

УДК 548.736+546.657+54.057

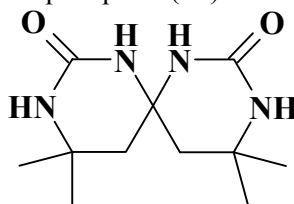
**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ КООРДИНАЦИОННОГО СОЕДИНЕНИЯ НИТРАТА НЕОДИМА(III) С 4,4,10,10-ТЕТРАМЕТИЛ-1,3,7,9-ТЕТРААЗОСПИРО[5.5]УНДЕКАН-2,8-ДИОНОМ (СПИРОКАРБОНОМ – SK)**

**Е. Е. Нетреба\***

Впервые синтезирован биядерный комплекс  $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2)_2](\text{NO}_3)_2$  (I) и определена его структура. Кристаллы моноклинные: пр. гр.  $P2_1/n$ ,  $a = 6.52298(19)$ ,  $b = 15.6582(4)$ ,  $c = 21.7907(6)$  Å,  $\beta = 94.800(3)^\circ$ ,  $V = 2217.85(10)$  Å<sup>3</sup>,  $d_{\text{выч}} = 1.87$  г/см<sup>3</sup>,  $Z = 2$ . Ион неодима координирован двумя атомами кислорода двух молекул лиганда, связанных операцией симметрии  $[-x, -y+1, -z+1]$ , двумя бидентатными нитрат-анионами и тремя молекулами воды. Один из нитрат-анионов, не образует координационной связи с металлом. Координационное число неодима равно 9, координационный полиэдр представляет собой значительно искаженную трехшапочную тригональную призму, в основаниях которой лежат атомы O(1), O(2), O(7) и O(4), O(5), O(9). Угол между основаниями призмы составляет  $21.4^\circ$ , а между средними плоскостями боковых граней  $53-72^\circ$ . Координация нитрат-анионов на атом неодима приводит к уменьшению валентных углов O(7)N(5)O(6) и O(9)N(6)O(10) до значений  $117.7(3)^\circ$  и  $115.7(3)^\circ$ .

**Ключевые слова:** неодим(III), спирокарбон, биядерный комплекс, структура, рентгеноструктурный анализ.

Координационные соединения с лигандами класса циклических спиробисмочевин относятся к малоизученным веществам. Один из таких лигандов - 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-дион или спирокарбон (Sk):



Данный лиганд - как предшественник мочевины обладает рядом ценных биологических свойств: низкий уровень токсичности,  $\text{LD}_{50} = 3000$  мг/кг массы белых мышей [1], мембранотропность [2], способность проходить и накапливаться в цитоплазме лейкозных клеток линий L1210 и СЕМ-Т4 мыши и человека соответственно [3]. Также он способствует повышению количества белка и снижению крахмалистости в зерне овса [4]. В [5] доказана эффективность применения спирокарбона как стимулятора каллюсообразования у Форзиции европейской и корнеобразования у Чубушника вечнозеленого. В работе [6] 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 неодима(III), как жесткой кислоты Льюиса, с молекулами спирокарбона и воды -  $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2)_2](\text{NO}_3)_2$  (I) и определение его структуры.

### Экспериментальная часть

**Синтез.** Для получения I использовали гексагидрат нитрата неодима(III)  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  («х.ч.»), Sk, полученный по методике [7] и ацетон («осч.»). Для этого нитрат неодима растворяли в небольшом объеме ацетона, затем вносили небольшими порциями спирокарбон и 5-10

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

минут перемешивали на магнитной мешалке. Полученный раствор фильтровали, и выдерживали несколько часов до испарения 1/3 растворителя и формирования кристаллов. Выделившиеся кристаллы бледно-фиолетового цвета отфильтровывали, промывали ацетоном и сушили на воздухе. Выход по лиганду ~ 86%.

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

Найдено, %: С 21.15; Н 4.20; N 15.70.  
Для  $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2)]_2(\text{NO}_3)_2$   
вычислено, % С 20.88; Н 4.78; N 15.68.

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

**РСА.** Экспериментальный материал для кристаллов **I** получен на автоматическом четырехкрупном дифрактометре «Xcalibur 3». Структура расшифрована прямым методом по комплексу программ SHELX-97 [8]. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены по модели наездника с  $U_{\text{изо}} = nU_{\text{экр}}$  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 (CCDC № 876569).

