

ТАВРИЧЕСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ В.И. ВЕРНАДСКОГО

На правах рукописи

НЕТРЕБА ЕВГЕНИЙ ЕВГЕНЬЕВИЧ

**СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
СПИРОКАРБОНА С d- И f-МЕТАЛЛАМИ**

(02.00.01 – НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ)

**Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор,

Федоренко Александр Михайлович

Симферополь – 2014

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И АББРЕВИАТУР.....	5
ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	10
1.1. Мочевина и её комплексные соединения.....	10
1.1.1. Комплексные соединения мочевины с солями s-металлов.....	11
1.1.2. Комплексные соединения мочевины с солями p-металлов.....	13
1.1.3. Комплексные соединения мочевины с солями d-металлов.....	14
1.1.4. Комплексные соединения мочевины с солями f-металлов.....	24
1.2. Комплексные соединения замещенных мочевины.....	27
1.3. Комплексные соединения циклических бисмочевин.....	30
1.4. Spiroкарбон и его комплексные соединения.....	32
ВЫВОДЫ ПО ОБЗОРУ ЛИТЕРАТУРЫ.....	34
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	35
2.1. Исходные вещества и реагенты.....	35
2.2. Методики синтеза Spiroкарбона и его соединений.....	36
2.2.1. Синтез моногидрата Spiroкарбона.....	36
2.2.2. Синтез солей Spiroкарбона с p-элементами.....	36
2.2.3. Синтез комплексных соединений Spiroкарбона с нитратами и хлоридами d-металлов.....	38
2.2.4. Синтез комплексных соединений Spiroкарбона с нитратами f-металлов.....	39
2.3. Методы и методики исследования синтезированных соединений.....	39
2.3.1. Элементный анализ.....	39
2.3.2. Термогравиметрический анализ.....	40
2.3.3. Инфракрасная спектроскопия.....	41
2.3.4. Рентгеноструктурный анализ.....	41
2.3.5. Рентгенофазовый анализ.....	42
2.3.6. Электронная спектроскопия поглощения.....	42

2.3.7. Электронная спектроскопия диффузного отражения.....	42
2.3.8. Волюмометрическое измерение поглощения молекулярного кислорода в жидкофазной каталитической реакции окисления кумола.....	43
2.3.9. Исследование росторегулирующей активности комплексов спирокарбона на семенах различных растений.....	45
2.3.10. Исследование ризогенеза у фасоли обыкновенной (<i>Phaseolus vulgaris L.</i>), под воздействием комплексов спирокарбона.....	46
ГЛАВА 3. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МОНОГИДРАТА СПИРОКАРБОНА И ЕГО СОЛЕЙ	47
3.1. Исследование моногидрата спирокарбона.....	47
3.2. Исследование солей спирокарбона с s- и p-элементами.....	52
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3.....	58
ГЛАВА 4. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СПИРОКАРБОНА С d-ЭЛЕМЕНТАМИ.....	59
4.1. Исследование комплексного соединения нитрата скандия.....	59
4.2. Исследование комплексного соединения нитрата марганца(II).....	64
4.3. Исследование комплексного соединения нитрата кобальта(II).....	70
4.4. Исследование комплексного соединения нитрата меди(II).....	76
4.5. Исследование комплексного соединения хлорида цинка.....	81
4.6. Исследование комплексного соединения нитрата иттрия.....	84
4.7. Исследование комплексного соединения нитрата кадмия.....	89
4.8. Исследование комплексного соединения нитрата лантана.....	93
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4.....	96
ГЛАВА 5. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СПИРОКАРБОНА С f-ЭЛЕМЕНТАМИ.....	97
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 5.....	114
ГЛАВА 6. ЗАКОНОМЕРНОСТИ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА, НАБЛЮДАЕМЫЕ У КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ СПИРОКАРБОНА.....	115

6.1. Некоторые закономерности, наблюдаемые в координационных соединениях спирокарбона.....	115
6.2. Каталитические свойства комплекса нитрата Со(II) со спирокарбоном.	118
6.3. Биологические свойства d-комплексов спирокарбона.....	123
6.3.1 Исследование биоактивности d-комплексов спирокарбона на семенах однодольных и двудольных растений.....	123
6.3.2 Исследование ризогенеза у фасоли обыкновенной (<i>Phaseolus Vulgaris L.</i>), сорта Сахарная, под воздействием спирокарбона и его Mn и Zn-комплексов.....	130
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 6.....	131
ВЫВОДЫ.....	133
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	135
ПРИЛОЖЕНИЕ А.....	166
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	167
ПРИЛОЖЕНИЕ В.....	179
ПРИЛОЖЕНИЕ Г.....	186
ПРИЛОЖЕНИЕ Д.....	216
ПРИЛОЖЕНИЕ Е.....	220
ПРИЛОЖЕНИЕ Ж.....	226
ПРИЛОЖЕНИЕ И.....	233
ПРИЛОЖЕНИЕ К.....	240

