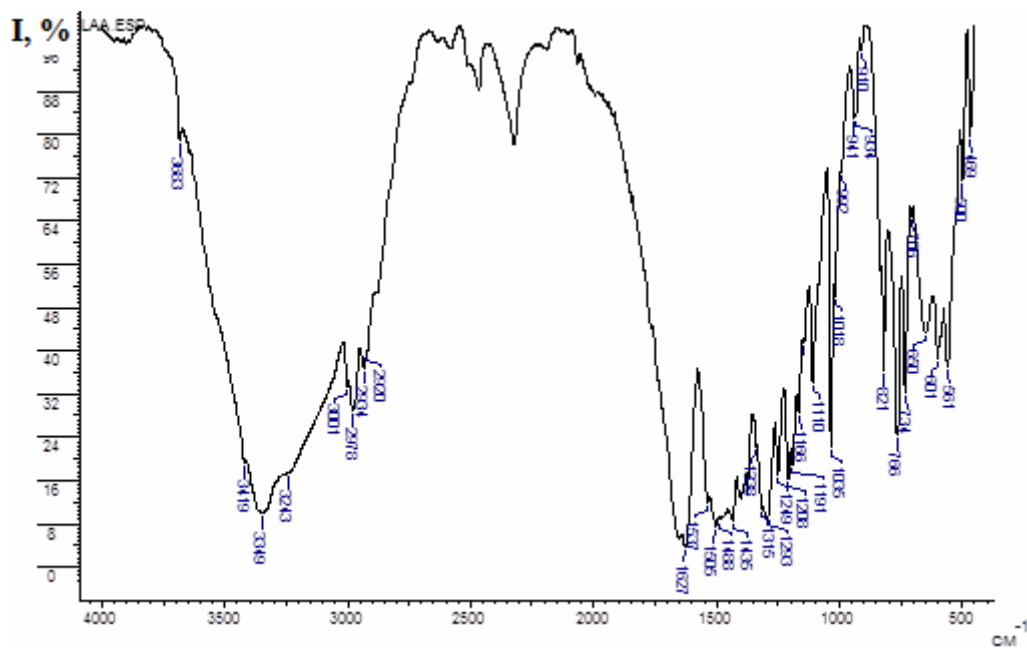


Рис. 2. ИК-спектр координационного соединения I (в таблетке KBr).