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

Параметры	Значения	Параметры	Значения
Эмпирическая формула	$\text{C}_{22}\text{H}_{52}\text{N}_{14}\text{O}_{28}\text{Nd}_2$	$F(000)$	1252
<b>M</b>	1249.26	Размер кристалла, мм	0.6x0.16x0.1
Температура съемки, К	293(2)	Область углов $\theta$ , град	3.10-31.64
Излучение ( $\lambda$ , Å)	MoK $\alpha$ (0.71073)	$2\theta_{\text{max}}$ , град.	63.28
Сингония	Моноклинная	Интервалы индексов отражений	$-9 \leq h \leq 9$
Пр. гр.	$P2_1/n$		$-22 \leq k \leq 22$
Параметры ячейки:			$-31 \leq l \leq 31$
$a$ , Å	6.52298(19)	Число измеренных рефлексов	44995
$b$ , Å	15.6582(4)	Число независимых рефлексов	7187
$c$ , Å	21.7907(6)	Число рефлексов с $I > 2\sigma(I)$	( $R_{\text{int}} = 0.0531$ )
$\beta$ , град	94.800(3)	Число уточняемых переменных	302
$V$ , Å <sup>3</sup>	2217.85(10)	R-фактор ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R_1 = 0.0374$ , $wR_2 = 0.0864$
$Z$	2	R-фактор по всем отражениям	$R_1 = 0.0474$ , $wR_2 = 0.0913$
$\rho$ (выч.), г/см <sup>3</sup>	1.871	GOOF по $F^2$	1.009
$\mu$ (MoK $\alpha$ ), мм <sup>-1</sup>	2.423	$\Delta\rho_{\text{max}}$ и $\Delta\rho_{\text{min}}$ , eÅ <sup>-3</sup>	1.673 и -0.774

### Результаты и их обсуждение

В 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  $\nu_s(\text{NO}) \approx 1050\text{-}1060 \text{ cm}^{-1}$ , частоту несимметричных дважды вырожденных валентных колебаний  $\nu_e(\text{NO}) \approx 1350\text{-}1400 \text{ cm}^{-1}$  и две частоты деформационных колебаний  $\delta(\text{NO}_3^-) \approx 810\text{-}840$  и  $\sim 710\text{-}730 \text{ cm}^{-1}$ . В ИК-спектре обычно активны только три частоты:  $\nu_e(\text{NO})$  и две  $\delta(\text{NO}_3^-)$  [13]. При координации нитрат-иона его симметрия может снижаться до  $C_s$  и  $C_{2v}$ , в результате в ИК-

спектре появляется 6 интенсивных линий [14]: полносимметричное колебание в областях 970-

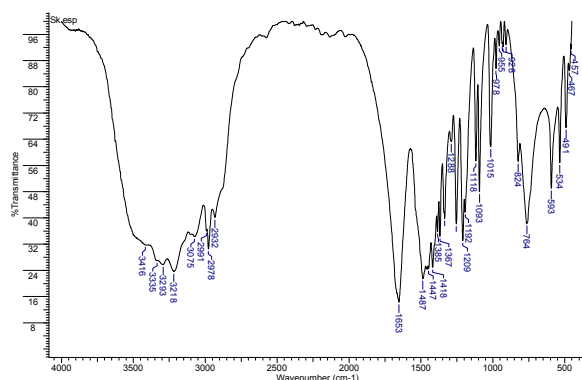


Рис. 1. ИК-спектр лиганда Sk (в таблетке KBr).

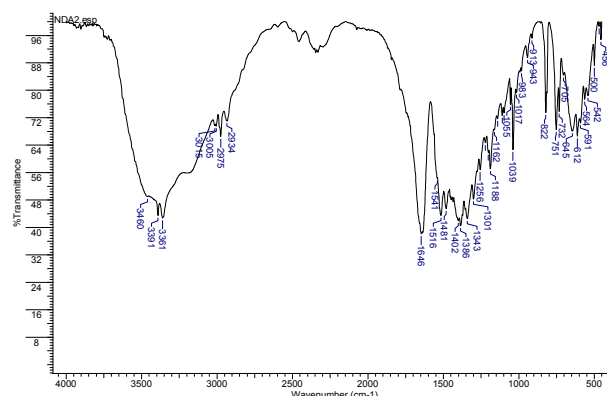


Рис. 2. ИК-спектр координационного соединения I (в таблетке KBr).

