

УДК 548.736:546.55/.59:54.057

**ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ  
НОВОГО КООРДИНАЦИОННОГО ПОЛИМЕРА НИТРАТА МЕДИ(II)  
С 4,4,10,10-ТЕТРАМЕТИЛ-1,3,7,9-ТЕТРААЗОСПИРО[5.5]УНДЕКАН-2,8-ДИОНОМ****Е.Е. Нетреба**

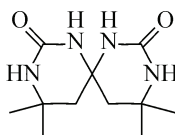
Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, Украина  
E-mail: evgtnu@gmail.com

Статья поступила 2 февраля 2013 г.

Синтезирован координационный полимер  $\{[\text{Cu}(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+} \cdot 2(\text{NO}_3^-)\}_n$  (**I**) и проведен его РСА. Кристаллы моноклинные: пр. гр.  $P2/c$ ,  $a = 12,5237(6)$ ,  $b = 7,3310(3)$ ,  $c = 16,8926(8)$  Å,  $\beta = 92,569(4)^\circ$ ,  $V = 1549,38(13)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{выч}} = 1,47$  г/см<sup>3</sup>,  $Z = 2$ . Атом меди находится в частном положении на оси второго порядка. Координационный полиэдр металла представляет собой тригональную бипирамиду. В аксиальном направлении он координирован двумя атомами кислорода O(1) молекул органического лиганда, связанных между собой операцией симметрии  $[-x, y, 0,5-z]$ , угол O(1)Cu(1)O(1)<sup>i</sup> составляет  $175,16(15)^\circ$ . В экваториальном направлении атом меди координирован атомами кислорода O(2) двух молекул лиганда, которые связаны с опорной молекулой операциями симметрии  $[-x, y, 0,5-z]$  и  $[x, 1-y, -0,5+z]$  и молекулой воды O(6), которая находится в частном положении на оси второго порядка. Углы OCuO между экваториальными атомами кислорода составляют  $96,80(16)$ – $131,60(8)^\circ$ , между аксиальными и экваториальными —  $87,58(8)$ – $91,60(10)^\circ$ . Интересно отметить, что длина связи Cu—O(1)  $1,955(2)$  Å с аксиальным карбонильным атомом кислорода несколько короче связи  $2,060(3)$  Å с экваториальным. Нитрат-анионы находятся за пределами координационной сферы металла. Расстояние Cu...Cu в полимере составляет  $8,33$  Å. Для подтверждения чистоты образца **I** проведено уточнение по методу Ритвельда порошковой рентгенограммы, параметры решетки при комнатной температуре:  $a = 12,535(4)$ ,  $b = 7,3161(13)$ ,  $c = 16,841(5)$  Å,  $\beta = 92,11(2)^\circ$ ,  $V = 1543,4(7)$  Å<sup>3</sup>.

**Ключевые слова:** медь(II), тригональная бипирамида, спирокарбон, координационный полимер, структура, РСА.

Координационные полимеры с лигандами класса циклических спирибисмочевин относятся к классу практически не изученных веществ. 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 производное мочевины обладает рядом ценных биологических свойств [1–7]: низкой токсичностью, мембранотропностью, аккумуляцией в цитоплазме лейкозных клеток линий L1210 и СЕМ-Т4 мыши и человека соответственно, способностью повышать количество белков и снижать крахмалистость в зерне овса, стимуляцией каллюсообразования

у форзиции европейской и корнеобразования у чубушника венечного, стимуляцией роста и развития у овец.

Спирокарбон благодаря особенностям своего строения способен образовывать координационные полимеры. Ранее нами были получены и описаны:  $\{[\text{ZnCl}_2(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2)]\}_n$  [ 8 ],  $\{[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  [ 9 ],  $\{[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2)_2]^{2+} \cdot 2(\text{NO}_3^-)\}_n$  [ 10 ] и  $\{[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2)]\}_n$  [ 11 ]. Поэтому получение и изучение координационных соединений данного лиганда как жесткого основания Льюиса может пояснить химизм его взаимодействия с ионами металлов различных групп и подгрупп периодической системы.

