

УДК 548.736:546.55/.59:54.057

**ИССЛЕДОВАНИЕ НОВОЙ МОЛЕКУЛЯРНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ
КООРДИНАЦИОННОГО ПОЛИМЕРА НИТРАТА МАРГАНЦА(II)
С 4,4,10,10-ТЕТРАМЕТИЛ-1,3,7,9-ТЕТРААЗОСПИРО[5.5]УНДЕКАН-2,8-ДИОНОМ****Е.Е. Нетреба, А.М. Федоренко**

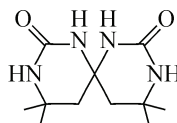
Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, Украина
E-mail: evgtanu@gmail.com

Статья поступила 13 апреля 2012 г.

Синтезирован координационный полимер $\{[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2)_2]^{2+} \cdot 2(\text{NO}_3^-)\}_n$ и определена его структура. Кристаллы моноклинные: пр. гр. $P2_1/c$, $a = 12,3771(3)$, $b = 14,8775(3)$, $c = 18,1388(4)$ Å, $\beta = 106,611(2)^\circ$, $V = 3200,70(12)$ Å³, $d_{\text{выч}} = 1,44$ г/см³, $Z = 4$. Ионы марганца координированы четырьмя атомами кислорода четырех органических лигандов (два из которых являются симметрически независимыми), а также двумя молекулами воды. Координационный полиэдр представляет собой искаженный октаэдр, углы O—Mn—O между соседними атомами кислорода варьируются в диапазоне 83,96(5)—98,11(5)°. Нитрат-анионы находятся во внешней координационной сфере комплекса. Расстояния Mn...Mn в полимере составляют 8,56 Å. Полимерные координационные цепочки в кристалле связаны в слои, перпендикулярные оси b , за счет серии межмолекулярных водородных связей между органическими лигандами, молекулами воды и нитрат-анионами.

Ключевые слова: марганец(II), спирокарбон, координационный полимер, кристаллическая структура, PCA.

Координационные полимеры с лигандами в виде циклических спирибисмочевин относятся к классу практически не изученных веществ. Одним из таких лигандов является 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-дион или спирокарбон (Sk):



Данное вещество как предшественник мочевины обладает рядом ценных биологических свойств: низкий уровень токсичности, $\text{LD}_{50} = 3000$ мг/кг [1], проявляет мембранотропность [2], способно проходить и накапливаться в цитоплазме лейкозных клеток линий L1210 и СЕМ-Т4 мыши и человека соответственно [3]. Также Sk способствует повышению количества белка и снижению крахмалистости в зерне овса [4]. В работе [5] доказана эффективность применения спирокарбона как стимулятора каллюсообразования у Форзиции европейской и стимулятора корнеобразования у Чубушника вечнозеленого. В работе [6] М.В. Козычар показывает эффективность применения спирокарбона как стимулятора роста и развития в овцеводстве. Несмотря на масштабное изучение биологических свойств спирокарбона в литературе отсутствует информация о его координационных соединениях.

Для выяснения специфики формирования координационного полимера Mn(II) и особенностей координации спирокарбона предпринято определение структуры кристаллов $\{[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2)_2]^{2+} \cdot 2(\text{NO}_3^-)\}_n$ (соединение I).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез. Для получения I использовали $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ХЧ) и 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-дион (спирокарбон — Sk), полученный по методике [7], и ацетон (ОСЧ). Для этого гексагидрат нитрата марганца(II) растворяли в небольшом объеме ацетона, затем вносили спирокарбон до растворения 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 светло-коричневого цвета отфильтровывали, промывали ацетоном и сушили на воздухе. Выход по лиганду ~83 %.

Элементный анализ проведен на элементном анализаторе EA-3000 фирмы EuroVector (Италия). Найдено, %: С 37,78, Н 6,01, N 19,84, О 26,10. Для $\{[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2)_2]^{2+} \cdot 2(\text{NO}_3^-)\}_n$ вычислено, % С 37,99, Н 6,38, N 20,14, О 27,60.

ИК спектры исходных реагентов и синтезированного координационного полимера I записывали на спектрофотометре Specord-75IR в области 400—4000 cm^{-1} (суспензия в вазелиновом масле).