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

Отнесение поглощения, $\text{cm}^{-1}$	Sk	Отнесение поглощения, $\text{cm}^{-1}$	I
$\nu_s(\text{HOH})$	3416	$\nu_s(\text{HOH})$	3460
$\nu_{s+as}(\text{NH})$	3335, 3293,	$\nu_{s+as}(\text{NH})$	3361, 3391
$\nu_s(-\text{CH}_2-)$	3218	$\nu_s(-\text{CH}_2-)$	3005, 3015
$\nu_{as}(\text{Me})$	3075	$\nu_s(\text{Me})$	2975
$\nu_s(\text{Me})$	2991	$\nu_{as}(-\text{CH}_2-)$	2934
$\nu_{as}(-\text{CH}_2-)$	2978	$\nu(\text{C=O, амид I})$	1646
$\nu(\text{C=O, амид I})$	2932	$\delta(\text{HOH})$	1541 [9]
$\delta(\text{NH})$	1653	$\nu_3(\text{E}^-, \text{NO}_3^-)$	1516 [10, 11, 13]
$\delta_s(-\text{CH}_2-)$	1487	$\delta(\text{NH})$	1481
$\nu(\text{C-N})$	1447	$\nu_{as}(\text{N=O})$	1386 [10, 11, 13]
$\delta_s(\text{CMe}_2)$	1418	$\delta_s(\text{CMe}_2)$	1343
$\nu(\text{CO}) + \nu(\text{NH}) + \delta(\text{NH})$ (амид-III)	1385, 1367,	$\delta(-\text{CH}_2-)$	1301
$\omega(-\text{CH}_2-) + \tau(-\text{CH}_2-)$	1335	$\omega(-\text{CH}_2-) + \tau(-\text{CH}_2-) + \nu_3(\text{E}^-, \text{NO}_3^-)$	1256 [10, 11, 13]
$\delta(\text{C}_{\text{sp}^3\text{O}} + \text{C}_{\text{четврт.}})$	1288	$\delta(\text{C}_{\text{sp}^3\text{O}} + \text{C}_{\text{четврт.}})$	1188, 1203,
$\delta(\text{NH})$	1254	$\delta_s(\text{CCH})$	1222
$\delta(\text{NH})$	1209, 1192	$\delta(\text{NH})$	1141, 1162 [12]
$\gamma(\text{колец}) +$	1118	$\delta(\text{колец})$	1110
внеплоскостные колебания $\delta(-\text{CH}-)$ колец + $\rho(\text{CH}_2)$	1093	$\nu_s(\text{NO})$	1098
$\rho(\text{Me})$	1015	$\nu_1(\text{A}_1^-, \text{NO}_3^-)$	1055
$\omega(\text{NH})$	978,	$\delta(\text{NH})$	1039 [10, 11, 13]
$\delta(\text{амид III})$	955, 928,	$\gamma(\text{колец}) +$	1017
$\pi(\text{C=O, выход из плоскости цикла})$	908	внеплоскостные колебания $\delta(-\text{CH}-)$ колец + $\rho(\text{CH}_2)$	913, 943, 983
$\delta(\text{C-N-C})$	824	$\rho(\text{CH}_3) + \delta(\text{NO}_3^-)$	822
$\delta_\gamma(\text{скелетные колебания колец})$	764	$\omega(\text{NH}) + \omega(\text{Nd} \leftarrow \text{OH}_2)$	732, 751 [10]
	593	$\delta(\text{NO}_3^-)$	705 [10, 11, 13]
	534	$\rho(\text{Nd} \leftarrow \text{OH}_2)$	645 [10, 11]
	491	$\delta(\text{амид III})$	591, 612
	467, 457	$\nu_{s+as}(\text{Nd} \leftarrow \text{O=C})$	542, 564 [13]
		$\delta(\text{C-N-C})$	500
		$\delta_\gamma(\text{скелетные колебания колец})$	456, 468

1040  $\text{см}^{-1}$ ; валентное антисимметричное колебание расщепляющееся на две интенсивные линии в области 1550-1410  $\text{см}^{-1}$  и 1290-1250  $\text{см}^{-1}$ ; неплоское колебание в области 830-800  $\text{см}^{-1}$ ; плоское деформационное колебание, проявляющееся в виде двух полос при 780-700  $\text{см}^{-1}$  и около 680  $\text{см}^{-1}$ . По данным ИК-спектра I видно, что часть нитрат-ионов координирована во внутренней сфере и часть ионов находится за сферой координации.

Также при сравнении валентных колебаний  $\nu(\text{C}=\text{O}$ , амид I) происходит смещение на 7  $\text{см}^{-1}$  в дальнюю область из-за координирования, и смещение в ближнюю область  $\nu_s(\text{N}-\text{H})$ ,  $\nu_{as}(\text{N}-\text{H})$ , что характерно для аминогрупп при координированном карбониле мочевиного остатка [9]. На спектре есть полосы поглощения  $\nu_s(\text{HOH})$  и  $\delta(\text{HOH})$ , содержащейся координированной воды, и набор полос связанного лиганда.