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И АББРЕВИАТУР

Ab	Альбикар или 2,6-диэтил-2,4,6,8-тетраазобицикло[3,3,0]октан-3,7-дион
ACN	Ацетонитрил
ББМ	Бициклические бисмочевины
Bk	Бикарэт или 2,4,6,8-тетраэтил-2,4,6,8-тетраазобицикло[3.3.0]октан-3,7-дион
BC	Водородная связь
δ	Деформационное колебание
γ	Скелетное колебание
DEU	1,3-диэтилмочевина
DMU	1,3-диметилмочевина
ИКС	Инфракрасная спектроскопия
КС	Координационное соединение
К.Ч.	Координационное число
LD ₅₀	Летальная доза, вызывающая 50% смертность в группе
Mb	Мебикар или 2,4,6,8-тетраметил-2,4,6,8-тетраазобицикло[3.3.0]октан - 3,7-дион
МНК	Метод наименьшего квадрата
NHPI	N-гидроксифталиимид
Sk	Спирокарбон или 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ун-декан-2,8-дион
РСтА	Рентгеноструктурный анализ
РФА	Рентгенофазовый анализ
Ur	Мочевина, карбамид
Ц.а.	Центральный атом
ЭСДО	Электронная спектроскопия диффузного отражения
ЭСП	Электронная спектроскопия поглощения

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность. Производные мочевины – бициклические бисмочевины (ББМ), интенсивно изучаются с 70-х годов XX века. Интерес к этому классу гетероциклических систем вызван, прежде всего, широкими возможностями их использования в фармации в качестве лекарственных средств, в сельском хозяйстве в качестве росторегуляторов, фитогормонов и других отраслях [1].

ББМ классифицируют на бициклооктановые, бициклононановые, бициклодекановые, пуриновые, спирибициклононановые и спирибициклоундекановые подклассы, координирование их с катионами металлов происходит предпочтительнее через атомы кислорода, чем через атомы азота [2–4].

В настоящее время получено большинство ББМ и проводятся их доклинические, биохимические и биологические исследования, но не изучены их координационные соединения (КС) [5–7]. Современные исследования ББМ, как амбидентатных лигандов, проводятся в отрыве от исследований их координирующих способностей и особенностей структурных свойств. Поэтому разработка методологического подхода к синтезу КС ББМ, исследование их состава, строения и свойств являются, безусловно, актуальной задачей [8–17].

Работа выполнена в соответствии с планом НИР ТНУ имени В.И. Вернадского по теме «Совершенствование химико-технологических процессов; исследование физико-химических свойств координационных соединений» (рег.номера 0106U003194 и 0111U000644).

Цель работы: Синтез и выявление структурных особенностей комплексов различных металлов с представителем спирибициклоундеканового подкласса – 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-дионом или спирокарбоном. В соответствии с целью были поставлены следующие задачи:

Разработать и реализовать на практике методики синтеза КС s-, p-, d-, f-металлов со спирокарбоном.

Установить состав и строения, области термостабильности и способ координации спирокарбона в полученных КС методами С, Н, N элементного анализа, термогравиметрии, ИКС, РСтА.

Определить состав синтезированных соединений в кристаллическом состоянии и водных растворах методами РФА, ЭСДО и ЭСП.

Изучить особенности координации спирокарбона катионами металлов различных семейств Периодической системы химических элементов.

Научная новизна: Усовершенствована методика синтеза спирокарбона с выходом 94–96%; впервые получен и структурно охарактеризован его моногидрат. Синтезировано на основе Sk 20 новых КС – 3d-металлов (Sc, Mn(II), Co(II), Cu(II), Zn); нитратов РЗЭ(III) (Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) и Cd(II), а также 3 новые соли спирокарбона. Впервые проведено систематическое и целенаправленное исследование их структур. Установлено, что спирокарбон с большинством d-металлов образует – комплексные металлополимеры, с f-металлами – биядерные комплексы. Критерием типа образующегося комплекса является эффективный ионный радиус центрального атома: если ионный радиус больше 103 пм, то формируется биядерный комплекс, если меньше – полиядерный комплексный металлополимер. Для биядерных комплексов лантанидов выявлен тетрад-эффект, выражающийся в гадолиниевом изломе, из-за чего многие кристаллографические параметры для комплекса гадолиния выпадают из монотонности изменения периодических свойств в ряду лантанидов. Установлено, что КС лантанидов устойчивы в водных растворах, геометрия координационных полиэдров сохраняется и отвечает данным монокристалльного РСтА, комплексы Co(II) и Cu(II) неустойчивы в водных растворах, и, попадая в данную среду, претерпевают гидратацию, из-за чего происходит изменение геометрии координационного полиэдра. Выявлено, что КС нитрата Co(II) со спирокарбоном проявляет каталитическую активность в жидкофазной реакции окисления кумола молекулярным кислородом при постоянном давлении.

