

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 54.057:548.736.5:546.662

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВОГО БИЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСА МОНОГИДРАТА бис(2,4,6,8-ТЕТРАМЕТИЛ-2,4,6,8-ТЕТРААЗАБИЦИКЛО(3.3.0)ОКТАН-3,7-ДИОН-*O,O'*)-ДИАКВАГЕКСАКИС(НИТРАТО-*O,O'*)-ДИГАДОЛИНИЯ(III)****Е.Е. Нетреба<sup>1</sup>, Н.В. Сомов<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Таврическая академия Крымского федерального университета им. В.И. Вернадского, Симферополь, Россия  
E-mail: evgtnu@gmail.com<sup>2</sup>Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

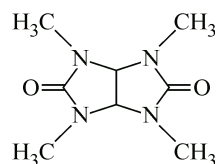
Статья поступила 14 ноября 2016 г.

Синтезирован центросимметричный биядерный комплекс нитрата гадолиния(III) с бициклической бисмочевинной — 2,4,6,8-тетраметил-2,4,6,8-тетраазабицикло(3.3.0)октан-3,7-дионом или мебикаром (Mk) —  $[\text{Gd}(\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_3]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**I**) и определена его атомная структура (CIF file CCDC № 1450653). Кристаллы **I** моноклинные: пр. гр.  $P2_1/c$ ,  $a = 10,3861(2)$ ,  $b = 10,80470(10)$ ,  $c = 21,2707(4)$  Å,  $\beta = 128,413(3)^\circ$ ,  $V = 1870,32$  Å<sup>3</sup>,  $\rho(\text{выч.}) = 2,05094$  г/см<sup>3</sup>,  $Z = 2$ . Атом гадолиния заселяет общую позицию и координирован двумя атомами кислорода двух молекул Mk, связанных операцией центра симметрии, тремя бидентатными нитрат-анионами и молекулой воды. Координационный полиэдр атома гадолиния является девятивершинником, представленным искаженной трехшапочной тригональной призмой, расстояние  $\text{Gd} \cdots \text{Gd}$  в комплексе составляет 6,8697(4) Å.

DOI: 10.15372/JSC20170432

**Ключевые слова:** бициклические бисмочевины, мебикар, гадолиний(III), структура, девятивершинник, ИК, РСА.

Координационные соединения с симметричными мостиковыми лигандами, относящимися к бициклическим бисмочевинам 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):



Данное вещество как предшественник мочевины обладает рядом ценных биологических свойств: регулирует измененный ночной сон, не обладая прямым снотворным эффектом, не имеет холинолитического и миорелаксантного действия, не влияет на координацию движений, а также ослабляет никотиновую абстиненцию [1—3], улучшает кислородное снабжение тканей миокарда; регулирует электролитный баланс плазмы, содержание калия в крови, эритроцитах и тканях миокарда; помогает усилению синтеза белков и повышению энергоресурсов клеток [4—6].

Ранее были получены и описаны некоторые комплексы мебикара:  $[\text{Co}(\text{Mk})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Ni}(\text{Mk})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_2]$ ,  $[\text{NiMk}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2$ , и  $[\text{Cu}_2(\text{Mk})_3\text{Br}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{Mk} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{Mk} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{Mk} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{Mk} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CdX}_2 \cdot \text{Mk}$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}, \text{NCS}$ ),  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 1,5\text{Mk} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{Mk}$ ,  $\text{ZnI}_2 \cdot \text{Mk}$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{Mk}$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 0,5\text{Mk}$ ,  $[\text{Li}_2(\text{Mk})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_2$  [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 мочевиных фрагментов, что подтверждалось понижением частоты амид-I и повышением частоты деформационных колебаний метиламинных групп. Большинство описанных комплексов не содержат структурных данных из-за затруднительного их синтеза и получения монокристаллических образцов, пригодных для РСА.

По составу и строению в молекуле Mk содержится 6 гетероатомов, лиганд является амбидентатным и симметричным по строению. Поэтому получение и изучения координационных соединений данного лиганда позволит более полно выяснить химизм его взаимодействия с ионами металлов различной природы, его координирующие особенности, а также получить вещества с новыми ценными свойствами для различных сфер.

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

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

**Синтез I.** Навеску нитрата гадолиния растворяли в ацетоне, затем вносили мебикар в мольном соотношении 1:0,8 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 ~84 % (по лиганду). Комплекс **I** устойчив на воздухе.