Соединение I представляет собой биядерный комплекс состава  $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2)]_2(\text{NO}_3)_2$ . В кристалле комплексы находятся в частном положении на центре инверсии. Ион неодима координирован двумя атомами кислорода двух молекул спирокарбона, связанных операцией симметрии  $[-x, -y+1, -z+1]$ , двумя бидентатными нитрат-анионами и тремя молекулами воды. Один из нитрат-анионов не образует координационной связи с металлом. Расстояние Nd...Nd в комплексе составляет 9.19 Å (рис. 3, табл. 3, 4). Координационное число неодима равно 9, координационный полиэдр представляет собой значительно искаженную трехшапочную тригональную призму в основаниях которой лежат атомы O(1), O(2), O(7) и O(4), O(5), O(9). Угол между основаниями призмы составляет 21.4°, а между средними плоскостями боковых граней 53-72°. Координация на атоме неодима приводит к уменьшению валентных углов O(7)N(5)O(6) и O(9)N(6)O(10) до 115.7(3)° и 117.7(3)° в координированных нитрат-анионах.

Два шестичленных цикла органического лиганда имеют отличающуюся конформацию. Цикл содержащий атом N(1) находится в конформации полукресло с планарным фрагментом N-C(=O)-N-C(Me)<sub>2</sub>, атомы C(2) и C(3) отклоняются от этой плоскости на -0.221(6) Å и 0.361(6) Å. Цикл содержащий атом N(3) находится в конформации софа с отклонением атома C(8) средней плоскости от остальных атомов цикла на -0.589(5) Å. Угол между средними плоскостями циклов составляет 86.61(9)°. В такой конформации цикла наблюдаются укороченные внутримолекулярные контакты Н...Н с участием атомов водорода аксиальных метильных групп Н(4)...Н(5e) 2.19 и Н(13c)...Н(10a) 2.07 Å (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов 2.32 Å [15]). В молекуле обнаружено укорочение связей N(1)-C(1) и N(3)-C(7) до 1.320(4) и 1.321(4) Å, соответственно, по сравнению со средним значением 1.35 Å [16], что свидетельствует о сильном сопряжении соответствующих карбонильных групп с этими атомами азота.

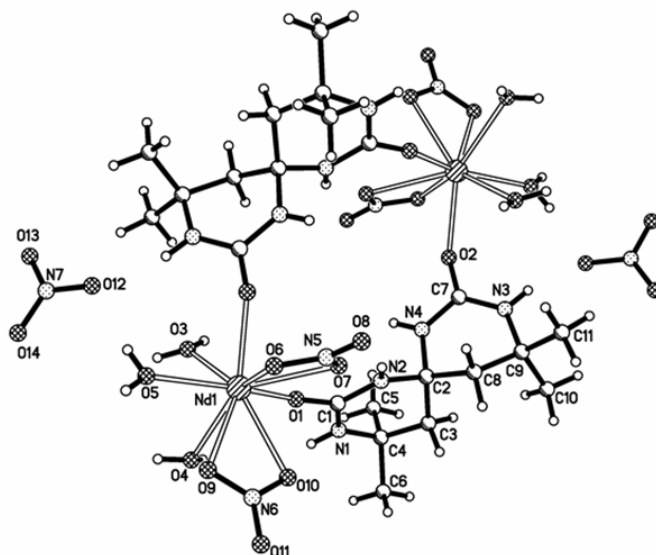


Рис. 3. Строение соединения I по данным рентгеноструктурного исследования.

Внутри комплекса образована межмолекулярная водородная связь (BC) N(2)-H(2)...O(7) (Н...О 2.33 Å, N-Н...О 145°).

Между собой комплексы и некоординированные нитрат анионы связаны в слои параллельные плоскости (1 1 0) за счет множественных межмолекулярных ВС N(1)-H(1)...O(11)<sup>i</sup> [i: -1+x, y, z] (H...O 2.33 Å, N-H...O 163°); N(3)-H(3)...O(12)<sup>ii</sup> [ii: -x, 1-y, 1-z] (H...O 2.13 Å, N-H...O 163°); N(4)-H(4)...O(8)<sup>i</sup> (H...O 2.41 Å, N-H...O 138°); O(3)-H(3a)...O(6)<sup>i</sup> (H...O 1.92 Å, O-H...O 169°); O(3)-H(3b)...O(14)<sup>iii</sup> [iii: -x, 2-y, 1-z] (H...O 1.86 Å, O-H...O 167°); O(4)-H(4a)...O(13)<sup>iii</sup> (H...O 2.03 Å, O-H...O 162°); O(4)-H(4b)...O(11)<sup>i</sup> (H...O 2.11 Å, O-H...O 177°); O(5)-H(5a)...O(12) (H...O 1.88 Å, O-H...O 171°); O(5)-H(5b)...O(14)<sup>iv</sup> [iv: 1-x, 2-y, 1-z] (H...O 2.07 Å, O-H...O 157°), (рис. 4).