Таблица 2
Результаты анализа ИК-спектров лиганда Sk и полученного соединения I

Отнесение поглощения, см ⁻¹	Sk	Отнесение поглощения, см ⁻¹	I
$\nu_s(\text{HOH})$	3416	$\nu_s(\text{HOH})$	3683
$\nu_{s+\text{as}}(\text{NH})$	3335, 3293, 3218	$\nu_{s+\text{as}}(\text{NH})$	3419, 3349, 3243
$\nu_s(-\text{CH}_2-)$	3075	$\nu_s(-\text{CH}_2-)$	3001
$\nu_{\text{as}}(\text{Me})$	2991	$\nu_s(\text{Me})$	2978
$\nu_s(\text{Me})$	2978	$\nu_{\text{as}}(-\text{CH}_2-)$	2934
$\nu_{\text{as}}(-\text{CH}_2-)$	2932	$\nu(\text{C}=\text{O}, \text{амид I})$	1627
$\nu(\text{C}=\text{O}, \text{амид I})$	1653	$\delta(\text{HOH})$	1537 [10]
$\delta(\text{NH})$	1487	$\nu_3(\text{E}^-, \text{NO}_3^-)$	1505 [11, 12, 14]
$\delta_s(-\text{CH}_2-)$	1447	$\delta(\text{NH})$	1488
$\nu(\text{C}-\text{N})$	1418	$\delta_s(-\text{CH}_2-)$	1435
$\delta_s(\text{CMe}_2)$	1385, 1367, 1335	$\nu_{\text{as}}(\text{N}=\text{O})$	1403 [11, 12, 14]
$\nu(\text{CO}) + \nu(\text{NH}) + \delta(\text{NH})$ (амид-III)	1288	$\delta_s(\text{CMe}_2)$	1372, 1338
$\omega(-\text{CH}_2-) + \tau(-\text{CH}_2-)$	1254	$\delta(-\text{CH}_2-)$	1315
$\delta(\text{C}_{\text{spiro}} + \text{C}_{\text{четврт.}})$	1209, 1192	$\omega(-\text{CH}_2-) + \tau(-\text{CH}_2-) + \nu_3(\text{E}^-, \text{NO}_3^-)$	1293, 1249 [11, 12, 14]
$\delta(\text{NH})$	1118	$\delta(\text{C}_{\text{spiro}} + \text{C}_{\text{четврт.}})$	1191, 1208
$\delta(\text{колец})$	1093	$\delta_s(\text{CCH})$	1145, 1166 [13]
$\delta(\text{NH})$	1015	$\delta(\text{NH})$	1110
$\gamma(\text{колец}) +$ внеплоскостные колебания $\delta(-\text{CH}-)$ колец + $\rho(\text{CH}_2)$	978, 955, 928, 908	$\nu_1(\text{A}_1^-, \text{NO}_3^-)$	1035 [11, 12, 14]
$\rho(\text{Me})$	824	$\delta(\text{NH})$	1018
$\omega(\text{NH})$	764	$\gamma(\text{колец}) +$ внеплоскостные колебания $\delta(-\text{CH}-)$ колец + $\rho(\text{CH}_2)$	910, 934, 941, 992
$\delta(\text{амид III})$	593	$\rho(\text{CH}_3) + \delta(\text{NO}_3^-)$	821
$\pi(\text{C}=\text{O}, \text{выход из плоскости цикла})$	534	$\delta(\text{NO}_3^-)$	766 [11, 12, 14]
$\delta(\text{C}-\text{N}-\text{C})$	491	$\omega(\text{NH}) + \omega(\text{La} \leftarrow \text{OH}_2)$	734 [11]
$\delta_r(\text{скелетные колебания колец})$	467, 457	$\delta(\text{NO}_3^-)$	706 [11, 12, 14]
		$\rho(\text{La} \leftarrow \text{OH}_2)$	650 [11, 12]
		$\delta(\text{амид III})$	601
		$\nu_{s+\text{as}}(\text{La} \leftarrow \text{O}=\text{C})$	561 [12]
		$\delta(\text{C}-\text{N}-\text{C})$	500
		$\delta_r(\text{скелетные колебания колец})$	469

По данным ИК-спектра I видно, что нитрат-ионы координированы во внутренней сфере (1505, 1249, 1035, 821, 766, 706 см⁻¹) по бидентатно-хелатному типу и не находится за сферой координации в некоординированном состоянии, так как нет характеристических полос.

Также при сравнении валентных колебаний $\nu(\text{C}=\text{O}, \text{амид I})$ происходит смещение на 26 см⁻¹ в дальнюю область из-за координирования, и смещение в ближнюю область $\nu_s(\text{N}-\text{H})$, $\nu_{\text{as}}(\text{N}-\text{H})$, что характерно для аминогрупп при координированном карбониле мочевиного фрагмента [15]. На спектре присутствуют полосы поглощения $\nu_s(\text{HOH})$ и $\delta(\text{HOH})$ при 3683, 1537 и 650 см⁻¹,

свидетельствующие о содержании координированной воды. И содержится набор полос координированного лиганда Sk.

Соединение **I** представляет собой centrosymmetric биядерный комплекс лантана с двумя органическими молекулами, нитрат-анионами и молекулами воды, который находится в кристалле в частном положении - $[\text{La}(\text{NO}_3)_3(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]_2$. В целом, строение комплекса аналогично исследованным ранее комплексам лантаноидов. Однако, координационное число металла, а отличие от исследованных ранее соединений, составляет 10. Ион лантана координирован двумя атомами кислорода двух молекул лиганда, связанных операцией симметрии $[1-x, -y, 1-z]$, тремя бидентантными нитрат-анионами и двумя молекулами воды. Координационный полиэдр представляет собой неправильный десятивершинник. Расстояние $\text{La}\dots\text{La}$ в комплексе составляет 9,54 Å. (рис. 3, табл. 3, 4).

Шестичленные гетероциклы органических лигандов находятся в конформации, промежуточной между софой и твист-ванной. В цикле, содержащем атом N(1), фрагмент $\text{N}-\text{C}-\text{N}-\text{C}(\text{Me}_2)$ практически плоский (торсионный угол $-3,3(3)^\circ$), а атомы C_{spiro} и $\text{C}(\text{H}_2)$ отклоняются в разные стороны относительно этой плоскости на 0,192(4) и $-0,395(4)$ Å, соответственно. В цикле, содержащем атом N(3) атомы $\text{C}(\text{Me}_2)$ и $\text{C}(\text{H}_2)$ отклоняются на $-0,289(4)$ Å и $0,385(3)$ Å, соответственно, от плоскости фрагмента $\text{C}_{\text{spiro}}-\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}$ (торсионный угол $-9,6(3)^\circ$). При такой конформации циклов возникают укороченные внутримолекулярные контакты $\text{H}(3)\dots\text{H}(3b)$ 2,26 Å и $\text{H}(6a)\dots\text{H}(9a)$ 2,23 Å (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов 2,32 Å [16]).