**Элементный анализ.** Определение содержания С, Н, N в **I** проводили на элементном анализаторе EA-3000 фирмы EuroVector (Италия). Найдено, %: С 16,53, Н 3,08, N 16,96. Для  $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N}_{14}\text{O}_{26}\text{Gd}_2$  вычислено, %: С 16,64, Н 3,14, N 16,98.

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

В ИК спектрах **I** и мебикара наблюдаются следующие характеристические полосы ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): для Mk — 2926, 2884, 2831, 2804 ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ); 1701 ( $\text{C}=\text{O}$ , амид I); 1454, 1367 ( $\text{C}-\text{N}$ ); для **I** — 3528, 3429, 3161 ( $\text{H}_2\text{O}$ ); 2926, 2889 ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ); 1649 ( $\text{C}=\text{O}$ , амид I); 1472, 1369 ( $\text{C}-\text{N}$ ); 1549, 1285, 1026, 824 ( $\text{NO}_3$ ).

**РСА.** Экспериментальный материал для кристалла **I** получен на автоматическом дифрактометре Oxford Diffraction Gemini S с CCD детектором Sapphire III ( $\text{MoK}_\alpha$ -излучение,  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) при 293(2) К. Структура расшифрована прямым методом в комплексе программ SHELX [13] с использованием интегрированной системы WINGX [14]. Начальные положения атомов водорода были 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 накладывались ограничения.

Основные характеристики эксперимента и параметры элементарной ячейки **I**: габитус монокристалла призматический; размер  $0,37 \times 0,26 \times 0,15 \text{ мм}$ ; моноклиническая сингония, пр. гр.  $P2_1/c$ ;  $M = 1155,09$ ; параметры ячейки:  $a = 10,3861(2)$ ,  $b = 10,8047(1)$ ,  $c = 21,2707(4) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 128,413(3)^\circ$ ,  $V = 1870,32(8) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ;  $\rho(\text{выч.}) = 2,05094 \text{ г/см}^3$ ;  $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 3,628 \text{ мм}^{-1}$ ;  $F(000) = 1132$ ; область углов съемки  $\theta$ :  $3,444\text{—}33,052^\circ$ ; интервалы индексов отражений:  $-15 \leq h \leq 15$ ,  $-15 \leq k \leq 16$ ,  $-32 \leq l \leq 31$ ; число измеренных рефлексов 36780; число независимых рефлексов 6565 ( $R_{\text{int}} = 0,0198$ ); число рефлексов с  $I > 2\sigma(I)$  6269; число уточняемых параметров 332; число ограничений 3;  $R$ -фактор  $I > 2\sigma(I)$ :  $R_1 = 0,019$  ( $wR_2 = 0,0421$ );  $R$ -фактор по всем отражениям:  $R_1 = 0,0207$  ( $wR_2 = 0,0426$ ); GOOF по  $F^2$  1,27;  $\Delta\rho_{\text{max}}$  и  $\Delta\rho_{\text{min}}$ , 0,796 и  $-0,687 \text{ e/\AA}^3$ . Некоторые длины связей и углы в структуре **I** представлены в табл. 1.

Некоторые длины связей  $d$  (Å) и валентные углы  $\omega$  (град.) в структуре I\*

