

УДК 54.057:548.736.5:546.656

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВОГО БИЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСА
бис(2,4,6,8-ТЕТРАМЕТИЛ-2,4,6,8-ТЕТРААЗАБИЦИКЛО(3.3.0)ОКТАН-3,7-ДИОН-О,О')-
ТЕТРААКВА-гексаакс(НИТРАТО-О,О')-ДИЕВРОПИЯ(III)****Е.Е. Нетреба¹, Е.А. Сарнит¹, С.В. Шабанов¹, А.А. Великожон¹, Н.В. Сомов²**¹Таврическая академия Крымского федерального университета им. В.И. Вернадского, Симферополь, Россия

E-mail: evgtnu@gmail.com

²Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

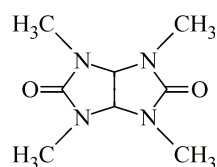
Статья поступила 7 февраля 2016 г.

Синтезирован центросимметричный биядерный комплекс нитрата европия(III) с бициклической бисмочевинной — 2,4,6,8-тетраметил-2,4,6,8-тетраазабицикло(3.3.0)октан-3,7-дионом или мебикаром (Mk) — $[\text{Eu}(\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_3]_2$ (**I**) и определена его атомная структура (CIF file CCDC № 1451437). Кристаллы **I** триклинные: пр. гр. $P\bar{1}$, $a = 9,8343(4)$, $b = 10,2544(4)$, $c = 10,9411(4)$ Å, $\alpha = 74,366(3)^\circ$, $\beta = 67,734(4)^\circ$, $\gamma = 67,673(4)^\circ$, $V = 934,32(7)$ Å³, $\rho(\text{выч.}) = 2,03398$ г/см³, $Z = 1$. Атом европия координирован двумя атомами кислорода двух молекул Mk, связанных операцией центра симметрии, тремя бидентатными нитрат-анионами и двумя молекулами воды. Координационный полиэдр атома европия — десятивершинник, расстояние Eu...Eu составляет 9,7433(6) Å.

DOI: 10.15372/JSC20160418

Ключевые слова: бициклические бисмочевины, мебикар, европий(III), структура, десятивершинник, ИК, РСА.

Координационные соединения лантанидов с лигандами класса бициклических бисмочевин октанового ряда на данный момент времени мало изучены. Один из таких лигандов — 2,4,6,8-тетраметил-2,4,6,8-тетраазабицикло(3.3.0)октан-3,7-дион или мебикар ($\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$, Mk):



Мибикар обладает стресс-протективным, анксиолитическим и ноотропным действием и используется в медицинской практике как коммерческий препарат под названием "Адаптол". Он регулирует измененный ночной сон, не обладая прямым снотворным эффектом, не имеет холинолитического и миорелаксантного действия, не влияет на координацию движений, также ослабляет никотиновую абстиненцию [1—3]. Известно, что мебикар улучшает кислородное снабжение тканей миокарда, регулирует электролитный баланс плазмы, содержание калия в крови, эритроцитах и тканях миокарда, помогает усилению синтеза белков и повышению энергоресурсов клетки [4—6].

А.Ю. Цивадзе с сотрудниками ранее получили и описали некоторые комплексы с мебикаром: $[\text{Co}(\text{Mk})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{Mk})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_2]$, $[\text{NiMk}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2$ и $[\text{Cu}_2(\text{Mk})_3\text{Br}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CdCl}_2 \cdot \text{Mk} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{Mk} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{Mk} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{Mk} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CdX}_2 \cdot \text{Mk}$ ($\text{X} = \text{Br}$, I , NCS), $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 1,5\text{Mk} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{Mk}$, $\text{ZnI}_2 \cdot \text{Mk}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{Mk}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 0,5\text{Mk}$, $[\text{Li}_2(\text{Mk})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_2$ [7—10]. Полученные соединения охарактеризованы данными элементного анализа, ИК и КР спектроскопии, некоторые с помощью РСА. Было показано, что Mk координируется к металлам через атомы кислорода мочевиновых фрагментов, что подтверждалось понижением частоты СО амид-I и повышением частоты деформационных колебаний метиламинных групп.