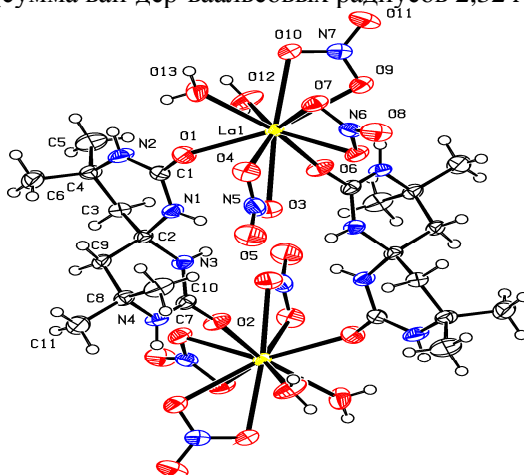


Рис. 3. Строение соединения **I** по данным рентгеноструктурного исследования.

Внутри комплекса обнаружена слабая межмолекулярная водородная связь $\text{N}(1)-\text{H}(1)\dots\text{O}(3)$ ($\text{H}\dots\text{O}$ 2,51 Å, $\text{N}-\text{H}\dots\text{O}$ 144°). Между собой комплексы связаны в слои параллельные плоскости $(0\ 0\ 1)$ за счет межмолекулярных водородных связей $\text{N}(2)-\text{H}(2)\dots\text{O}(11)^i$ [*i*: $-x, -y, 1-z$] ($\text{H}\dots\text{O}$ 2,35 Å, $\text{N}-\text{H}\dots\text{O}$ 162°); $\text{N}(4)-\text{H}(4)\dots\text{O}(8)^{ii}$ [*ii*: $1-x, 1-y, 1-z$] ($\text{H}\dots\text{O}$ 2,23 Å, $\text{N}-\text{H}\dots\text{O}$ 170°); $\text{O}(12)-\text{H}(12a)\dots\text{O}(10)^i$ ($\text{H}\dots\text{O}$ 1,93 Å, $\text{N}-\text{H}\dots\text{O}$ 174°); $\text{O}(12)-\text{H}(12b)\dots\text{O}(4)^{iii}$ [*iii*: $x, -1+y, z$] ($\text{H}\dots\text{O}$ 2,04 Å, $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$ 167°); $\text{O}(13)-\text{H}(13a)\dots\text{O}(7)^{iv}$ [*iv*: $-x, 1-y, 1-z$] ($\text{H}\dots\text{O}$ 1,91 Å, $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$ 172°), (рис. 4).

Таблица 3

Длины связей (Å) в структуре I*

Связь	d, Å	Связь	d, Å	Связь	d, Å
La(1)–O(1)	2,4570(14)	O(2)–C(7)	1,254(2)	N(2)–C(4)	1,465(2)
La(1)–O(2) ⁱ	2,3878(12)	O(3)–N(5)	1,252(2)	N(3)–C(2)	1,463(2)
La(1)–O(3)	2,7182(15)	O(4)–N(5)	1,273(2)	N(3)–C(7)	1,352(2)
La(1)–O(4)	2,6657(15)	O(5)–N(5)	1,223(2)	N(4)–C(7)	1,318(2)
La(1)–O(6)	2,6452(14)	O(6)–N(6)	1,257(2)	N(4)–C(8)	1,466(2)
La(1)–O(7)	2,6291(13)	O(7)–N(6)	1,272(2)	C(2)–C(3)	1,527(2)
La(1)–O(9)	2,6842(16)	O(8)–N(6)	1,220(2)	C(2)–C(9)	1,529(2)
La(1)–O(10)	2,6666(14)	O(9)–N(7)	1,250(2)	C(3)–C(4)	1,532(2)
La(1)–O(12)	2,5391(14)	O(10)–N(7)	1,265(2)	C(4)–C(5)	1,521(3)
La(1)–O(13)	2,5450(14)	O(11)–N(7)	1,222(2)	C(4)–C(6)	1,519(3)
La(1)–N(6)	3,0652(16)	N(1)–C(1)	1,339(2)	C(8)–C(9)	1,529(2)
O(1)–C(1)	1,255(2)	N(1)–C(2)	1,466(2)	C(8)–C(10)	1,528(3)
O(2)–La(1) ⁱ	2,3878(12)	N(2)–C(1)	1,330(2)	C(8)–C(11)	1,525(3)