Цель настоящей работы — получение координационного соединения нитрата меди(II) с молекулами спирокарбона и воды  $\{[\text{Cu}(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+} \cdot 2(\text{NO}_3^-)\}_n$  (**I**) и определение его структуры.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез.** Для получения **I** использовали  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (ХЧ), Sk, полученный по методике [ 12 ], и ацетон (ОСЧ). Для этого нитрат меди растворяли в небольшом объеме ацетона, затем вносили спирокарбон до растворения небольшими порциями и 5—10 мин перемешивали на магнитной мешалке. Полученный раствор фильтровали и выдерживали несколько часов до испарения 1/3 растворителя и формирования кристаллов. Выделившиеся кристаллы бледно-голубого цвета отфильтровывали, промывали ацетоном и сушили на воздухе. Выход по лиганду ~73 %.

**Элементный анализ** проведен на элементном анализаторе EA-3000 фирмы EuroVector (Италия). Найдено, %: С 38,39, Н 6,21, N 19,74. Для  $\{[\text{Cu}(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+} \cdot 2(\text{NO}_3^-)\}_n$  вычислено, %: С 38,51, Н 6,17, N 19,71.

**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 четырехкружном дифрактометре Xcalibur 3. Структура расшифрована прямым методом по комплексу программ SHELX-97 [ 13 ]. 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 (№ 903386; deposit@ccdc.cam.ac.uk или [http://www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](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 **I** в качестве исходной модели для программы FullProf [ 14 ]. Для этого образец **I** после растирания помещали в стеклянную кювету с рабочим объемом  $2 \times 1 \times 0,1$  см для регистрации дифрактограммы.

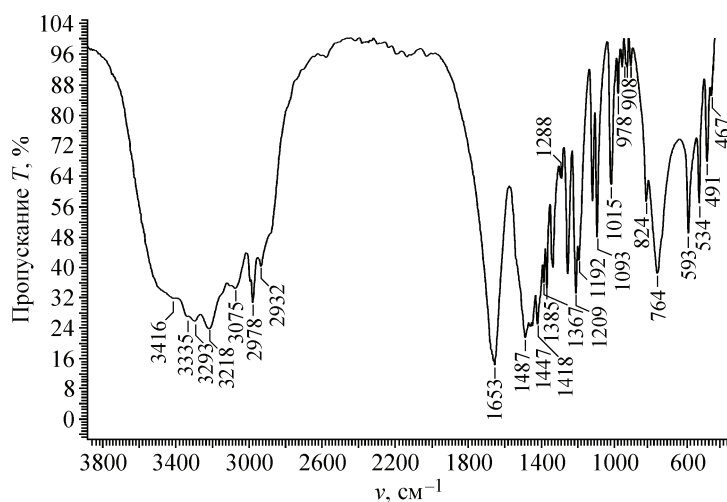
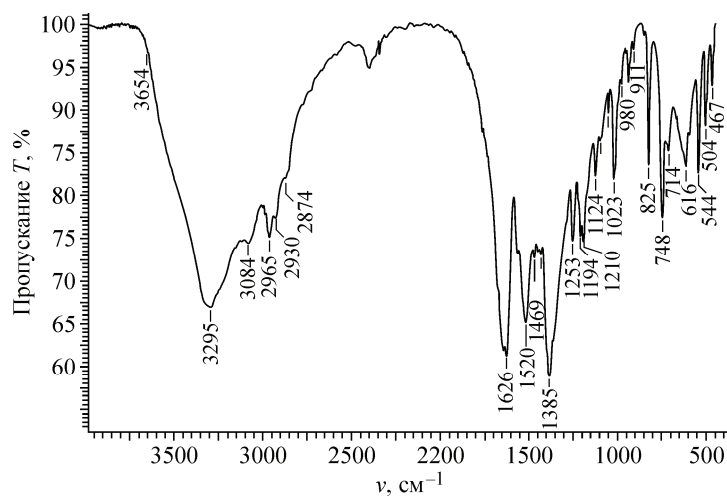
### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ИК спектрах соединения **I** и молекул Sk наблюдаются следующие полосы (рис. 1 и 2, табл. 2). Как видно, при сравнении валентных колебаний  $\nu(\text{C}=\text{O}$ , амид I) происходит смещение на  $27 \text{ cm}^{-1}$  в дальнюю область из-за координирования карбонила медью [ 20 ]. На спектре есть полоса поглощения координированной воды  $\nu_s(\text{HOH})$  и  $\delta(\text{HOH})$  при 3654, 1520, 1562  $\text{cm}^{-1}$  и набор полос поглощения координированного лиганда. По [ 16, 19 ] свободный нитрат-анион как плоский ион, относящийся к точечной группе  $D_{3h}$ , имеет четыре различные основные колеба-