Таблица 3. Длины связей (Å) в структуре I

Связь	d, Å	Связь	d, Å	Связь	d, Å
Nd(1)-O(1)	2.334(2)	O(7)-N(5)	1.253(4)	N(3)-C(7)	1.321(4)
Nd(1)-O(2) <sup>i</sup>	2.374(2)	O(8)-N(5)	1.219(4)	N(3)-C(9)	1.462(4)
Nd(1)-O(3)	2.437(2)	O(9)-N(6)	1.252(4)	N(4)-C(7)	1.345(4)
Nd(1)-O(5)	2.443(2)	O(10)-N(6)	1.252(4)	N(4)-C(2)	1.471(4)
Nd(1)-O(6)	2.530(2)	O(11)-N(6)	1.238(4)	C(2)-C(3)	1.530(4)
Nd(1)-O(4)	2.545(2)	O(12)-N(7)	1.248(4)	C(2)-C(8)	1.536(5)
Nd(1)-O(10)	2.565(2)	O(13)-N(7)	1.226(4)	C(3)-C(4)	1.524(5)
Nd(1)-O(9)	2.627(3)	O(14)-N(7)	1.256(4)	C(4)-C(6)	1.525(5)
Nd(1)-O(7)	2.637(3)	N(1)-C(1)	1.320(4)	C(4)-C(5)	1.527(5)
O(1)-C(1)	1.261(4)	N(1)-C(4)	1.471(4)	C(8)-C(9)	1.528(5)
O(2)-C(7)	1.263(4)	N(2)-C(1)	1.350(4)	C(9)-C(10)	1.524(5)
O(6)-N(5)	1.276(4)	N(2)-C(2)	1.456(4)	C(9)-C(11)	1.526(5)