Практическая значимость работы. Расширен круг биядерных и полиядерно-полимерных металлокомплексов с бициклической бисмочевинной – спирокарбоном. Полученные КС могут быть использованы в качестве излучающих материалов в OLED-технологии изготовления дисплеев; КС Mn(II), Co(II), Cu(II), Zn – как стимуляторы развития однодольных растений; КС Mn(II) – как индуктор ризогенеза; комплекс Co(II) – катализатор жидкофазного окисления алкиларенов молекулярным кислородом. Результаты диссертационной работы нашли практическое применение в научных исследованиях химического факультета Таврического национального университета.

Положения, выносимые на защиту:

- использование метода растворимости малорастворимого лиганда позволяет получать координационные соединения нитратов d-металлов и РЗЭ с 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-дионом (спирокарбоном);

- бициклическая бисмочевина – спирокарбон, координируется металлами по карбонильной группе карбамидного фрагмента;

- d-металлы формируют со спирокарбоном комплексные металлополимеры (Sc, Mn(II), Co(II), Cu(II), Cd и Zn), а f-металлы – биядерные комплексы (Pr(III), Nd(III), Sm(III) – Lu(III)). Критерием формирования типа комплекса является эффективный ионный радиус атома – комплексообразователя;

- для КС f-металлов проявляется тетрад-эффект, заключающийся в том, что ряд кристаллографических и структурных параметров КС гадолиния выпадают из монотонного изменения периодических свойств.

Апробация работы: основные результаты работы представлены на международных конференциях: I and II International Conference «Applied Physico-Inorganic Chemistry» (Sevastopol, 2011, 2013); II Міжнародної науково-практичної конференції «Координаційні сполуки: синтез і властивості» (Ніжин, 2013); II Международной научно-технической конференции "Современные проблемы физики, химии и биологии. ФизХимБио-2013" (Севастополь, 2013).

Личный вклад автора. Постановка цели и задач исследований проведены совместно с научным руководителем. Синтезы всех соединений осуществлены автором лично. ИК спектры записывали совместно с к.х.н. Е.М. Софроновой (ГНУ НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, г. Харьков). Рентгеноструктурные и рентгенофазовые исследования проведены совместно с д.х.н., профессором О.В. Шишкиным, ассистентом Р.И. Зубатюком и к.х.н. В.Н. Баумером (ГНУ НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, г. Харьков). Кинетические исследования выполнены совместно с к.х.н. М.А. Компанцом (Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.Н. Литвиненко, г. Донецк). Интерпретация и анализ полученных результатов работы выполнены соискателем лично.

Диссертант выражает глубокую благодарность всем соавторам работ.

Публикации: по теме диссертации опубликовано 28 работ, из них 5 статей в реферируемых российских журналах из Перечня ВАК и 10 тезисов докладов на конференциях.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на 251 странице печатного текста, состоит из введения, шести глав, выводов, списка использованной литературы (261 источник), содержит 96 рисунков, 35 таблиц и приложения на 87 страницах, содержащие 54 таблицы и 46 рисунков.

связей, в области низких частот – деформационные колебания аминогрупп. В области 1650 см^{-1} расположены полосы деформационных колебаний H_2O , а в области 1450 см^{-1} полосы деформационных колебаний C-N связей.

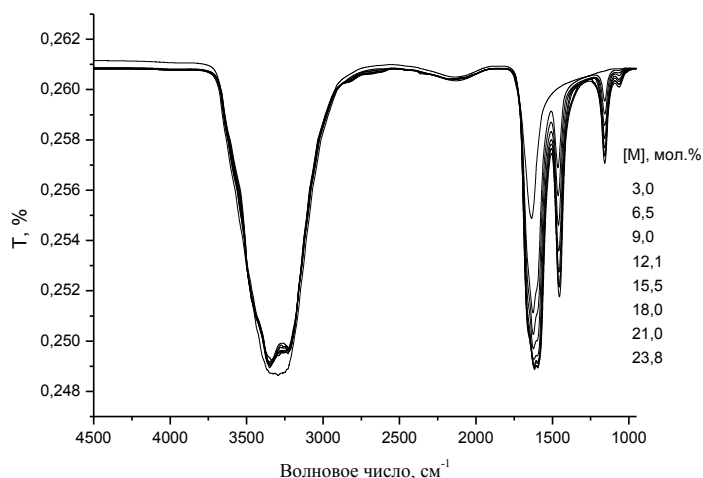


Рисунок 1.1 – ИК спектры водных растворов мочевины

При координации через C=O группу мочевиного фрагмента наблюдается смещение в длинноволновую область, а также смещение в ближневолновую область $\nu(\text{NH}_2)$. При координации через атом азота аминогруппы происходит обратное смещение полос поглощения, что является

качественным критерием для определения типа координации мочевины [25].