Т а б л и ц а 1

## Основные кристаллографические данные и характеристики эксперимента для структуры I

Параметр	Значение	Параметр	Значение
Эмпирическая формула	$C_{22}H_{42}N_{10}O_{11}Cu$	$2\theta_{\max}$ , град.	50,10
$M$	686,20	Интервалы индексов	$-14 \leq h \leq 14$ ,
Температура съемки, К	293(2)	отражений	$-8 \leq k \leq 8$ ,
Излучение ( $\lambda$ , Å)	MoK $\alpha$ (0,71073)		$-18 \leq l \leq 20$
Сингония	Моноклинная	Число измер. / независ.	8791 / 2736
Пр. гр.	$P2/c$	рефлексов	( $R_{\text{int}} = 0,0770$ )
Параметры ячейки:	12,5237(6), 7,3310(3),	Число рефлексов с $I > 2\sigma(I)$	1734
$a, b, c$ , Å; $\beta$ , град.	16,8926(8); 92,569(4)	Число уточняемых переменных	204
$V$ , Å $^3$ ; $Z$	1549,38(13); 2	$R$ -фактор ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R_1 = 0,0510$ ,
$\rho$ (выч.), г/см $^3$	1,471		$wR_2 = 0,0906$
$\mu$ (MoK $\alpha$ ), мм $^{-1}$	0,776	$R$ -фактор по всем отражениям	$R_1 = 0,0992$ ,
$F(000)$	722		$wR_2 = 0,1041$
Размер кристалла, мм	0,05×0,12×0,27	GOOF по $F^2$	0,955
Область углов $\theta$ , град.	2,85—25,05	$\Delta\rho_{\max}$ и $\Delta\rho_{\min}$ , е/Å $^{-3}$	0,503 и -0,362

Рис. 1. ИК спектр лиганда Sk  
(в таблетке KBr)Рис. 2. ИК спектр координационного соединения I  
(в таблетке KBr)