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

Таблица 4. Валентные углы (град.) в структуре I

Угол	ω, град	Угол	ω, град	Угол	ω, град	Угол	ω, град
O(1)-Nd(1)-O(2) <sup>i</sup>	97.71(10)	O(1)-Nd(1)-O(9)	123.86(9)	C(1)-N(1)-C(4)	127.3(3)	C(3)-C(2)-C(8)	111.7(3)
O(1)-Nd(1)-O(3)	80.29(9)	O(2) <sup>i</sup> -Nd(1)-O(9)	134.51(9)	C(1)-N(2)-C(2)	123.7(3)	C(4)-C(3)-C(2)	116.6(3)
O(2) <sup>i</sup> -Nd(1)-O(3)	72.52(8)	O(3)-Nd(1)-O(9)	127.36(9)	C(7)-N(3)-C(9)	127.0(3)	N(1)-C(4)-C(3)	108.0(3)
O(1)-Nd(1)-O(5)	153.32(9)	O(5)-Nd(1)-O(9)	65.75(8)	C(7)-N(4)-C(2)	125.1(3)	N(1)-C(4)-C(6)	108.1(3)
O(2) <sup>i</sup> -Nd(1)-O(5)	85.78(9)	O(6)-Nd(1)-O(9)	70.28(8)	O(8)-N(5)-O(7)	123.0(3)	C(3)-C(4)-C(6)	108.9(3)
O(3)-Nd(1)-O(5)	75.56(8)	O(4)-Nd(1)-O(9)	70.69(8)	O(8)-N(5)-O(6)	121.3(3)	N(1)-C(4)-C(5)	109.9(3)
O(1)-Nd(1)-O(6)	121.79(8)	O(10)-Nd(1)-O(9)	48.76(8)	O(7)-N(5)-O(6)	115.7(3)	C(3)-C(4)-C(5)	112.6(3)
O(2) <sup>i</sup> -Nd(1)-O(6)	72.44(8)	O(1)-Nd(1)-O(7)	73.15(8)	O(11)-N(6)-O(9)	121.4(3)	C(6)-C(4)-C(5)	109.3(3)
O(3)-Nd(1)-O(6)	140.65(9)	O(2) <sup>i</sup> -Nd(1)-O(7)	72.17(9)	O(11)-N(6)-O(10)	120.9(3)	O(2)-C(7)-N(3)	122.2(3)
O(5)-Nd(1)-O(6)	84.56(9)	O(3)-Nd(1)-O(7)	131.83(8)	O(9)-N(6)-O(10)	117.7(3)	O(2)-C(7)-N(4)	118.9(3)
O(1)-Nd(1)-O(4)	79.06(9)	O(5)-Nd(1)-O(7)	132.32(9)	O(13)-N(7)-O(12)	120.4(3)	N(3)-C(7)-N(4)	118.9(3)
O(2) <sup>i</sup> -Nd(1)-O(4)	142.24(8)	O(6)-Nd(1)-O(7)	48.91(8)	O(13)-N(7)-O(14)	120.8(3)	C(9)-C(8)-C(2)	115.8(3)
O(3)-Nd(1)-O(4)	69.84(8)	O(4)-Nd(1)-O(7)	138.99(8)	O(12)-N(7)-O(14)	118.8(3)	N(3)-C(9)-C(10)	107.9(3)
O(5)-Nd(1)-O(4)	82.11(9)	O(10)-Nd(1)-O(7)	69.64(9)	O(1)-C(1)-N(1)	120.2(3)	N(3)-C(9)-C(11)	108.3(3)
O(6)-Nd(1)-O(4)	140.87(8)	O(9)-Nd(1)-O(7)	100.79(9)	O(1)-C(1)-N(2)	120.2(3)	C(10)-C(9)-C(11)	108.9(3)
O(1)-Nd(1)-O(10)	78.96(9)	C(1)-O(1)-Nd(1)	157.5(2)	N(1)-C(1)-N(2)	119.6(3)	N(3)-C(9)-C(8)	107.2(3)
O(2) <sup>i</sup> -Nd(1)-O(10)	140.94(9)	C(7)-O(2)-Nd(1) <sup>i</sup>	145.7(2)	N(2)-C(2)-N(4)	107.6(2)	C(10)-C(9)-C(8)	115.6(3)
O(3)-Nd(1)-O(10)	142.66(9)	N(5)-O(6)-Nd(1)	99.94(19)	N(2)-C(2)-C(3)	107.7(2)	C(11)-C(9)-C(8)	108.7(3)
O(5)-Nd(1)-O(10)	114.49(8)	N(5)-O(7)-Nd(1)	95.35(19)	N(4)-C(2)-C(3)	114.3(3)		
O(6)-Nd(1)-O(10)	76.55(9)	N(6)-O(9)-Nd(1)	95.19(19)	N(2)-C(2)-C(8)	108.1(3)		
O(4)-Nd(1)-O(10)	75.95(8)	N(6)-O(10)-Nd(1)	98.21(18)	N(4)-C(2)-C(8)	107.3(2)		

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

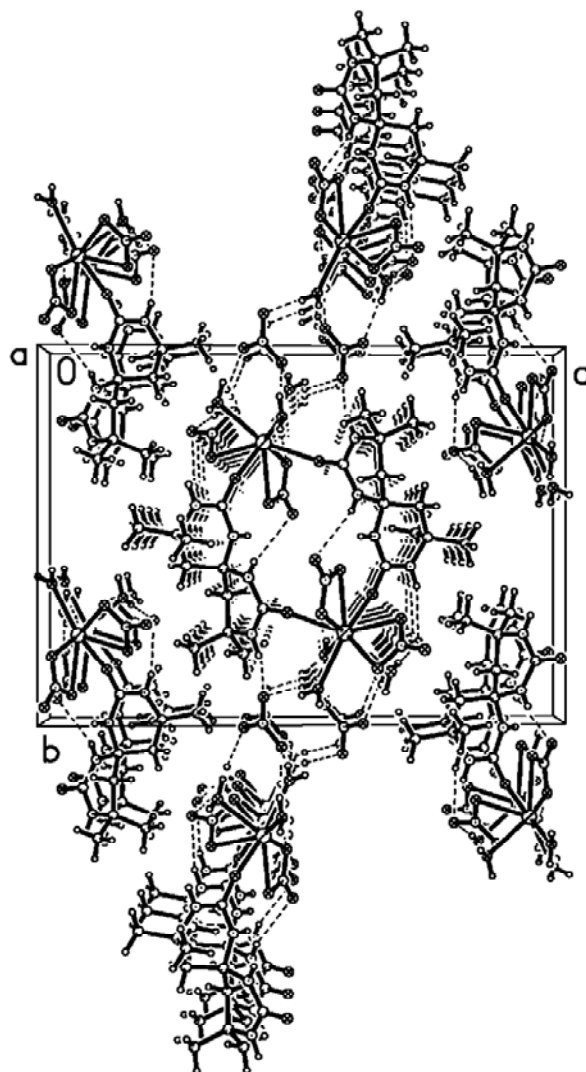


Рис. 4. Общий вид структуры вдоль направления [110].