В литературе описано большое число КС солей металлов с мочевиной [26–31]. В этих соединениях мочевины, как правило, координирована через атом кислорода, но известны случаи её координации и через атом азота [32–33].

1.1.1. Комплексные соединения мочевины с солями s-металлов

С солями s-металлов Ur образует аддукты и комплексные соединения с координацией через атом кислорода. Так, в работе [34] кристаллы $[\text{MgUr}_6]\text{Br}_2 \cdot 4\text{Ur}$ были получены при медленном испарении водного раствора бромида магния и мочевины в молярном соотношении 1:10 (рисунок 1.2).

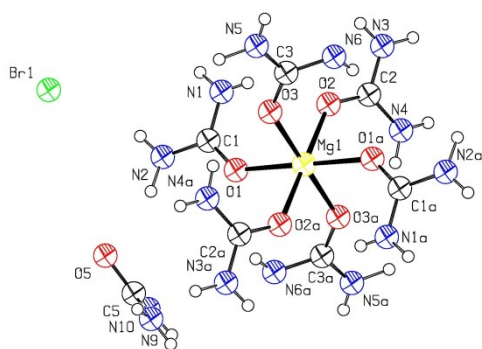


Рисунок 1.2 – Структура $[\text{MgUr}_6]\text{Br}_2 \cdot 4\text{Ur}$, по данным РСТА

Кристаллы $[\text{MgUr}_6]\text{Br}_2 \cdot 4\text{Ur}$ моноклинные, пространственная группа $P2_1/c$, $a=9,723(4)$, $b=7,228(3)$, $c=23,751(9)\text{Å}$, $\beta=95,79(4)^\circ$. Атом магния октаэдрически

координирует шесть атомов кислорода молекул мочевины. Остальные четыре

молекулы мочевины формируют водородные связи с бромид-анионами за пределами координационной сферы.

Авторами работы [35], для решения вопроса о подавлении гигроскопичности дефолианта $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$ при хранении, проведен синтез устойчивого на воздухе КС мочевины и $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$ (рисунок 1.3). Кристаллы $[\text{MgUr}_6](\text{ClO}_3)_2$ моноклинные, пространственная группа $P2_1/n$, $a=10,435(2)$, $b=7,312(3)$, $c=14,596(2)\text{\AA}$, $\beta=101,29(2)^\circ$, $Z=2$, $V=1092,2(9)\text{\AA}^3$. Атом магния октаэдрически координирует шесть атомов кислорода молекул мочевины. Длина связи $\text{Mg}-\text{O}(1)$ равна $2,096(2)$, $\text{Mg}-\text{O}(2) - 2,078(2)$, $\text{Mg}-\text{O}(3) - 2,067(2)\text{\AA}$. Хлорат-анионы находятся за пределами координационной сферы.

Аналогичные синтезы с MgSO_4 [36], MgBr_2 [37] и $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ [38] дают подобные по строению КС – $[\text{MgUr}_4(\text{H}_2\text{O})\text{SO}_4]$, $[\text{MgUr}_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}_2$, $[\text{MgUr}_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$. КЧ магния равны 6, координационные полиэдры – октаэдры.

Также проведены синтезы КС мочевины с сульфатом кальция [39] и азидом стронция [40]. Сульфат кальция образует с мочевиной комплекс состава $[\text{CaSO}_4 \cdot 4\text{Ur}]$, кристаллы триклинные, пространственная группа $P\bar{1}$, $a=10,708$, $b=10,114$, $c=6,410\text{\AA}$, $\alpha=91,3$, $\beta=101,29(2)$, $\gamma=91,0^\circ$. Кристаллы $[\text{Sr}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{Ur}]$ получали при взаимодействии $\text{Sr}(\text{N}_3)_2$ с водным раствором мочевины. Кристаллы моноклинные, пространственная группа $P2_1/a$, $a=12,993(4)$, $b=7,177(1)$, $c=7,896(1)\text{\AA}$, $\beta=98,98(1)^\circ$, $V=727,28\text{\AA}^3$, $Z=4$.

Структурная информация о комплексных соединениях других солей s-металлов с мочевиной в литературе отсутствует, что может быть объяснено слабой координирующей способностью катионов металлов, слабой лигандной природой мочевины, а также сильной гидратацией катионов s-металлов.

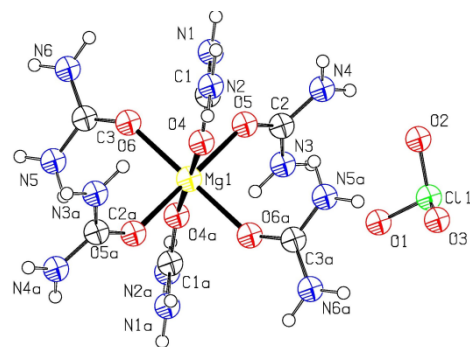


Рисунок 1.3 – Структура $[\text{MgUr}_6](\text{ClO}_3)_2$, по данным РСТА

1.1.2. Комплексные соединения мочевины с солями р-металлов

С солями р-металлов мочевины образует аддукты и КС также с координацией через атом кислорода [41–46].