Результаты анализа ИК спектров лиганда Sk и полученного соединения I

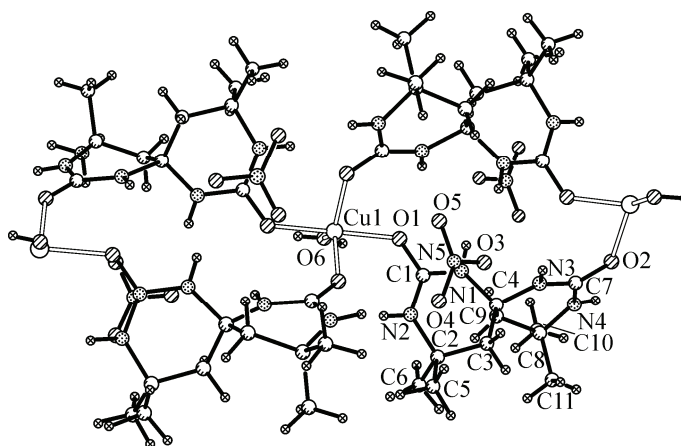
Отнесение поглощения	Sk, см <sup>-1</sup>	Отнесение поглощения	I, см <sup>-1</sup>
$\nu_s(\text{HOH})$	3416	$\nu_s(\text{HOH})$	3654
$\nu_{s+as}(\text{NH})$	3335, 3293,	$\nu_{s+as}(\text{NH})$	3305
	3218	$\nu_s(-\text{CH}_2-)$	3084
$\nu_s(-\text{CH}_2-)$	3075	$\nu_{as}(\text{Me})$	2965
$\nu_{as}(\text{Me})$	2991	$\nu_{as}(-\text{CH}_2-)$	2930
$\nu_s(\text{Me})$	2978	$\nu_s(\text{Me})$	2874
$\nu_{as}(-\text{CH}_2-)$	2932	$\nu(\text{C}=\text{O}, \text{амид I})$	1626 [ 20 ]
$\nu(\text{C}=\text{O}, \text{амид I})$	1653	$\delta(\text{HOH})$	1520, 1562 [ 15 ]
$\delta(\text{NH})$	1487	$\delta_s(-\text{CH}_2-)$	1469
$\delta_s(-\text{CH}_2-)$	1447	$\nu(\text{C}-\text{N})$	1432
$\nu(\text{C}-\text{N})$	1418	$\nu_{as}(\text{N}=\text{O})$	1385 [ 16, 17, 19 ]
$\delta_s(\text{CMe}_2)$	1385, 1367, 1335	$\omega(-\text{CH}_2-)+\tau(-\text{CH}_2-)$	1253
$\nu(\text{CO})+\nu(\text{NH})+\delta(\text{NH})$ (амид—III)	1288	$\delta(\text{C}_{\text{спиро}}+\text{C}_{\text{четврт.}})$	1194, 1210
$\omega(-\text{CH}_2-)+\tau(-\text{CH}_2-)$	1254	$\delta(\text{NH})$	1124
$\delta(\text{C}_{\text{спиро}}+\text{C}_{\text{четврт.}})$	1209, 1192	$\delta_s(\text{CCH})$	1161 [ 18 ]
$\delta(\text{NH})$	1118	$\delta(\text{колец})$	1093
$\delta(\text{колец})$	1093	$\nu_s(\text{N}=\text{O})$	1052 [ 16, 17, 19 ]
$\delta(\text{NH})$	1015	$\delta(\text{NH})$	1030, 1023
$\gamma(\text{колец})+$ +внеплоскостные колебания	978, 955, 928, 908	$\gamma(\text{колец})+$ +внеплоскостные колебания	911, 939, 980
$\delta(-\text{CH}-)$ колец+ $\rho(\text{CH}_2)$		$\delta(-\text{CH}-)$ колец+ $\rho(\text{CH}_2)$	
$\rho(\text{Me})$	824	$\rho(\text{CH}_3)+\delta(\text{NO}_3^-)$	825
$\omega(\text{NH})$	764	$\omega(\text{NH})$	748
$\delta(\text{амид III})$	593	$\delta(\text{NO}_3^-)$	714 [ 16, 17, 19 ]
$\pi(\text{C}=\text{O}, \text{выход из плоскости цикла})$	534	$\delta(\text{амид III})$	594, 616
$\delta(\text{C}-\text{N}-\text{C})$	491	$\nu_{s+as}(\text{Cu}\leftarrow\text{O}=\text{C})$	544 [ 19 ]
$\delta_\gamma(\text{скелетные колебания колец})$	467,457	$\delta(\text{C}-\text{N}-\text{C})$	504
		$\delta_\gamma(\text{скелетные колебания колец})$	467

тельные частоты: частоту симметричных валентных колебаний  $\nu_s(\text{N}=\text{O}) \approx 1050\text{—}1060 \text{ см}^{-1}$ , частоту несимметричных дважды вырожденных валентных колебаний  $\nu_{as}(\text{N}=\text{O}) \approx 1350\text{—}1400 \text{ см}^{-1}$  и две частоты деформационных колебаний  $\delta(\text{NO}_3^-) \approx 810\text{—}840$  и  $\approx 710\text{—}730 \text{ см}^{-1}$ . В ИК спектре обычно активны только три частоты:  $\nu_e(\text{NO})$  и две  $\delta(\text{NO}_3^-)$  [17]. На спектре I таковые линии присутствуют в областях 1385, 1052, 825 и 714  $\text{см}^{-1}$ . Это дает нам право говорить, что I содержит некоординированный нитрат-анион.