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

Таблица 4

Валентные углы (град.) в структуре I**

Угол	ω, град	Угол	ω, град	Угол	ω, град	Угол	ω, град
O(1)La(1)O(3)	69,63(5)	O(6)La(1)O(10)	101,33(5)	O(13)La(1)N(6)	98,85(5)	N(2)C(1)N(1)	119,38(17)
O(1)La(1)O(4)	75,69(5)	O(6)La(1)N(6)	24,02(4)	C(1)O(1)La(1)	139,56(14)	N(1)C(2)C(3)	106,92(14)
O(1)La(1)O(6)	136,32(5)	O(7)La(1)O(3)	101,87(5)	C(7)O(2)La(1) ⁱ	169,81(14)	N(1)C(2)C(9)	112,25(15)
O(1)La(1)O(7)	130,63(5)	O(7)La(1)O(4)	65,90(5)	N(5)O(3)La(1)	97,05(12)	N(3)C(2)N(1)	107,88(14)
O(1)La(1)O(9)	153,17(6)	O(7)La(1)O(6)	48,20(4)	N(5)O(4)La(1)	99,01(11)	N(3)C(2)C(3)	107,71(14)
O(1)La(1)O(10)	117,73(5)	O(7)La(1)O(9)	69,14(5)	N(6)O(6)La(1)	97,06(10)	N(3)C(2)C(9)	108,12(14)
O(1)La(1)O(12)	72,55(6)	O(7)La(1)O(10)	67,07(5)	N(6)O(7)La(1)	97,42(10)	C(3)C(2)C(9)	113,73(15)
O(1)La(1)O(13)	64,53(5)	O(7)La(1)N(6)	24,31(4)	N(7)O(9)La(1)	97,95(12)	C(2)C(3)C(4)	116,90(15)
O(1)La(1)N(6)	137,06(5)	O(9)La(1)O(3)	129,63(5)	N(7)O(10)La(1)	98,37(11)	N(2)C(4)C(3)	108,12(15)
O(2) ⁱ La(1)O(1)	95,60(5)	O(9)La(1)N(6)	69,03(5)	C(1)N(1)C(2)	125,00(16)	N(2)C(4)C(5)	107,82(18)
O(2) ⁱ La(1)O(3)	68,24(5)	O(10)La(1)O(3)	168,92(5)	C(1)N(2)C(4)	126,94(16)	N(2)C(4)C(6)	109,64(18)
O(2) ⁱ La(1)O(4)	113,96(5)	O(10)La(1)O(9)	47,13(4)	C(7)N(3)C(2)	126,55(15)	C(5)C(4)C(3)	108,79(18)
O(2) ⁱ La(1)O(6)	82,17(5)	O(10)La(1)N(6)	85,29(5)	C(7)N(4)C(8)	124,11(15)	C(6)C(4)C(3)	113,42(16)
O(2) ⁱ La(1)O(7)	127,38(5)	O(12)La(1)O(3)	122,41(5)	O(3)N(5)O(4)	116,68(17)	C(6)C(4)C(5)	108,90(18)
O(2) ⁱ La(1)O(9)	78,87(5)	O(12)La(1)O(4)	147,90(5)	O(5)N(5)O(3)	122,7(2)	O(2)C(7)N(3)	119,43(17)
O(2) ⁱ La(1)O(10)	117,21(5)	O(12)La(1)O(6)	144,93(5)	O(5)N(5)O(4)	120,6(2)	O(2)C(7)N(4)	121,63(17)
O(2) ⁱ La(1)O(12)	74,15(5)	O(12)La(1)O(7)	135,70(5)	O(6)N(6)La(1)	58,92(9)	N(4)C(7)N(3)	118,93(15)
O(2) ⁱ La(1)O(13)	155,68(6)	O(12)La(1)O(9)	80,71(6)	O(6)N(6)O(7)	116,73(15)	N(4)C(8)C(9)	106,39(14)
O(2) ⁱ La(1)N(6)	105,41(5)	O(12)La(1)O(10)	68,63(5)	O(7)N(6)La(1)	58,27(9)	N(4)C(8)C(10)	109,54(15)
O(3)La(1)N(6)	83,88(4)	O(12)La(1)O(13)	85,98(6)	O(8)N(6)La(1)	173,04(14)	N(4)C(8)C(11)	107,91(16)
O(4)La(1)O(3)	47,05(5)	O(12)La(1)N(6)	148,97(5)	O(8)N(6)O(6)	121,92(17)	C(10)C(8)C(9)	113,46(16)
O(4)La(1)O(9)	130,67(5)	O(13)La(1)O(3)	113,48(6)	O(8)N(6)O(7)	121,35(17)	C(11)C(8)C(9)	109,61(16)
O(4)La(1)O(10)	124,60(5)	O(13)La(1)O(4)	76,21(6)	O(9)N(7)O(10)	116,54(17)	C(11)C(8)C(10)	109,74(17)
O(4)La(1)N(6)	61,64(5)	O(13)La(1)O(6)	121,71(5)	O(11)N(7)O(9)	121,9(2)	C(8)C(9)C(2)	114,93(15)
O(6)La(1)O(3)	69,16(5)	O(13)La(1)O(7)	76,78(5)	O(11)N(7)O(10)	121,56(18)		
O(6)La(1)O(4)	65,94(5)	O(13)La(1)O(9)	112,12(5)	O(1)C(1)N(1)	119,95(18)		
O(6)La(1)O(9)	69,46(5)	O(13)La(1)O(10)	65,99(5)	O(1)C(1)N(2)	120,66(17)		