РСА. Экспериментальный материал для кристаллов I получен на автоматическом четырехкружном 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 по F^2 полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов до $wR_2 = 0,103$ по 10326 отражениям ($R_1 = 0,045$ по 7489 отражениям с $F > 4\sigma(F)$, $S = 1,08$).

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 № 876570).

Т а б л и ц а 1

Основные кристаллографические данные и характеристики эксперимента для структуры I

Параметр	Значение
Эмпирическая формула	$\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{MnN}_{10}\text{O}_{12}$
Молекулярный вес	695,61
Температура съемки, К	100
Сингония	Моноклинная
Пр. гр.	$P2_1/c$
Параметры ячейки: $a, b, c, \text{Å}$; β , град.	12,3771(3), 14,8775(3), 18,1388(4); 106,611(2)
$V, \text{Å}^3$	3200,70(12)
Z	4
$d_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	1,44
$\mu(\text{MoK}_\alpha), \text{мм}^{-1}$	0,49
$F(000)$	1468
Излучение	MoK_α , графитовый монохроматор
Тип сканирования	ω
$2\theta_{\text{макс}}, \text{град.}$	64,82
R -фактор, %	4,5
Общее число отражений / независимых	19527 / 10326 ($R_{\text{int}} = 0,032$)
Число отражений с $F > 4\sigma(F)$, $S = 1,08$	7489
R (все данные)	$R_1 = 0,075$, $wR_2 = 0,103$

Основные ИК полосы поглощения лиганда и соединения I

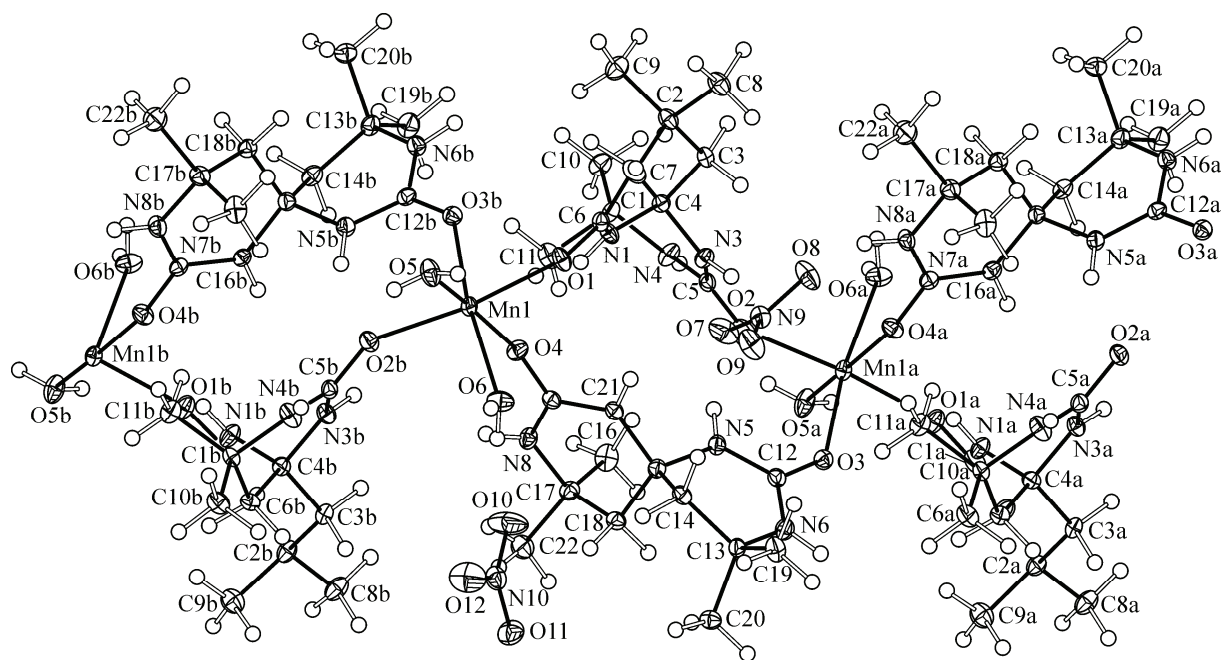
$\nu, \text{см}^{-1}$	Sk · H ₂ O	Соединение I
$\nu_s(\text{H—O—H}), \nu_{as}(\text{H—O—H})$	3480	3480
$\nu_s(\text{N—H}), \nu_{as}(\text{N—H})$	3320, 3280, 3180, 3050	3350, 3280
$\nu(\text{C=O}, \text{амид I})$	1640	1620
$\nu(\text{C—N}) + \delta(\text{CH}_3)$	1450, 1345	1480, 1450
$\nu_{as}(\text{NO}_3^-)$	—	1330
$\nu_{as}(\text{C—O}) + \delta(\text{C—H})$	1250, 1210, 1120	1240, 1210
$\nu_\gamma(\text{скелетные колебания кольца}) + \gamma(\text{—CH}_2\text{—}) + \delta(\text{=C—H}) + \nu_s(\text{NO}_3^-)$	1090, 1010, 820, 770, 750, 620	1100, 1030, 830, 740, 680, 620
$\delta(\text{амид III}) + \pi(\text{C=O}, \text{выход из плоскости цикла})$	590	580
$\delta_\gamma(\text{скелетные колебания кольца})$	490	490