Соединение I представляет собой кристаллогидрат координационного полимера  $\{[\text{Cu}(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+} \cdot 2(\text{NO}_3^-)\}_n$ . Атом меди находится в частном положении на оси второго порядка. Координационный полиэдр меди представляет собой тригональную бипирамиду, в аксиальном направлении он координирован двумя атомами кислорода O(1) молекул спирокарбона, связанных между собой операцией симметрии  $[-x, y, 0,5-z]$ , угол  $\text{O}(1)\text{Cu}(1)\text{O}(1)^i$  составляет  $175,16(15)^\circ$  (рис. 3, табл. 3 и 4). В экваториальном направлении атом меди координирован атомами кислорода O(2) двух молекул лиганда, которые связаны с опорной молекулой

Рис. 3. Строение соединения I по данным рентгеноструктурного исследования

операциями симметрии  $[-x, y, 0,5-z]$  и  $[x, 1-x, -0,5+z]$  и молекулой воды O(6), которая находится в частном положении на оси второго порядка. Углы OCuO между экваториальными атомами кислорода составляют  $96,80(16)$ — $131,60(8)^\circ$ , между аксиальными и экваториальными —  $87,58(8)$ — $91,60(10)^\circ$ . Интересно отметить, что длина связи Cu—O(1) с аксиальным карбонильным атомом кислорода ( $1,955(2)$  Å) несколько короче связи с экваториальным ( $2,060(3)$  Å). Нитрат-



Т а б л и ц а 3

Длины связей (Å) в структуре I\*

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
Cu(1)—O(1) <sup>1</sup>	1,955(2)	O(2)—C(7)	1,261(4)	N(2)—C(2)	1,467(4)	C(2)—C(6)	1,522(5)
Cu(1)—O(1)	1,955(2)	O(3)—N(5)	1,252(4)	N(3)—C(4)	1,459(4)	C(3)—C(4)	1,535(5)
Cu(1)—O(2) <sup>2</sup>	2,060(3)	O(4)—N(5)	1,241(4)	N(3)—C(7)	1,344(4)	C(4)—C(9)	1,525(5)
Cu(1)—O(2) <sup>3</sup>	2,060(3)	O(5)—N(5)	1,231(4)	N(4)—C(7)	1,325(4)	C(8)—C(9)	1,535(5)
Cu(1)—O(6)	1,916(4)	N(1)—C(1)	1,341(4)	N(4)—C(8)	1,455(4)	C(8)—C(10)	1,524(5)
O(1)—C(1)	1,274(4)	N(1)—C(4)	1,458(4)	C(2)—C(3)	1,534(5)	C(8)—C(11)	1,528(5)
O(2)—Cu(1) <sup>3</sup>	2,060(3)	N(2)—C(1)	1,319(4)	C(2)—C(5)	1,524(5)		

\*Операции симметрии: <sup>1</sup> $[-x, +y, 1/2-z]$ ; <sup>2</sup> $[+x, 1-y, -1/2+z]$ ; <sup>3</sup> $[-x, 1-y, 1-z]$ .