В связи с этим синтез и изучение координационных соединений данного лиганда — жесткого основания Льюиса — пояснит более полно химизм его взаимодействия с ионами лантанидов, а также позволит выяснить дентатность лиганда в среде ацетона.

Цель настоящей работы — получение координационного соединения нитрата европия(III) — жесткой кислоты Льюиса — с молекулами мебикара и воды, $[\text{Eu}(\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_3]_2$ (**I**), и определение его структуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ХЧ), Mk, полученный по методикам [11, 12], и ацетон (ОсЧ).

Синтез I. Навеску нитрата европия растворяли в ацетоне, затем вносили мебикар в мольном соотношении 1:0,5 и 5—10 мин перемешивали на магнитной мешалке. Полученный раствор фильтровали и оставляли на несколько суток для формирования кристаллов в закрытом сосуде. Выделившиеся кристаллы белого цвета отфильтровывали, промывали ацетоном и сушили на воздухе. Выход ~89 % (по лиганду). Комплекс **I** устойчив на воздухе.

Элементный анализ. Определение содержания С, Н, N в **I** проведено на элементном анализаторе EA-3000 фирмы EuroVector (Италия). Найдено, %: С 16,81, Н 3,19, N 17,11. Для $[\text{Eu}(\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_3]_2$ вычислено, %: С 16,79, Н 3,17, N 17,13.

ИКС. Спектры мебикара и **I** регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Bruker Vertex 70 с приставкой НПВО на кристалле алмаза (разрешение 4 см^{-1} , 20 сканов, диапазон $350—4500 \text{ см}^{-1}$).

РСА. Экспериментальный материал для кристалла **I** получен на автоматическом дифрактометре Oxford Diffraction Gemini S с CCD детектором Sapphire III (MoK_α -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) при 293(2) К. Структура расшифрована прямым методом по комплексу программ SHELX [13] с использованием интегрированной системы WINGX [14]. Положения атомов водорода найдены из разностного синтеза электронной плотности. Структура уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов по F^2 ; на значения некоторых параметров атомов водорода наложены ограничения.

Основные характеристики эксперимента и параметры элементарной ячейки приведены в табл. 1, длины связей и углы в структуре **I** — в табл. 2.

Результаты РСА **I** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 1451437; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ИК спектрах **I** и мебикара наблюдаются следующие характеристические полосы (ν , см^{-1}): для Mk — 2926, 2884, 2831, 2804 (CH_3 , CH_2); 1701 ($\text{C}=\text{O}$, амид-I); 1454, 1367 ($\text{C}-\text{N}$); для **I** — 3400, 3243 (H_2O); 2940, 2891 (CH_3 , CH_2); 1655 ($\text{C}=\text{O}$, амид-I); 1437, 1367 ($\text{C}-\text{N}$); 1548, 1285, 1027, 835 (NO_3).

В ИК спектре **I** наблюдается смещение на 46 см^{-1} в дальневолновую область полосы поглощения, отвечающей валентным колебаниям $\nu(\text{C}=\text{O}$ (амид-I)), что говорит о координировании молекул Mk с атомом Eu через атомы кислорода [15]. Также присутствуют полосы погло-

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры I

Параметр	Значение
<i>M</i>	1144,51
Сингония	Триклинная
Пр. гр.	$P\bar{1}$
Параметры ячейки: <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	9,8343(4), 10,2544(4), 10,9411(4)
α, β, γ, град.	74,366(3), 67,734(4), 67,673(4)
<i>V</i> , Å ³	934,32(7)
<i>Z</i>	1
ρ(выч.), г/см ³	2,03398
μ(MoK _α), мм ⁻¹	3,438
<i>F</i> (000)	564
Размер кристалла, мм	0,22×0,14×0,09
Область углов θ, град.	3,559—33,071
Интервалы индексов отражений	$-15 \leq h \leq 14, -15 \leq k \leq 14, -16 \leq l \leq 15$
Число измер. / независ. рефлексов (<i>R</i> _{int})	18470 / 6374 (0,0499)
Число рефлексов с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	5938
Число уточняемых параметров	278
Число ограничений	6
<i>R</i> -фактор (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	<i>R</i> ₁ = 0,0337, <i>wR</i> ₂ = 0,0825
<i>R</i> -фактор по всем отражениям	<i>R</i> ₁ = 0,0361, <i>wR</i> ₂ = 0,0841
GOOF по <i>F</i> ²	1,084
Δρ _{max} и Δρ _{min} , e/Å ⁻³	2,768 и -2,513