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ИК спектрах соединения I и лиганда наблюдаются следующие полосы (табл. 2). Как видно при сравнении валентных колебаний $\nu(\text{C=O}, \text{амид I})$, происходит смещение на 10 см^{-1} в дальнюю область из-за координирования, а также смещение в ближнюю область $\nu_s(\text{N—H})$ и $\nu_{as}(\text{N—H})$, что характерно для аминогрупп при координированном карбониле [10]. На спектре есть полоса поглощения $\nu(\text{O—H})$, содержащейся воды и набор полос поглощения координированного лиганда. Необходимо ответить, что некоординированный нитрат-анион имеет несколько характеристических линий при $1390, 830, 720 \text{ см}^{-1}$ [11], на спектре соединения I такие линии присутствуют в областях $1350, 840, 730 \text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о том, что нитрат-анион не координирован и находится за сферой координации.

Соединение I представляет собой координационный полимер $\{[\text{Mn}(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+} \cdot 2(\text{NO}_3^-)\}_n$. Ионы марганца координированы четырьмя атомами кислорода четырех органических лигандов (два из которых являются симметрически независимыми), а также двумя молекулами воды. Координационный полиэдр представляет собой искаженный октаэдр с расстояниями Mn—O $2,123(1)–2,256(1) \text{ \AA}$, углы O—Mn—O между соседними атомами кислорода варьируют в диапазоне $83,96(5)–98,11(5)^\circ$. Нитрат-анионы находятся во внешней координационной сфере комплекса (см. рисунок).

Насыщенные циклы молекул органических лигандов различаются своей конформацией. Цикл, содержащий атом N3, находится практически в неискаженной конформации *полукресло* с планарным фрагментом NH—C(=O)—NH—C(spiro) (торсионный угол $1,4(3)^\circ$), атомы C6 и C7 отклоняются от этой плоскости на $-0,315(3)$ и $0,298(3) \text{ \AA}$. Циклы, которые содержат атомы N1 и N7, находятся в конформации асимметричное *полукресло* и характеризуются некоторой непланарностью фрагмента NH—C(=O)—NH—C(spiro) (торсионные углы $11,8(3)$ и $-9,9(3)^\circ$ соответственно) и отклонением атомов C2, C3 и C17, C18 от средней плоскости остальных атомов цикла на $0,479(3)$, $-0,235(3)$ и $-0,311(3)$, $0,354(3) \text{ \AA}$ соответственно. Аналогичная конформация наблюдается и для цикла, содержащего атом N5, но приблизительно планарным является фрагмент NH—C(=O)—NH—C(Me)₂ (торсионный угол $-9,7(3)^\circ$), атомы C14 и C15 отклоняются от этой плоскости на $0,334(3)$ и $-0,344(3) \text{ \AA}$. Углы между средними плоскостями двух циклов молекулы составляют $89,08(4)^\circ$ (для молекулы содержащей N1) и $79,66(5)^\circ$ (для молекулы содержащей N5). Такая конформация циклов приводит к возникновению укороченных внутримолекулярных контактов между NH-группой одного цикла и аксиальной метильной группой другого цикла N1...N11c $2,12$ и N5...N21c $2,24 \text{ \AA}$, а также между метильной и метиленовой группами N7a...N9c $2,19$ и N15a...N20a $2,11 \text{ \AA}$ (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов $2,32 \text{ \AA}$ [12]). Карбонильные группы удлинены до $1,257(2)–1,268(2) \text{ \AA}$ вследствие координации на атом металла.