Т а б л и ц а 4

Валентные углы (град.) в структуре I\*

Угол	$\omega, \text{град.}$	Угол	$\omega, \text{град.}$	Угол	$\omega, \text{град.}$	Угол	$\omega, \text{град.}$
O(1)Cu(1)O(1) <sup>1</sup>	175,16(15)	C(1)N(1)C(4)	126,7(3)	N(2)C(2)C(5)	107,8(3)	C(9)C(4)C(3)	117,6(3)
O(1) <sup>1</sup> Cu(1)O(2) <sup>2</sup>	91,61(10)	C(1)N(2)C(2)	125,5(3)	N(2)C(2)C(6)	110,5(3)	O(2)C(7)N(3)	120,8(4)
O(1)Cu(1)O(2) <sup>2</sup>	91,60(10)	C(7)N(3)C(4)	127,1(3)	C(5)C(2)C(3)	108,2(3)	O(2)C(7)N(4)	120,1(3)
O(1)Cu(1)O(2) <sup>3</sup>	91,61(10)	C(7)N(4)C(8)	125,0(3)	C(6)C(2)C(3)	114,3(3)	N(4)C(7)N(3)	119,0(3)
O(1) <sup>1</sup> Cu(1)O(2) <sup>3</sup>	91,60(10)	O(4)N(5)O(3)	120,1(4)	C(6)C(2)C(5)	109,1(3)	N(4)C(8)C(9)	107,2(3)
O(2) <sup>2</sup> Cu(1)O(2) <sup>3</sup>	96,80(16)	O(5)N(5)O(3)	118,6(4)	C(2)C(3)C(4)	116,8(3)	N(4)C(8)C(10)	108,1(3)
O(6)Cu(1)O(1)	87,58(8)	O(5)N(5)O(4)	121,3(4)	N(1)C(4)N(3)	107,0(3)	N(4)C(8)C(11)	109,1(3)
O(6)Cu(1)O(1) <sup>1</sup>	87,58(8)	O(1)C(1)N(1)	117,3(3)	N(1)C(4)C(3)	107,3(3)	C(10)C(8)C(9)	108,2(3)
O(6)Cu(1)O(2) <sup>3</sup>	131,60(8)	O(1)C(1)N(2)	123,1(3)	N(1)C(4)C(9)	108,5(3)	C(10)C(8)C(11)	109,8(4)
O(6)Cu(1)O(2) <sup>2</sup>	131,60(8)	N(2)C(1)N(1)	119,7(3)	N(3)C(4)C(3)	107,8(3)	C(11)C(8)C(9)	114,2(3)
C(1)O(1)Cu(1)	129,8(2)	N(2)C(2)C(3)	106,7(3)	N(3)C(4)C(9)	108,3(3)	C(4)C(9)C(8)	116,7(3)
C(7)O(2)Cu(1) <sup>2</sup>	139,0(2)						

\* Операции симметрии: <sup>1</sup> $[-x, +y, 1/2-z]$ ; <sup>2</sup> $[-x, 1-y, 1-z]$ ; <sup>3</sup> $[+x, 1-y, -1/2+z]$ .

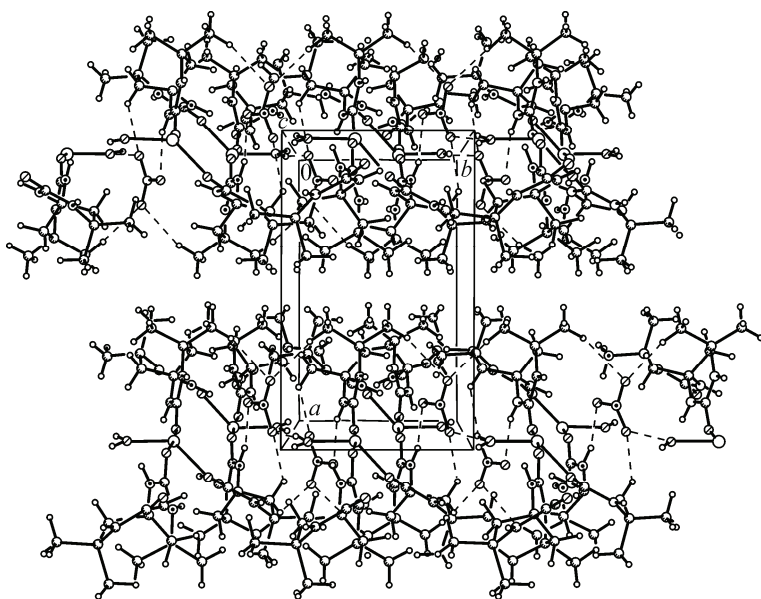


Рис. 4. Общий вид структуры I вдоль направления [100]

анионы находятся за пределами координационной сферы металла. Расстояние Cu...Cu в полимере составляет 8,33 Å.

Шестичленные циклы лигандов находятся в конформации асимметричное полукресло с немного скрученными фрагментами C(4)—N(1)—C(1)—N(2) и C(4)—N(3)—C(7)—N(4) (торсионные углы  $-9,0(6)$  и  $-7,0(5)^\circ$ ) и отклонениями атомов C(2), C(3) и C(8), C(9) от средних плоскостей этих фрагментов на  $0,106(8)$ ,  $-0,487(7)$  и  $0,238(7)$ ,  $-0,360(7)$  Å соответ-