Угол	$\omega$	Угол	$\omega$	Связь	$d$
O(1)—Gd(1)—O(2) <sup>i</sup>	152,53(5)	O(9)—Gd(1)—O(5)	144,63(6)	O(1)—Gd(1)	2,3345(12)
O(1)—Gd(1)—O(12 <sub>w</sub> )	83,00(5)	O(6)—Gd(1)—O(5)	81,03(6)	O(2)—Gd(1) <sup>i</sup>	2,3389(12)
O(2) <sup>i</sup> —Gd(1)—O(12 <sub>w</sub> )	83,81(5)	O(1)—Gd(1)—O(10)	76,98(5)	O(3)—Gd(1)	2,5271(13)
O(1)—Gd(1)—O(9)	128,02(5)	O(2) <sup>i</sup> —Gd(1)—O(10)	122,55(5)	O(5)—Gd(1)	2,4695(15)
O(2) <sup>i</sup> —Gd(1)—O(9)	74,11(5)	O(12 <sub>w</sub> )—Gd(1)—O(10)	75,75(6)	O(6)—Gd(1)	2,4686(15)
O(12 <sub>w</sub> )—Gd(1)—O(9)	84,01(6)	O(1)—Gd(1)—O(8)	121,80(5)	O(8)—Gd(1)	2,4974(15)
O(1)—Gd(1)—O(6)	74,38(5)	O(2) <sup>i</sup> —Gd(1)—O(8)	75,68(5)	O(9)—Gd(1)	2,4600(15)
O(2) <sup>i</sup> —Gd(1)—O(6)	126,49(5)	O(12 <sub>w</sub> )—Gd(1)—O(8)	154,57(5)	O(10)—Gd(1)	2,4962(15)
O(12 <sub>w</sub> )—Gd(1)—O(6)	146,39(6)	O(9)—Gd(1)—O(8)	76,09(6)	O(12 <sub>w</sub> )—Gd(1)	2,3671(14)
O(1)—Gd(1)—O(5)	82,80(5)	O(6)—Gd(1)—O(8)	50,81(5)	Gd(1)—O(2) <sup>i</sup>	2,3389(12)
O(2) <sup>i</sup> —Gd(1)—O(5)	83,48(5)	O(5)—Gd(1)—O(8)	72,01(6)		
O(12 <sub>w</sub> )—Gd(1)—O(5)	120,86(5)	O(10)—Gd(1)—O(8)	102,71(6)		
O(1)—Gd(1)—O(3)	77,42(5)	O(10)—Gd(1)—O(3)	139,02(5)		
O(12)—Gd(1)—O(3)	69,81(5)	O(8)—Gd(1)—O(3)	117,94(5)		

\* Операция симметрии: <sup>i</sup> 1-x, 1-y, 1-z.

Результаты PCA I депонированы в Кембриджский банк структурных данных (CCDC 1450653; deposit@ccdc.cam.ac.uk или [http://www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif)).

**Результаты и их обсуждение.** В ИК спектре I наблюдается смещение на 52 см<sup>-1</sup> в дальне-волновую область полосы поглощения, отвечающей валентным колебаниям ν(C=O амид-I), что говорит о координировании молекул Мк атомом Gd через атомы кислорода [ 15 ]. Также присутствуют полосы поглощения ν<sub>s+as</sub>(НОН) воды и набор полос поглощения колец Мк. Свободный нитрат-анион как плоский ион (точечная группа D<sub>3</sub>) имеет четыре основные колебательные частоты: симметричные валентные колебания ν<sub>s</sub>(NO) (1050—1060 см<sup>-1</sup>), несимметричные дважды вырожденные валентные колебания ν<sub>e</sub>(NO) (1350—1400 см<sup>-1</sup>) и две частоты деформационных колебаний δ(NO<sub>3</sub>) (810—840 и 710—730 см<sup>-1</sup>). В ИК спектре обычно активны только три частоты: ν<sub>e</sub>(NO) и две δ(NO<sub>3</sub>) [ 16 ]. При координировании нитрат-аниона его симметрия может понижаться до C<sub>s</sub> и C<sub>2v</sub>. В результате в ИК спектре появляется шесть интенсивных линий в областях (см<sup>-1</sup>): 970—1040 (полносимметричное колебание); 1550—1410 и 1290—1250 (валентное антисимметричное колебание, проявляющееся в виде двух интенсивных линий); 830—800 (неплоское колебание); 780—700 и ~680 (плоское деформационное колебание, проявляющееся в виде двух полос) [ 16 ]. В ИК спектре I присутствуют линии при 1549, 1285, 1026, 824 см<sup>-1</sup>. Это свидетельствует о том, что нитрат-анионы координированы по бидентатно-хелатному типу.

По данным PCA, соединение I — моногидрат центросимметричного биядерного комплекса катиона гадолиния(III) с двумя молекулами мексикара (связанными центром симметрии), бидентатными нитрат-анионами и молекулой воды (рис. 1). Координационный полиэдр атома металла является девятивершинником, представленным искаженной трехшапочной тригональной призмой. Расстояние Gd...Gd в комплексе составляет 6,8697(4) Å.