Строение соединения I по данным рентгеноструктурного исследования

При этом в мочевиновых фрагментах N1—C1(=O1)—N2 и N5—C12(=O3)—N6 длины двух связей C—N практически эквивалентны и близки среднему значению 1,35 Å [13]. В фрагментах N3—C5(=O2)—N4 и N3—C5(=O2)—N4 наблюдается укорочение связей N4—C5 1,331(2) и N8—C16 1,331(2) Å, что свидетельствует о более сильном сопряжении карбонильных групп с этими атомами азота. Расстояния Mn...Mn в полимере составляют 8,56 Å.

Полимерные координационные цепочки в кристалле связаны в слои перпендикулярно оси *b* за счет серии межмолекулярных водородных связей между органическими лигандами, молекулами воды и нитрат-анионами: N1—H1...O4 (H...O 2,17 Å, N—H...O 153°), N2—H2...O12ⁱ [ⁱ 2-*x*, 1-*y*, 2-*z*] (H...O 2,22 Å, N—H...O 133°), N3—H3...O7 (H...O 2,15 Å, N—H...O 139°), N4—H4...O9ⁱⁱ [ⁱⁱ *x*, 1/2-*y*, -1/2+*z*] (H...O 2,15 Å, N—H...O 144°), N5—H5...O2 (H...O 2,01 Å, N—H...O 157°), N7—H7...O6 (H...O 2,24 Å, N—H...O 146°), N8—H8...O8ⁱⁱⁱ [ⁱⁱⁱ 2-*x*, 1/2+*y*, 3/2-*z*] (H...O 2,01 Å, N—H...O 157°), O5—H5a...O9ⁱ (H...O 1,94 Å, O—H...O 174°), O5—H5b...O6ⁱ (H...O 2,15 Å, O—H...O 152°), O6—H6a...O10 (H...O 1,88 Å, O—H...O 169°), O6—H6b...O1ⁱ (H...O 1,93 Å, O—H...O 164°). Слои связаны между собой слабыми водородными связями N6—H6...O11^{iv} [^{iv} 1-*x*, -1/2+*y*, 3/2-*z*] (H...O 2,36 Å, N—H...O 147°).

ВЫВОДЫ

Синтезирован координационный полимер нитрата марганца(II) с 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-дионом или спирокарбоном (Sk). Особенности его молекулярной и кристаллической структуры изучены методом РСА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Трибрат Т.П., Ересько 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. – 3, № 2. – С. 93.
3. Старикович Л.С., Дудок Е.П., Сибирная Н.А. и др. // Науч. журн.: Медична хімія. – 2009. – 11, № 1. – С. 57.
4. Мусатов А.Г., Семяшкіна А.А., Дашевский Р.Ф. // Хранение и переработка зерна. – 2003. – С. 16.
5. Гуревич А.С., Титов В.А., Бабаева Э.В. и др. Сб. научн. труд. Интродукция, акклиматизация и культивация растений, 1998.

6. *Козичар М.В.* Прийоми підвищення вовнової продуктивності овець асканійської тонкорунної породи. Автореф. дис. ... канд. биол. наук. – Херсон: ХНТУ, 1999.
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.M.* // Acta Crystallogr., Sect. A. – 2008. – **64**. – P. 112.
9. *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.
10. *Григорьев А.И.* Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений. – М.: МГУ, 1977.
11. *Наканиси К.* Инфракрасные спектры и строение органических соединений. – М.: Мир, 1965.
12. *Зефирюв Ю.В., Зоркий П.М.* // Успехи химии. – 1989. – **58**, № 5. – С. 713.
13. *Burgi H.-B., Dunitz J.D.* Structure correlation. Vol. 2. – Weinheim: VCH, 1994.