Т а б л и ц а 2

Некоторые длины связей (Å) и валентные углы (град.) в структуре I

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
O(1)—Eu(1)	2,503(2)	O(7)—Eu(1)	2,593(2)	O(11 _w)—Eu(1)	2,442(2)
O(3)—Eu(1)	2,569(2)	O(9)—Eu(1)	2,594(3)	O(12)—Eu(1)	2,385(2)
O(4)—Eu(1)	2,4875(2)	O(10 _w)—Eu(1)	2,488(2)	O(13)—Eu(1)	2,3350(2)
O(6)—Eu(1)	2,584(2)				
Угол	ω, град.	Угол	ω, град.	Угол	ω, град.
O(13)Eu(1)O(12)	70,49(7)	O(13)Eu(1)O(3)	116,74(8)	O(12)Eu(1)O(9)	115,41(8)
O(13)Eu(1)O(11 _w)	76,93(9)	O(12)Eu(1)O(3)	70,58(7)	O(11 _w)Eu(1)O(9)	67,30(8)
O(12)Eu(1)O(11 _w)	143,64(8)	O(11 _w)Eu(1)O(3)	112,29(7)	O(4)Eu(1)O(9)	106,49(7)
O(13)Eu(1)O(4)	144,04(8)	O(4)Eu(1)O(3)	67,38(7)	O(10 _w)Eu(1)O(9)	108,93(8)
O(12)Eu(1)O(4)	78,75(7)	O(10 _w)Eu(1)O(3)	63,65(8)	O(1)Eu(1)O(9)	134,61(8)
O(11 _w)Eu(1)O(4)	137,05(8)	O(1)Eu(1)O(3)	50,09(7)	O(3)Eu(1)O(9)	171,08(8)
O(13)Eu(1)O(10 _w)	141,46(8)	O(13)Eu(1)O(6)	100,97(8)	O(6)Eu(1)O(9)	67,24(8)
O(12)Eu(1)O(10 _w)	132,85(7)	O(12)Eu(1)O(7)	137,44(7)	O(7)Eu(1)O(9)	48,82(7)
O(11 _w)Eu(1)O(10 _w)	68,99(8)	O(11 _w)Eu(1)O(7)	73,80(8)	O(12)Eu(1)O(6)	70,73(7)
O(4)Eu(1)O(10 _w)	74,05(7)	O(4)Eu(1)O(7)	72,10(7)	O(11 _w)Eu(1)O(6)	132,65(8)
O(13)Eu(1)O(1)	79,45(8)	O(10 _w)Eu(1)O(7)	66,89(7)	O(4)Eu(1)O(6)	50,02(7)
O(12)Eu(1)O(1)	85,99(7)	O(1)Eu(1)O(7)	134,89(7)	O(10 _w)Eu(1)O(6)	115,14(7)
O(11 _w)Eu(1)O(1)	72,36(8)	O(3)Eu(1)O(7)	122,26(7)	O(1)Eu(1)O(6)	154,75(8)
O(4)Eu(1)O(1)	117,13(6)	O(6)Eu(1)O(7)	66,81(7)	O(3)Eu(1)O(6)	110,52(7)
O(10 _w)Eu(1)O(1)	73,61(7)	O(13)Eu(1)O(9)	72,10(8)		