Практически плоские сопряженные пятичленные гетероциклы мексикара имеют форму "приоткрытой книги". Двугранные углы между плоскостями колец различаются на 0,23(2)°: N(4)C(3)N(2) 112,98(2)° и N(1)C(2)N(3) 113,21(2)°. Незначительное различие наблюдается в величине валентного угла МОС — Gd(1)O(2)C(4) 136,54(1)° и Gd(1)O(1)C(1) 132,88(1)°. Углы ОМО с карбонильными группами лиганда одинаковы — 152,52(5)°. Карбонильные атомы O(1) и O(2) компланарны с циклами и связаны с ними. Расстояния между координированной молекулой воды и катионом гадолиния (Gd(1)—O(12<sub>w</sub>)) одинаковы и равны 2,3671(14) Å (см. табл. 1).

Рис. 1. Фрагмент атомной структуры I. Тепловые эллипсоиды неводородных атомов показаны на уровне 50%-ой вероятности нахождения

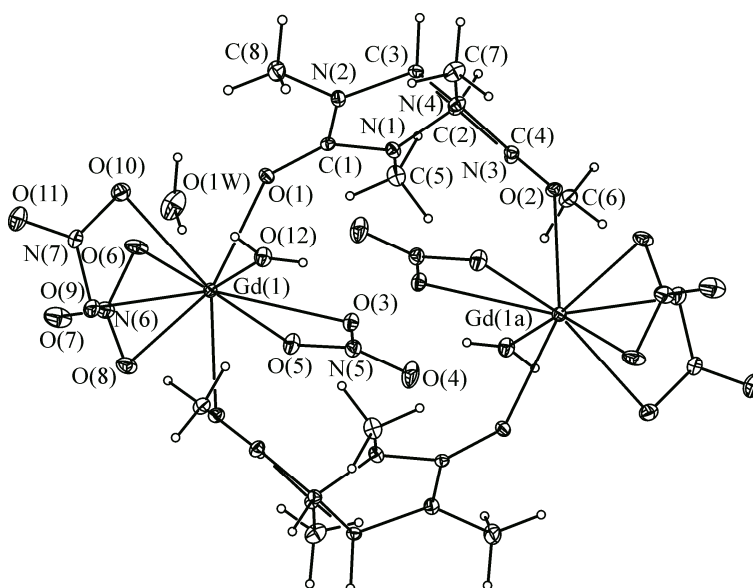
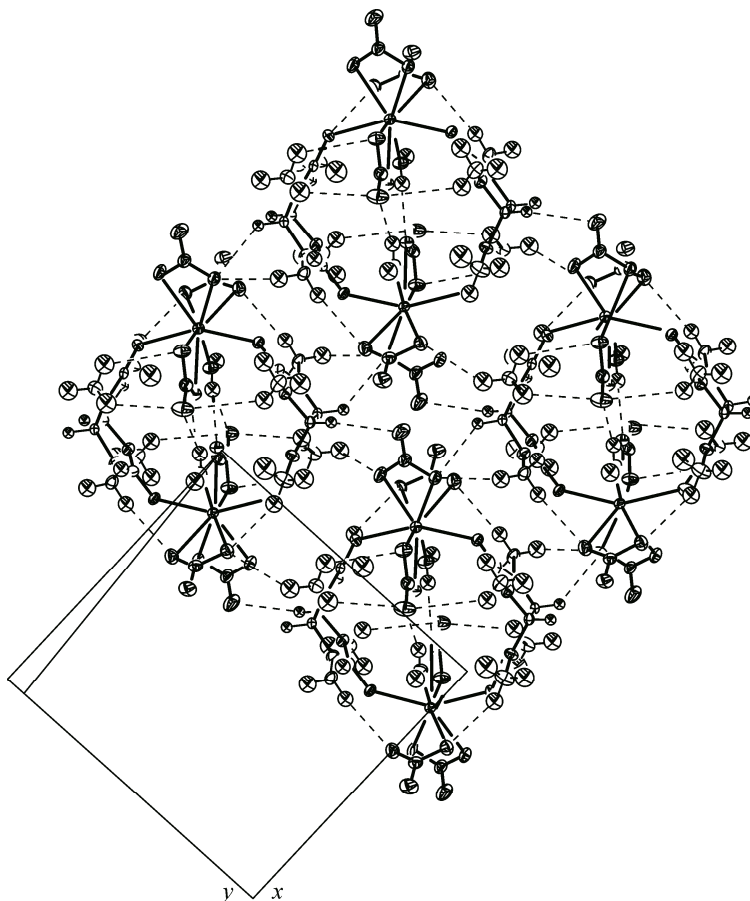