В работе [41] авторы при смешивании спиртового раствора нонагидрата перхлората галлия (1 моль) и мочевины (6 моль) с последующим выпариванием раствора, получили $[\text{GaUr}_6](\text{ClO}_4)_3$, бесцветные игольчатые кристаллы с температурой разложения 179°C устойчивые на воздухе.

В работе [42] исследованы комплексы $[\text{AlUr}_6](\text{ClO}_4)_3$ и $[\text{GaUr}_6](\text{ClO}_4)_3$, выявлены фазовые переходы и доказана индивидуальность соединений.

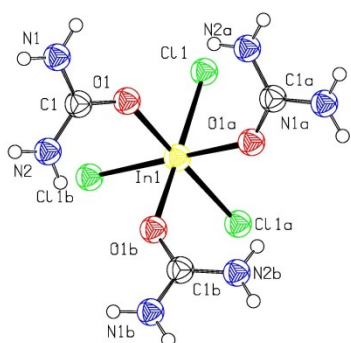


Рисунок 1.4 –
Структура комплекса
 $[\text{InUr}_3\text{Cl}_3]$, по данным
РСТА

На основании элементного анализа, ИК спектроскопии и термогравиметрического анализа в работах [43–44] приводится исследование комплекса $[\text{AlUr}_6](\text{NO}_3)_3$.

Для создания полупроводников на основе нитридов металлонаноструктур получены комплексы хлоридов алюминия, галлия, индия с мочевиной [45]. Кристаллы $[\text{InUr}_3\text{Cl}_3]$ кубические, пространственная группа $\text{Pa}\bar{3}$, $a=13,91760(10)\text{\AA}$, $V=2695,83(3)\text{\AA}^3$, $Z=24$ (рисунок 1.4).

Кристаллы $[\text{GaUr}_6]\text{Cl}_3$ гексагональные, пространственная группа $\text{P}\bar{3}\text{c}1$, $a=16,495(7)\text{\AA}$, $c=14,697(8)\text{\AA}$, $V=3463,2(3)\text{\AA}^3$, $Z=24$ (рисунок 1.5).

Получен комплекс диметилолова и мочевины $[\text{Sn}(\text{CH}_3)_2(\text{Ur})_4]\cdot(\text{C}_2\text{H}_6\text{NO}_4\text{S}_2)_2\cdot\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ [46]. Кристаллы моноклинные, пространственная группа $\text{C}2/\text{c}$, $a=47,600(6)$, $b=6,6063(8)$, $c=22,135(2)\text{\AA}$, $\beta=116,371(9)^\circ$, $V=6236,4(12)\text{\AA}^3$, $Z=8$ (рисунок 1.6).

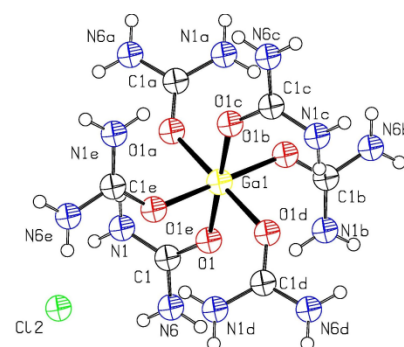


Рисунок 1.5 – Структура
комплекса $[\text{GaUr}_6]\text{Cl}_3$, по
данным РСТА

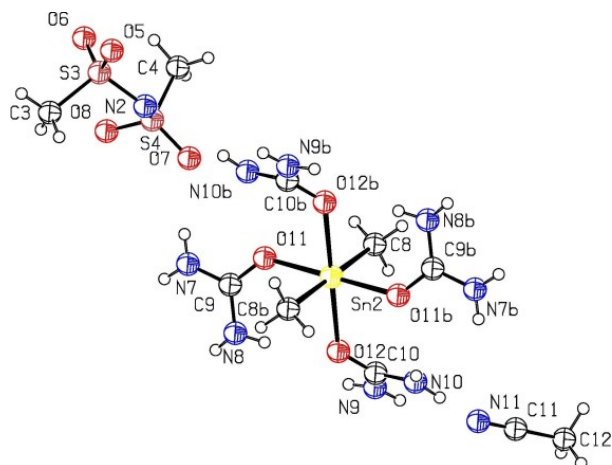


Рисунок 1.6 – Структура
 $[\text{Sn}(\text{CH}_3)_2(\text{Ur})_4] \cdot (\text{C}_2\text{H}_6\text{NO}_4\text{S}_2)_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{N}$,
 по данным РСтА

Структурная информация о КС других солей р-металлов с мочевиной в литературе так же отсутствует, что может быть объяснено очень слабой координирующей способностью р-металлов из-за заполненного (n-1)d-уровня, сильным гидролизом катионов р-металлов в водной среде и низкой растворимостью большинства их солей в неполярных растворителях.