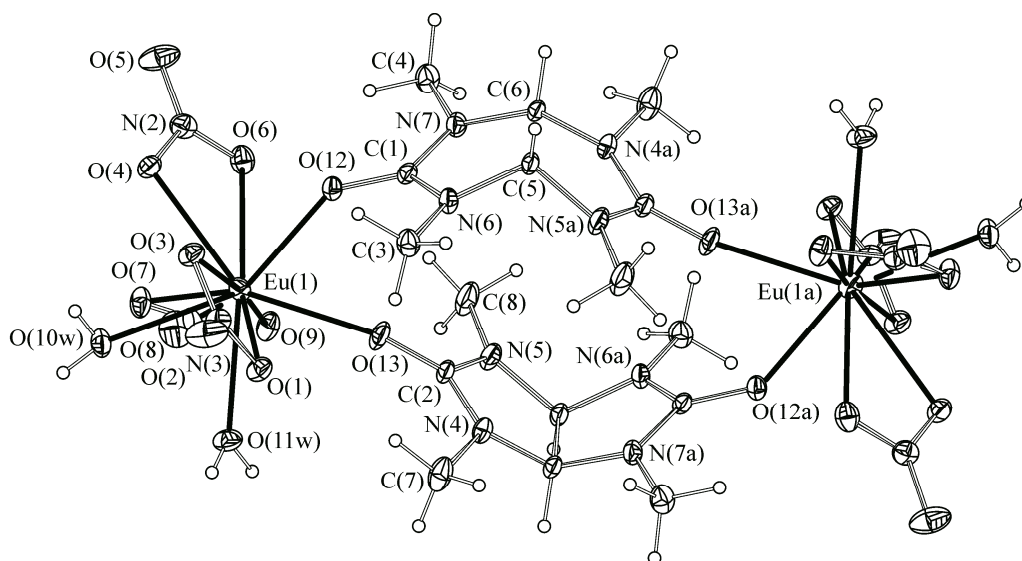


Рис. 1. Фрагмент атомной структуры I.

Тепловые эллипсоиды неводородных атомов показаны на уровне 50%-ой вероятности нахождения

щения $\nu_{s+as}(\text{HOH})$ воды и набор полос поглощения колец Мк. Свободный нитрат-анион как плоский ион (точечная группа D_{3h}) имеет четыре основные колебательные частоты: симметричные валентные колебания $\nu_s(\text{NO})$ ($1050\text{--}1060\text{ см}^{-1}$), несимметричные дважды вырожденные валентные колебания $\nu_e(\text{NO})$ ($1350\text{--}1400\text{ см}^{-1}$) и две частоты деформационных колебаний $\delta(\text{NO}_3)$ ($810\text{--}840$ и $710\text{--}730\text{ см}^{-1}$). В ИК спектре обычно активны только три частоты: $\nu_e(\text{NO})$ и две $\delta(\text{NO}_3)$ [16]. При координировании нитрат-аниона его симметрия может понижаться до C_s и C_{2v} . В результате в ИК спектре появляются шесть интенсивных линий в областях (см^{-1}): $970\text{--}1040$ (полносимметричное колебание); $1550\text{--}1410$ и $1290\text{--}1250$ (валентное антисимметричное колебание, проявляющееся в виде двух интенсивных линий); $830\text{--}800$ (неплоское колебание); $780\text{--}700$ и ~ 680 (плоское деформационное колебание, проявляющееся в виде двух полос) [17, 18]. В ИК спектре I присутствуют линии при 1548 , 1285 , 1027 , 835 см^{-1} . Это свидетельствует о том, что нитрат-анионы координированы с металлом по бидентатно-хелатному типу.

По данным РСА, соединение I — centrosymmetric биядерный комплекс катиона европия(III) с двумя молекулами мексикара (связанными центром симметрии), бидентатными нитрат-анионами и двумя молекулами воды (рис. 1). Координационный полиэдр атома металла — десятивершинник; расстояние $\text{Eu}\dots\text{Eu}$ составляет $9,7433(6)\text{ \AA}$.