Рис. 2. Фрагмент упаковки кристалла I



Расположение атомов углерода групп  $-\text{CH}_3$  по отношению к плоскостям бициклов различно, все радикалы смотрят вовне. Атомы C(6), C(7), C(5) и C(8) отклоняются на довольно значительную величину от плоскостей циклов по отношению к внутренней части бициклов (на 0,113(4), 0,353(4), 0,395(4) и 0,190(4) Å соответственно). Полиэдры атомов азота имеют форму практически правильных треугольников, лежащих в плоскостях бициклов (отклонение  $\sim 0,1$  Å).

Т а б л и ц а 2

## Геометрические параметры водородных связей в структуре I\*

D—H...A	Расстояние, Å			Угол D—H...A, град.
	D—H	H...A	D...A	
O(1w)—H(1w)···O(11) <sup>i</sup>	0,850(2)	2,227(12)	3,059(3)	166(4)
C(6)—H(4)···O(9) <sup>ii</sup>	0,93(3)	2,63(3)	3,547(3)	169(2)
C(8)—H(10)···O(10)	0,95(3)	2,62(3)	3,514(3)	157(2)
O(12)—H(15)···O(1w)	0,92(3)	1,78(3)	2,696(3)	173(3)

\* Симметрично эквивалентные позиции: <sup>i</sup> 1-x, -0,5+y, 1,5-z; <sup>ii</sup> 1-x, 1-y, 1-z.

Связь C(1)—O(1) удлинена до 1,243(3) Å по сравнению со средним значением для подобных мочевиных фрагментов (1,24 Å) [17], а связь C(4)—O(2) до 1,249(2) Å, как вследствие координации атомов кислорода с атомами Gd. Это хорошо согласуется с данными ИК спектроскопии.

В цикле, содержащем атомы N(1) и N(2), фрагменты O—C—N—C неплоские, торсионные углы O(1)C(1)N(1)C(2) и O(1)C(1)N(2)C(3) равны -178,57(2) и 178,82(2)°. В цикле, содержащем атомы N(3) и N(4), торсионные углы O(2)C(4)N(3)C(2) и O(2)C(4)N(4)C(3) равны 178,86(2) и -178,79(2)° соответственно.

В молекуле I наблюдаются внутримолекулярные водородные связи O(12)—H(16)···O(3)<sup>ii</sup> (H...O 2,17(3) Å, O—H...O 178,(3)°) и O(12)—H(16)···O(4)<sup>ii</sup> (H...O 2,64(3) Å, O—H...O 128,(3)°) [ii: 1-x, 1-y, 1-z]. Между собой молекулы I и некоординированные молекулы воды (рис. 2), связаны за счет множественных межмолекулярных водородных связей (табл. 2).

Впервые синтезирован моногидрат биядерного комплекса нитрата гадолиния(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 комплекс I центросимметричен. На основании ИКС и РСА можно сказать, что за счет особенностей строения мебикар реализует бидентатную и мостиковую функции и склонен формировать биядерные комплексы с лантанидами, с координированием через C=O мочевиных фрагментов.

## 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. и др. // Кардиология и сердечно-сосудистая хирургия. – 2011. – 4. – С. 41.
5. Скрытний И.Н., Невойт А.В., Берук О.В. // Вісн. проблем біол. мед. – 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., Куреева И.К. // Неорган. химия. – 1986. – 31, № 7. – С. 1780.
8. Цивадзе А.Ю., Иванова И.С., Куреева И.К. // Неорган. химия. – 1987. – 32, № 8. – С. 1876.
9. Ходашова Т.С., Иванова И.С., Куреева И.К. и др. // Неорган. химия. – 1989. – 34, № 8. – С. 1972.
10. Порай-Кошиц М.А., Цивадзе А.Ю., Иванова И.С. и др. // Координац. химия. – 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, N 3. – P. 691.
13. Sheldrick G.M. // Appl. Crystallogr. A. – 2015. – 71. – P. 3.
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. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991.
17. Burgi H.-B., Dunitz J.D. Structure Correlation. Vol. 1. – Weinheim: VCH, 1994.