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

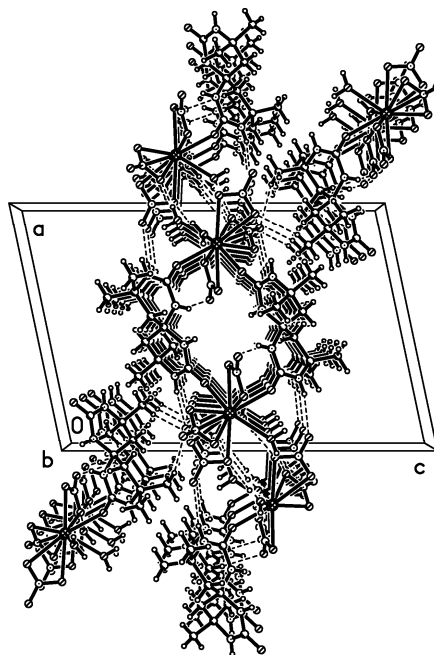


Рис. 4. Общий вид структуры вдоль направления [001].

ВЫВОДЫ

1. Впервые синтезирован центросимметричный биядерный комплекс нитрата лантана (III) с 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-дионом или спирокарбоном (Sk) с координационным числом 10.
2. Методом прямого рентгеноструктурного анализа определена его структура.
3. 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. Alam M. Biopharmaceutical studies of spirobisexahydropyrimidine / M. Alam, M. Ahmad, A. Rasheed, A. Ahmad // *Indian Journal of Experimental Biology*. – 1992. – Vol. 30. – P. 1181–1183.
2. Зимакова И.Е. Экспериментальное обоснование возможности применения в медицине нового биологически активного класса химических веществ – производных бициклических бисмочевин: Автореф. дис....д-ра фарм. наук. / Казан, гос. мед. ин-т. – 1978. – 46 с
3. Старикович Л.С. Дослідження впливу спірокарбону та похідних піролопіримідиндіонів на лейкозні клітини / Л.С. Старикович, М.А. Старикович, А.Н. Речицкий [и др.] // *Біологічні студії / studia biologica*. – 2009. – Т. 3, № 2. – С. 93–98.
4. Старикович Л.С. Исследование влияния спирокарбона на физико-химические и биохимические характеристики эритроцитов крыс в норме и при алкогольной интоксикации / Л.С. Старикович, Е.П. Дудок, Н.А. Сибирная [и др.] // *Медична хімія*. – 2009. – Т. 11, № 1. – С. 57–62.
5. Мусатов А.Г. Факторы оптимизации формирования продуктивности растений и качества зерна ярового ячменя и овса / А.Г. Мусатов, А.А. Семяшкина, Р.Ф. Дашевский // *Хранение и переработка зерна*. – 2007. – № 7. – С. 38–41.