Таким образом впервые синтезирован биядерный комплекс нитрата неодима(III) с 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-дионом или спирокарбоном (Sk). Методом прямого рентгеноструктурного анализа определена его структура. По данным ИК-спектроскопии определено, что координирование происходит через C=O мочевиновых фрагментов спирокарбона и сам лиганд склонен к образованию биядерных комплексов.

#### Литература

1. Трибрат Т.П., Ерьско В.А. // Всеукр. науч.-практ. конф.(Украина, Херсон), - 1994.- С. 101.
2. Старикович Л.С., Старикович М.А., Речицкий А.Н. и др. // Журн. Біологічні Студії / *Studia Biologica*. - 2009. - Т. 3, № 2. - С. 93.
3. Старикович Л.С., Дудок Е.П., Сибирная Н.А. и др. // Науч. журн.: Медична хімія. - 2009. - Т. 11, № 1. - С. 57.
4. Мусатов А.Г., Семьяшкина А.А., Дашевский Р.Ф. // Журн.: Хранение и переработка зерна. - 2003. - С. 16.
5. Гуревич А.С., Титов В.А., Бабаева Э.В. и др. // «Интродукция, акклиматизация и культивация растений»: Сб. науч. труд., - 1998. - С. 30.
6. Козичар М.В. Автореф. дис. ... канд. био. наук. Херсон: ХНТУ, 1999. - 16 с.
7. Нетреба Е.Е., Федоренко А.М., Павлов А.А. // Наук. вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія). - 2011. № 1(25). - С. 107.

8. Sheldrick, G. // Acta Cryst., Sect. A. - 2008. - Vol. 64. - P. 112.
9. Григорьев А. И. Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений. -М.: МГУ, 1977. - 20, 40 с.
10. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. - М.: Мир, 1966. - 217, 224 с.
11. Харитонов Ю. Я. Аналитическая химия. Аналитика. Кн. 1. -М.: Высшая школа, 2003. - 557 с.
12. Wang L., Roitberg A., Meuse C., Gaigalas A.K. Spectrochim. Acta. - 2001. Part A. Vol. 57. №. 9. - P. 1781-1791.
13. Накамото К., ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. Мир. М., 1991. - 254, 284 с.
14. Баличева Т. Г., Лобанева О. А. Электронные и колебательные спектры неорганических и координационных соединений. -Л.: Ленингр. ун-т, 1983. - 70 с.
15. Зефиоров Ю.В., Зоркий П.М. // Успехи химии, 1989. - Т. 58, №5. - С. 713-716.
16. Burgi H.-B., Dunitz J.D. Structure correlation. Vol. 2. VCH. Weinheim. - 1994. - P. 741-784.

### References

1. Tribat T.P., Eres'ko V.A. // Vseukr. nauch.-prakt. konf.(Ukraina, Herson), - 1994. - S. 101. [in Russian]
2. Starikovich L.S., Starikovich M.A., Rechickiy A.N. i dr. // Journ. Bi'ologichni' Studi'i` / Studia Biologica. -2009. - Т. 3, № 2. - S. 93. [in Ukrainian]
3. Starikovich L.S., Dudok E.P., Sibirnaya N.A. i dr. // Nauch. журн.: Medichna himiya. -2009. - Т. 11, № 1. - S. 57. [in Ukrainian]
4. Musatov A.G., Semyashkina A.A., Dashevskiy R.F. // Journ. : Hranenie i pererabotka zerna. - 2003. - S. 16. [in Russian/Ukrainian]
5. Gurevich A.S., Titov V.A., Babaeva E`V. i dr. // «Introdukciya, akklimatizaciya i kul'tivaciya rasteniy»: Sb. nauch. trud.,-1998. - S. 30. [in Russian]
6. Kozichar M.V. Avtoref. dis. ... kand. bio. nauk. Herson: HNTU, 1999. - 16 s. [in Ukrainian]
7. Netreba E.E., Fedorenko A.M., Pavlov A.A. // Nauk. vi'snik Ujgorod. un-tu (Ser. Hi'mi'ya). - 2011. № 1(25). - S. 107. [in Russian]
8. Sheldrick, G. // Acta Cryst., Sect. A. - 2008. - Vol. 64. - P. 112.
9. Grigor'ev A. I. Vvedenie v kolebatel'nyu spektroskopiyu neorganicheskikh soedineniy. -М.: МГУ, 1977. - 20, 40 s. [in Russian]
10. Nakamoto K. Infrakrasny'e spektry' neorganicheskikh i koordinacionny'h soedineniy. -М.: Мир, 1966. - 217, 224 s. [in Russian]
11. Haritonov YU. YA. Analiticheskaya himiya. Analitika. Кн. 1. -М.: Vy'sshaya shkola, 2003. - 557 s. [in Russian]
12. Wang L., Roitberg A., Meuse C., Gaigalas A.K. Spectrochim. Acta. - 2001. Part A. Vol. 57. №. 9. - P. 1781-1791.
13. Nakamoto K., ИК спектры' i спектры' КР неорганических i координационны'h соединений. Мир. М., 1991. с. 254, 284-285. [in Russian]
14. Balicheva T. G., Lobaneva O. A. E'lektronny'e i kolebatel'ny'e spektry' neorganicheskikh i koordinacionny'h soedineniy. -L.: Leningr. un-t, 1983. s. 70 [in Russian]
15. Zefirov YU.V., Zorkiy P.M. // Uspehi himii, 1989. - Т. 58, №5. - С. 713-716. [in Russian]
16. Burgi H.-B., Dunitz J.D. Structure correlation. Vol. 2. VCH. Weinheim. - 1994. - P. 741-784.