Практически плоские сопряженные пятичленные гетероциклы мексикара имеют форму "бабочки" или "приоткрытой книги". Двугранный угол между плоскостями колец равен $58,05(9)^\circ$. Значительное различие наблюдается в величине валентных углов $\text{MOC} — \text{Eu}(1)\text{O}(13)\text{C}(2)$ $166,24(2)^\circ$ и $\text{Eu}(1)\text{O}(12)\text{C}(1)$ $143,26(2)^\circ$. Углы OMO с карбонильными группами лиганда одинаковы $70,48(8)^\circ$. Очевидно, угол MOC наиболее подвижен в комплексе. Карбонильные атомы $\text{O}(12)$ и $\text{O}(13)$ компланарны с циклами и связаны с ними. Расстояния между координированной водой и катионом европия практически одинаковы: $\text{Eu}(1)\text{—O}(10w)$ $2,489(2)$ и $\text{Eu}(1)\text{—O}(11w)$ $2,442(3)\text{ \AA}$.

Расположение атомов углерода групп CH_3 по отношению к плоскостям бициклов различно; все радикалы смотрят вовне. Атомы $\text{C}(3)$, $\text{C}(4)$ и $\text{C}(7)$ отклоняются на довольно значительную величину от плоскостей циклов по отношению к внутренней части бициклов (на $0,231(4)$, $0,178(4)$ и $0,321(4)\text{ \AA}$ соответственно), атом $\text{C}(8)$ — незначительно (на $0,065(4)\text{ \AA}$). Полиэдры атомов азота имеют форму практически правильных треугольников, лежащих в плоскостях бициклов (отклонение $\sim 0,1\text{ \AA}$).

Т а б л и ц а 3

Геометрические параметры водородных связей в структуре **I***

D—H...A	Расстояние, Å			Угол D—H...A, град.
	D—H	H...A	D...A	
O(10 _w)—H(1)...O(7) ⁱ	0,850(2)	2,22(2)	2,911(3)	139,(3)
O(10 _w)—H(2)...O(4) ⁱ	0,850(2)	2,136(17)	2,899(3)	149,(3)
O(11 _w)—H(3)...O(2) ⁱⁱ	0,850(2)	1,941(12)	2,731(3)	154,(2)

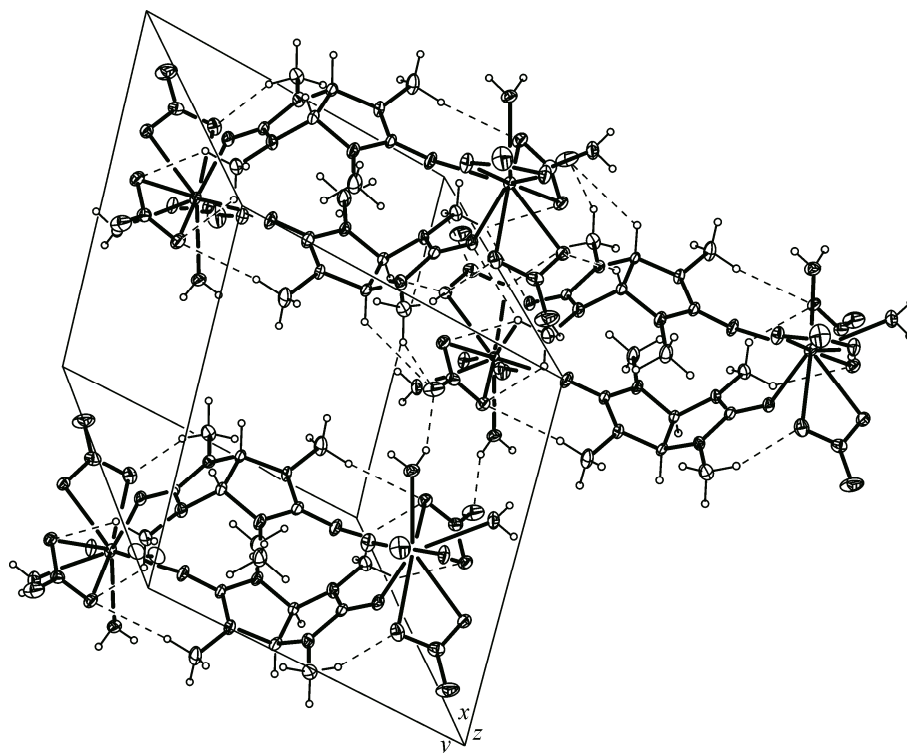
* Симметрично эквивалентные позиции: ⁱ 2-x, 2-y, 1-z; ⁱⁱ 1-x, 2-y, 1-z.