6. Гуревич А.С. Применение стимуляторов корнеобразования для окоренения черенков декоративных древесных и кустарниковых пород / А.С. Гуревич, В.А. Титов, Э.В. Бабаева [и др.] // «Интродукция, акклиматизация и культивация растений»: Сб. науч. тр. Калининград: Изд-во Калинингр. ун-та, 1998. – С. 30–50.
7. Козичар М.В. Приемы повышения шерстяной продуктивности овец асканийской тонкорунной породы: Дис... канд. с.-х. наук: спец. 06.02.04 / М.В. Козичар. – Херсон, 1998. – 16 с.
8. Нетреба Е.Е. Синтез и исследование молекулярно-кристаллической структуры 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-диона (спирокарбона – Sk) / Е.Е. Нетреба, А.М. Федоренко, А.А. Павлов // Науч. вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія). – 2011. – № 1(25). – С. 107-115.
9. Sheldrick G.M. Foundations of Crystallography / G.M. Sheldrick // Acta Crystallographica Section A. – 2008. – Vol. 64. – P. 112–122.
10. Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений / [А. И. Григорьев]. – Москва: Изд-во МГУ, 1977. – 40 с.
11. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений / [К. Накамото]. Москва: Изд-во Мир, 1966. – 217. – 224 с.
12. Аналитическая химия. Аналитика. Кн. 1. / [Ю. Я. Харитонов]. – Москва: Изд-во Высшая школа, 2003. – 557 с.
13. Wang L. Raman and FTIR spectroscopies of fluorescein in solutions / L. Wang, A. Roitberg, C. Meuse, [at al.] // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2001. – Vol. 57, № 9. – P. 1781–1791.
14. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / [К. Накамото]. – Москва: Изд-во Мир, 1991. – 284 с.
15. Электронные и колебательные спектры неорганических и координационных соединений / [Баличева Т. Г., Лобанева О. А.]. – Ленинград: Изд-во Ленингр. Ун-та, 1983. – 70 с.
16. Зефиоров Ю.В. Ван-дер-ваальсовы радиусы и их применение в химии / Ю.В. Зефиоров, П.М. Зоркий // Успехи химии. – 1989. – Т. 58, № 5. – С. 713–716.

Нетреба Є.Є. Синтез та дослідження молекулярно-кристалічної структури координаційної сполуки нітрату лантану(III) з 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспіро[5.5]ундекан-2,8-діоном / Є.Є. Нетреба, О.М. Федоренко // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2012. – Т. 25 (64), № 4. – С. 255-263.

Вперше синтезований центросиметричний біядерний комплекс лантану $[\text{La}(\text{NO}_3)_3(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]_2$ (I) та визначена його структура. Кристали (I) моноклінні: пр. гр. $P2_1/n$, $a = 14,2401(2)$, $b = 7,38458(11)$, $c = 21,0218(4)$ Å, $\beta = 101,9570(15)^\circ$, $V = 2162,64(6)$ Å³, $\rho_{\text{роз}} = 1,89$ г/см³, $Z = 2$. Атом лантану координований двома атомами кисню двох молекул лігандів пов'язаних операцією симетрії [1-x, -y, 1-z], трьома бідентантними нітрат-аніонами і двома молекулами води. Координаційне число лантану дорівнює 10, координаційний полієдр представляє собою неправильний десятикутник. Відстань La ... La в комплексі становить 9,54 Å.

Ключові слова: лантан(III), спирокарбон, біядерний комплекс, структура, рентгеноструктурний аналіз.

Netreba Y.Y. Synthesis and investigation of molecular and crystal structure of coordination compounds of lanthanum(III) nitrate with 4,4,10,10-tetramethyl-1,3,7,9-tetraazospiro[5.5]undecan-2,8-dion / Y.Y. Netreba, A.M. Fedorenko // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2012. – Vol. 25 (64), No. 4. – P. 255-263.

The coordination complex of spirocarbon with lanthanum (III) nitrate $[\text{La}(\text{NO}_3)_3(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]_2$ was synthesized for the first time and its structure was determined by means of X-Ray diffraction study. The complex have binuclear structure with $Z' = 1/2$. Each of lanthanum atoms anions is coordinated by two oxygen atoms of two symmetry related organic ligand molecules, three bidentate nitrate anions and two water molecules. Coordination number of lanthanum is 10 with irregular coordination geometry. The La...La distance in binuclear complex is 9,54 Å.

Keywords: lanthanum (III), spirocarbon, binuclear complex, XRD.

Поступила в редакцію 27.11.2012 г.