*Поступила в редакцию 28 июля 2012 г.*

Е. Е. Нетреба. Синтез та дослідження молекулярної та кристалічної структури координаційної сполуки нітрату неодиму(III) з 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспіро[5.5]ундекан-2,8-діоном.

Уперше синтезований біядерний комплекс  $[Nd(NO_3)_2(H_2O)_3(C_{11}H_{20}N_4O_2)]_2(NO_3)_2$  та визначена його структура. Кристали моноклінні: пр. гр.  $P2_1/n$ ,  $a = 6.52298(19) \text{ \AA}$ ,  $b = 15.6582(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 21.7907(6) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 94.800(3)$ ,  $V = 2217.85(10) \text{ \AA}^3$ ,  $d_{\text{роз}} = 1.87 \text{ г/см}^3$ ,  $Z = 2$ . Іон неодиму координовано двома атомами кисню двох молекул лігандів зв'язаних операцією симетрії  $[-x, -y+1, -z+1]$ , двома бідентантними нітрат-аніонами й трьома моле-

кулами води. Один з нітрат-аніонів, не утворює координаційного зв'язку з металом. Координаційне число неодиму дорівнює 9, координаційний поліедр являє собою значно перекручену трьохшпалькову тригональну призму, у підставах якої лежать атоми O1, O2, O7 і O4, O5, O9. Кут між підставами призми становить 21.4°, а між середніми площинами бічних граней 53-72°. Координація на атом металу приводить до зменшення валентних кутів O7-N5-O6 115.7(3)° і O9-N6-O10 117.7(3)° у координуваних нітрат-аніонах.

**Ключові слова:** неодим(III), спірокарбон, біядерний комплекс, структура, рентгеноструктурний аналіз.

E. E. Neteba. Synthesis and investigation of molecular and crystal structure of coordination polymer of neodymium nitrate(III) with 4,4,10,10-tetramethyl-1,3,7,9-tetraazospiro[5.5]undecan-2,8-dione (spirocarbon – SK).

Binuclear complex  $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2)]_2(\text{NO}_3)_2$  has been synthesized for the first time and its structure has been determined. Crystals are monoclinic: sp. gr.  $P2_1/n$ ,  $a = 6.52298(19) \text{ \AA}$ ,  $b = 15.6582(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 21.7907(6) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 94.800(3)^\circ$ ,  $V = 2217.85(10) \text{ \AA}^3$ ,  $d_{\text{calc}} = 1.87 \text{ g/cm}^3$ ,  $Z = 2$ . The neodymium ion is coordinated with two oxygen atoms of two ligand molecules connected by symmetry operation  $[-x, -y+1, -z+1]$ , with two bidentate nitrate-anion and three water molecules. One of nitrate-anions do not form coordination bond with metal. The coordination number of neodymium is 9, the coordination polyhedron is highly twisted tree-cap trigonal prism, oxygen atoms O1, O2, O7 and O4, O5, O9 are placed in the base. Angles between the prism bases are 21.4°, angles between adjacent lateral faces are 53-72°. The coordination with the metal atom decreases bond angles O7-N5-O6 [115.7(3)°] and O9-N6-O10 [117.7(3)°] in coordinated nitrate-ions.

**Key words:** neodymium(III), spirocarbon, binuclear complex, structure, X-Ray diffraction.

Kharkov University Bulletin. 2012. № 1026. Chemical Series. Issue 21 (44).