1.1.3. Комплексные соединения мочевины с солями d-металлов

Координационные соединения солей d-металлов с мочевиной достаточно хорошо изучены, координирование мочевины происходит через атомы кислорода, но имеется информация и о координации через атомы азота [47–102].

В серии исследований [47–52] авторы, изучая закономерности взаимодействия в системах соль железа(III) (кобальта(II), никеля (II))–Ur–неорганическая кислота–вода, проводят синтезы координационных соединений, определяют их составы и физико-химические характеристики. Синтезированные соединения охарактеризованы по данным ИКС и квантово-механических расчетов, определены составы соединений, но авторы не приводят какой либо структурной информации.

В работах [53–55] авторы описывают синтез комплекса $[\text{FeUr}_6](\text{NO}_3)_3$, доказывают его состав по данным элементного анализа, ИКС и рентгенофазового анализа, и предлагают применение $[\text{FeUr}_6](\text{NO}_3)_3$ для получения химически чистых оксидов железа – $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 .

Синтез и структура комплексов $[\text{VUr}_6](\text{ClO}_4)_3$ и $[\text{VUr}_6][\text{I}_3]_3$ описаны в работах [56–57]. Кристаллы $[\text{VUr}_6][\text{I}_3]_3$ тригональные, пространственная группа $R\bar{3}$, $a=21,673(4)$, $c=12,608(2)\text{\AA}$, $\beta=90^\circ$, $V=5129,1(17)\text{\AA}^3$, $Z=6$ (рисунок 1.7).

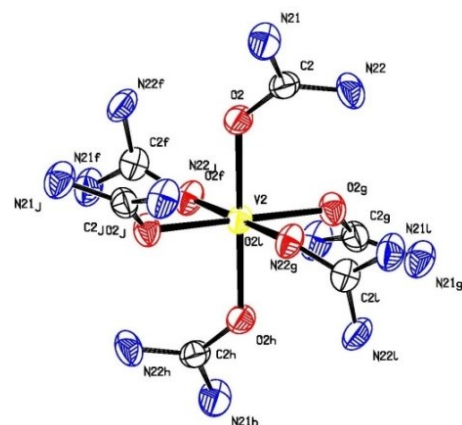


Рисунок 1.7 – Структура катиона $[\text{VUr}_6]^{3+}$, по данным РСТА

Различными авторами получен ряд комплексов хрома(III) с Ur: $[\text{CrUr}_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_3$ [58], $[\text{CrUr}_6](\text{ClO}_4)_3$ [59], $[\text{CrUr}_6][\text{Cr}(\text{CN})_6] \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{SO} \cdot 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ [60].

Кристаллы $[\text{CrUr}_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_3$ моноклинные, пространственная группа $P2_1/c$, $a=18,3338(4)$, $b=16,5472(4)$, $c=13,9252(3)\text{\AA}$, $\beta=106,3260(10)^\circ$, $V=4054,19(16)\text{\AA}^3$, $Z=8$ (рисунок 1.8). У хрома реализуется КЧ 6, молекулы Ur координированы через атомы кислорода.

В работе [61] описан синтез комплекса $\text{CrCl}_3 \cdot 2\text{Ur} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, состав комплекса охарактеризован по данным элементного анализа, ИКС и термогравиметрического анализа. Проведено исследование антибактериальной активности методом дисков по отношению к *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Aspergillus flavus*, *Candida albicans*, *Bacillus subtilis* и *Staphylococcus aureus*. Выявлено, что КС подавляет развитие *Bacillus subtilis* и *Escherichia coli*.

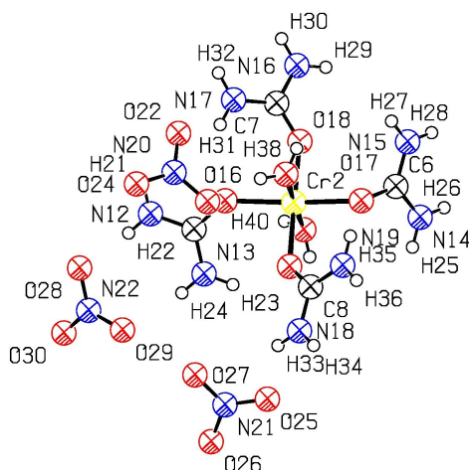


Рисунок 1.8 – Структура $[\text{CrUr}_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_3$, по данным РСТА

Как известно, безводные соединения титана(III), особенно галогениды не устойчивы на воздухе из-за быстрого окисления до титана(IV) и гидролиза [62]. В работе [63] описано получение $\text{Ti}^{\text{III}}[\text{OC}(\text{NH}_2)_2]_6\text{Cl}_3$ для последующего синтеза нанопорошка TiO_2 . $\text{Ti}^{\text{III}}[\text{OC}(\text{NH}_2)_2]_6\text{Cl}_3$ представляет собой порошок розово-фиолетового цвета, хорошо растворимый в воде. Кристаллы $\text{Ti}^{\text{III}}[\text{OC}(\text{NH}_2)_2]_6\text{Cl}_3$ гексагональные,

пространственная группа $P\bar{3}c1$, $a=16,438(4)$, $c=15,423(3)\text{\AA}$, $\alpha=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$, $V=3608,9(13)\text{\AA}^3$. Комплекс изоструктурен описанным ранее комплексам AlCl_3 и GaCl_3 с мочевиной[45].