Связь C(1)—O(12) незначительно удлинена до 1,245(3) Å по сравнению со средним значением для подобных мочевиновых фрагментов (1,24 Å) [19] и связи C(2)—O(13) (1,239 Å) — вследствие координации атома кислорода с атомом Eu. Это хорошо согласуется с данными ИК спектроскопии.

В цикле, содержащем атомы N(4) и N(5), фрагменты O—C—N—C неплоские, торсионные углы O(13)C(2)N(5)C(5) и O(13)C(2)N(4)C(6) равны 173,85(3)° и -173,19(3)°. В цикле, содержащем атомы N(7) и N(6), торсионные углы O(12)C(1)N(7)C(6) и O(12)C(1)N(6)C(5) равны 172,77(3)° и -172,03(3)° соответственно.

Молекулы в кристалле **I** объединены посредством водородных связей (табл. 3, рис. 2).

Впервые синтезирован биядерный комплекс нитрата европия(III) с 2,4,6,8-тетраметил-2,4,6,8-тетраазабицикло(3.3.0)октан-3,7-дионом или мебикаром. Методом РСА установлено, что биядерный комплекс **I** — центросимметричен. Доказано, что за счет особенностей строения мебикар реализует бидентатно-мостиковую функцию и координируется через атомы кислорода карбамидных фрагментов в среде ацетона.

Рис. 2. Фрагмент упаковки кристалла **I**

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (2015/701, проект № 3874).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каримов А.У. // Социальная и клиническая психиатрия. – 2007. – **17**, № 4. – С. 9.
2. Маннанов А.М., Шахабиддинов Т.Т., Хаитов К.Н. // Педиатрия. – 2010. – **89**, № 6. – С. 127.
3. Лапина Л.А., Кравчун П.Г., Шевченко О.С. // Врачебная практика. – 2008. – 61, № 1. – С. 23.
4. Стаценко М.Е., Спорова О.Е., Шилина Н.Н. др. // Кардиология и сердечно-сосудистая хирургия. – 2011. – **4**. – С. 41.
5. Скрытник И.Н., Невойт А.В., Берук О.В. // Вісн. проблем біології і медицини. – 2007. – **4**. – С. 151.
6. Федорович С.В., Арсентьева И.Л. // Аллергология и иммунология. – 2007. – **8**, № 1. – С. 54.
7. Цивадзе А.Ю., Иванова И.С., Киреева И.К. // Журн. неорганической химии. – 1986. – **31**, № 7. – С. 1780.
8. Цивадзе А.Ю., Иванова И.С., Киреева И.К. // Журн. неорганической химии. – 1987. – **32**, № 8. – С. 1876.
9. Ходашова Т.С., Иванова И.С., Киреева И.К. и др. // Журн. неорганической химии. – 1989. – **34**, № 8. – С. 1972.
10. Порай-Кошиц М.А., Цивадзе А.Ю., Иванова И.С. и др. // Журн. координационной химии. – 1985. – **11**, № 9. – С. 1246.
11. Suvorova L.I., Eres'ko V.A., Epishina L.V. // Russ. Chem. Bull. – 1979. – **28**, N 6. – P. 1222.
12. Kravchenko A.N., Sigachev A.S., Maksareva E.Yu. // Russ. Chem. Bul. – 2005. – **54**, № 3. – P. 691.
13. Sheldrick G.M. SHELXS-2014. Program for Crystal Structure Solution. – Germany, University of Göttingen, 2014.
14. Farrugia L.J. // Appl. Crystallogr. A. – 1999. – **32**. – P. 837.
15. Григорьев А.И. Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений. – М.: МГУ, 1977.
16. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1966.
17. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия: Аналитика. Кн. 1. – М.: Высшая школа, 2003.
18. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991.
19. Burgi H.-B., Dunitz J.D. Structure Correlation. Vol. 1. – Weinheim: VCH, 1994.