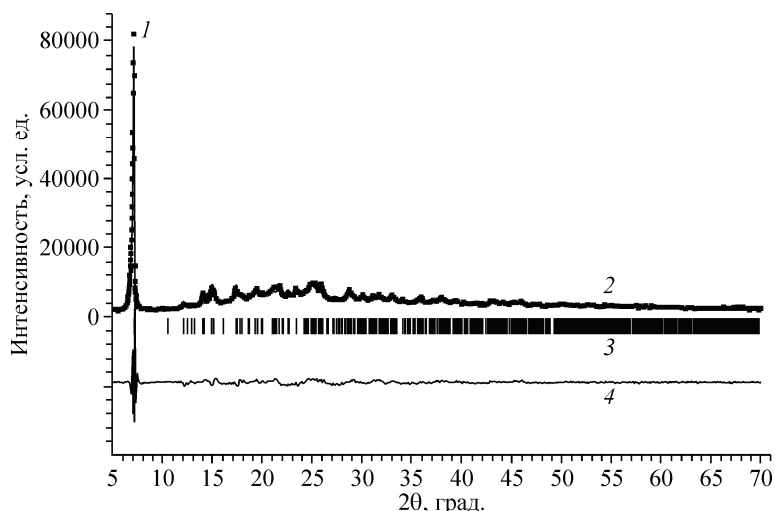
ственно. При этом наблюдаются укороченные внутримолекулярные контакты H(3a)...H(11c) 2,19 и H(9b)...H(6c) 2,14 Å (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов 2,32 Å [21]). Карбонильные группы C(1)—O(1) и C(7)—O(2) удлинены до 1,274(4) и 1,261(4) Å по сравнению со средним значением 1,24 Å для мочевины [21] вследствие координации на атом металла. Связи N(2)—C(1) 1,319(4) и N(4)—C(7) 1,325(4) Å укорочены по сравнению со средним значением 1,35 Å [22], что свидетельствует о сильном сопряжении атомов азота с карбонильными группами.

В кристалле координационные полимерные цепочки связаны в слои параллельно плоскости (1 0 0) за счет образования межмолекулярных водородных связей (BC) N(1)—H(1)...O(3)<sup>i</sup> [i:  $-x, 1-y, 1-z$ ] (H...O 2,16 Å, N—H...O  $165^\circ$ ); N(2)—H(2)...O(2)<sup>ii</sup> [ii:  $x, 1-y, -0,5+z$ ] (H...O 2,06 Å, N—H...O  $143^\circ$ ); N(3)—H(3)...O(1)<sup>i</sup> (H...O 2,31 Å, N—H...O  $130^\circ$ ); N(4)—H(4)...O(4)<sup>iii</sup> [iii:  $x, 1-y, 1/2+z$ ] (H...O 2,16 Å, N—H...O  $167^\circ$ ) и O(6)—H(6)...O(5)<sup>iv</sup> [iv:  $-x, 1+y, 1/2-z$ ] (H...O 1,85 Å, O—H...O  $73^\circ$ ) (рис. 4).

Проведено уточнение параметров решетки I, профильных параметров, фона, общей тепловой поправки и однофазности с помощью РФА. Получены следующие значения параметров решетки ( $T = 293$  K):  $a = 12,535(4)$ ,  $b = 7,3161(13)$ ,  $c = 16,841(5)$  Å,  $\beta = 92,11(2)^\circ$ ,  $V = 1543,4(7)$  Å<sup>3</sup>. В скобках указаны стандартные отклонения величин, полученные в результате уточнения, в единицах последней приведенной цифры. Средний размер кристаллитов в порошковом образце I составляет 37 нм, кроме того, кристаллиты в образце характеризуются довольно заметными микронапряжениями — до 0,5 % элементарных ячеек являются деформированными. При этом на дифрактограмме наблюдаются малоинтенсивные размытые линии, которые не соответствуют основной фазе (рис. 5). Проверка показала, что эти линии не соответствуют нитратам или гидроксонитратам меди разной степени гидратации, которые могли бы остаться в образце после синтеза, либо линиям гидрата или нитрата спирокарбона. Учитывая нанокристалличность образца и наличие микродеформаций в нем, можно предположить, что данное вещество при комнатной температуре либо находится вблизи фазового перехода, либо содержит незначительное количество комплекса с другим соотношением меди, лиганда и воды. Расчеты, выполненные по методу Ритвельда, показывают, что содержание основной фазы в образце составляет  $100 \pm 4$  %, т.е. образец содержит как минимум 96 % основной фазы I.