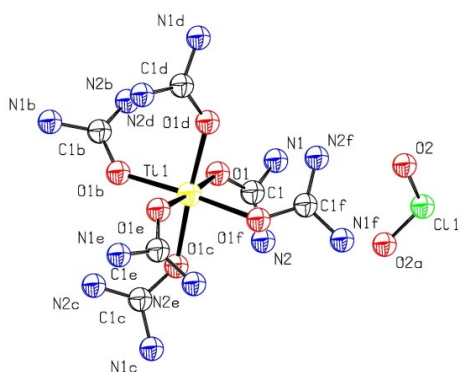


Рисунок 1.9 – Структура $[\text{TiUr}_6](\text{ClO}_4)_3$, по данным РСТА

Аналогичные синтезы проведены в работах [64–65], кристаллы $[\text{TiUr}_6](\text{ClO}_4)_3$ ромбоэдрические. Пространственная группа $P\bar{3}c$, $a=18,132(5)$, $c=14,149(5)\text{\AA}$, $\alpha=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$ (рис 1.9).

КС кобальта(II) с Ur получены и изучены в [66–67]. Авторы [67] проводят реакцию между мочевиной и CoI_2 в мольном отношении 12:1 в EtOH . Кристаллы $[\text{CoUr}_6]\text{I}_2 \cdot 4\text{Ur}$ моноклинные, пространственная группа $P2_1/c$, $a=9,844(4)$, $b=7,268(3)$, $c=24,12(1)\text{\AA}$, $\beta=98,12(1)^\circ$ (рисунок 1.10).

Синтез комплекса $[\text{CoUr}_4](\text{NO}_3)_2$ описан в работе [68], комплекс охарактеризован с помощью элементного анализа и данных ИКС. Доказано, что координация происходит через атомы кислорода молекул мочевины. Термическое поведение комплексов $[\text{CoUr}_4](\text{NO}_3)_2$ и $[\text{CoUr}_6](\text{NO}_3)_2$ описано в работе [69].

В работах [70–71] показано, что характер фаз, кристаллизующихся из водных растворов, содержащих соль никеля(II) и Ur, определяется процессами комплексообразования и трансформации структуры растворителя в насыщенных растворах.

Авторы работы [72] предположили определенную последовательность процесса структурообразования в насыщенных водно-карбамидных растворах галогенидов кобальта и никеля. По их мнению, инициатива структурообразования принадлежит карбамиду. Среди комплексов $[\text{M}(\text{Ur})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{2+}$, находящихся в равновесии в растворе, комплексы предельного состава $[\text{M}(\text{Ur})_6]^{2+}$ первыми

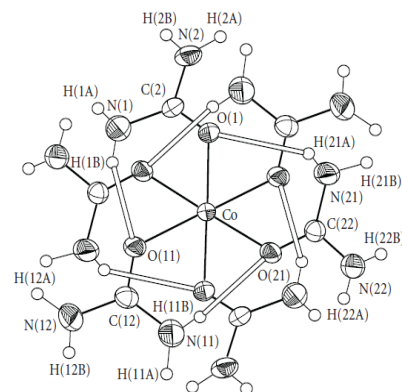


Рисунок 1.10 – Структура $[\text{CoUr}_6]\text{I}_2 \cdot 4\text{Ur}$, по данным РСТА

начинают постройку кристаллического зародыша. Первичный процесс кристаллизации заключается в присоединении этих комплексов к уже существующим в растворе карбамидным лентам. Дальнейшая кристаллизация происходит путем смыкания таких «лент с подвесками», захватом ионов галогена и созданием того общего структурного мотива, который был выявлен при исследовании $\text{CoI}_2 \cdot 10\text{Ur}$ и $\text{NiI}_2 \cdot 10\text{Ur}$ [73].

В связи с высокой способностью карбамида к структурообразованию [74], из насыщенного раствора соли кобальта при высоком содержании карбамида (>35%) независимо от природы аниона кристаллизуются исключительно комплексы состава $[\text{M}(\text{Ur})_6]^{2+}$, которые могут содержать внешнесферные молекулы карбамида. При постепенном понижении содержания карбамида в растворе существует несколько вариантов структуры, реализующихся в зависимости от конкретных условий кристаллизации и ведущих к образованию комплексов различного состава.