Таким образом, впервые синтезирован координационный полимер нитрата меди(II) 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, координационный полиэдр меди представляет собой тригональную бипирамиду с координационным числом 5. На основании ИКС и РСА можно сказать, что за счет особенностей своего строения спирокар-

Рис. 5. Результаты уточнения рентгенограммы образца I по методу Ритвельда (экспериментальная рентгенограмма — 1; вычисленная рентгенограмма — 2; положение линий — 3; разностная кривая ( $I_{\text{эксп}} - I_{\text{выч}}$ ) — 4)



бон имеет мостиковую функцию лиганда и способен образовывать координационные мостиковые полимеры.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mahbub A., Fazal H., Khalid L.* // Indian J. Experim. Biology. – 1992. – **30**. – P. 1181.
2. *Зимакова И.Е.* Экспериментальное обоснование возможности применения в медицине нового биологически активного класса химических веществ — производных бициклических бисмочевин: автореф. дис. ... докт. фарм. наук. – Казань: Казан. гос. мед. ин-т, 1978.
3. *Старикович Л.С., Старикович М.А., Речицкий А.Н. и др.* // Журн. біологічні студії / Studia biologica. – 2009. – **3**, № 2. – С. 93.
4. *Старикович Л.С., Дудок Е.П., Сибирная Н.А. и др.* // Журн. медична хімія. – 2009. – **11**, № 1. – С. 57.
5. *Мусатов А.Г., Семяшкіна А.А., Дашевский Р.Ф.* // Журн. хранение и переработка зерна. – 2007. – № 7. – С. 38.
6. *Гуревич А.С., Титов В.А., Бабаева Э.В. и др.* Интродукция, акклиматизация и культивация растений. – Калининград: Сб. науч. тр. Калинингр. ун-та, 1998. – С. 50.
7. *Козичар М.В.* Приемы повышения шерстяной продуктивности овец асканийской тонкорунной породы: дис. ... канд. с.-х. наук. – Херсон: Херсонский гос. аграрный ун-т, 1998.
8. *Нетреба Е.Е., Федоренко А.М.* // Журн. Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Сер. Биология, химия. – 2012. – **25(64)**, № 2. – С. 252.
9. *Нетреба Е.Е., Федоренко А.М.* // Журн. координац. химии. – 2013. – **39**, № 2. – С. 124.
10. *Нетреба Е.Е., Федоренко А.М.* // Журн. структур. химии. – 2013. – **54**, № 2. – С. 319.
11. *Нетреба Е.Е.* // Укр. хим. журн. – 2013. – **79**, № 2. – С. 22.
12. *Нетреба Е.Е., Федоренко А.М., Павлов А.А.* // Журн. наук. вісник Ужгород. ун-ту. Сер. Хімія. – 2011. – **25**, № 1. – С. 107.
13. *Sheldrick G.* // Acta Crystallogr. A. – 2008. – **64**. – P. 112.
14. *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.
15. *Григорьев А.И.* Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений. – М.: МГУ, 1977.
16. *Наканиси К.* Инфракрасные спектры и строение органических соединений. – М.: Мир, 1965.
17. *Харитонов Ю.Я.* Аналитическая химия. Аналитика. Кн. 1. – М.: Высшая школа, 2003.
18. *Wang L., Roitberg A., Meuse C., Gaigalas A.K.* // Spectrochim. Acta, Part A: Mol. Biomol. Spectroscopy. – 2001. – **57**, N 9. – P. 1781.
19. *Накамото К.* ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991.
20. *Баличева Т.Г.* Электронные и колебательные спектры неорганических и координационных соединений. – Л.: Ленингр. ун-т, 1983.
21. *Burgi H.-B., Dunitz J.D.* Structure correlation. Vol.2. – Weinheim: VCH, 1994.
22. *Зедиров Ю.В., Зоркий П.М.* // Успехи химии. – 1989. – **58**, № 5. – С. 713.