Состав карбамидных комплексов может изменяться в широких пределах [26], причем для галогенидов максимальное отношение металл:карбамид равно 1:10. Структуры соединений, содержащих 10 моль карбамида на 1 моль соли, подробно изучены авторами работы [72]. В структуре $\text{CoBr}_2 \cdot 10\text{Ur}$, шесть молекул карбамида находятся во внутренней сфере, образуя комплексные катионы $[\text{Co}(\text{Ur})_6]^{2+}$ октаэдрической формы и расположенные колонками.

В гексакарбамидных комплексах переходных элементов молекулы карбамида координированы через атом кислорода по вершинам октаэдра, а анион кислоты находится во внешней сфере [66]. Углы металл-кислород-углерод в таких комплексах равны $131\text{--}136^\circ$ и мало зависят от размера и степени окисления центрального атома. В зависимости от размера центрального атома меняется лишь расстояние $\text{M}\text{--}\text{O}$ [75].

Сведения о структурах комплексов галогенидов переходных элементов с карбамидом при более низком содержании карбамида весьма ограничены. В частности, высказано предположение о слоистой структуре соединения состава $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{Ur}$ [76].

При дефиците карбамида возможно образование комплекса, в состав которого входят молекулы карбамида, воды и хлорид-ионы, например $[\text{Co}(\text{Ur})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$ [77].

На основании мессбауэровских и инфракрасных спектров комплексов состава $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{Ur}$ и $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{Ur}$ показано наличие у этих соединений полимерного строения [78]. Благодаря присутствию мостиковых атомов хлора координационное число центрального атома равно шести. Следует отметить, что авторы [79] приписывают комплексу состава $\text{Fe}(\text{Ur})_4\text{Cl}_2$ полимерное строение с мостиковыми атомами хлора, в то время как комплексы состава $[\text{Fe}(\text{Ur})_6]\text{Hal}_3$, согласно данным мессбауэровской спектроскопии, должны быть мономерами.

Карбамидные комплексы галогенидов металлов с соотношением металл:карбамид, равным 1:8, неизвестны, однако в литературе имеются данные о структуре комплекса состава $\text{Ni}(\text{NCS})_2 \cdot 8\text{Ur}$ [80], построенной из комплексных молекул $[\text{Ni}(\text{NCS})_2\text{Ur}_4]$ и внешнесферных молекул мочевины. Таким образом, как и в случае декакарбамидных комплексов галогенидов переходных элементов, во внешней сфере находится 4 молекулы карбамида.

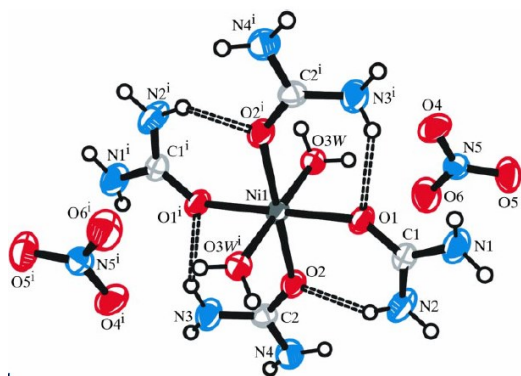


Рисунок 1.11 – Структура $[\text{NiUr}_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$, по данным РСТА

Авторы работы [81] получили и исследовали комплекс $[\text{NiUr}_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$. Кристаллы $[\text{NiUr}_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ моноклинные, пространственная группа $P2_1/n$, $a=6,4580(2)$, $b=18,0522(5)$, $c=7,5331(3)\text{\AA}$, $\beta=95,758(2)^\circ$, $V=873,79(5)\text{\AA}^3$, $Z=2$ (рисунок 1.11).

Методом РСТА определена структура комплексного соединения хлорида кадмия с мочевиной $[\text{CdCl}_2 \cdot \text{Ur}]$ [82–83], кристаллы триклинные, пространственная группа $P1$, $a=2,778$, $b=8,185$, $c=10,051\text{\AA}$, $\alpha=74,80$, $\beta=81,77$, $\gamma=81,78^\circ$, $V=295,0\text{\AA}^3$. Структура содержит сдвоенные цепочки из атомов кадмия и атомов хлора, окаймленные молекулами мочевины.

Авторами [84] была определена структура комплексного соединения иодида кадмия с мочевиной $[\text{Cd}(\text{Ur})_6][\text{CdI}_3]_2$. Кристаллы моноклинные, пространственная группа $P2_1/c$, $a=12,694(3)$, $b=6,886(2)$, $c=13,161(3)\text{\AA}$, $\beta=100,58(2)^\circ$, $Z=4$ (рисунок 1.12). Рентгеноструктурное исследование показало, что структура содержит два сорта атомов кадмия: один входит в состав комплексного катиона $[\text{Cd}(\text{Ur})_6]^{2+}$ и октаэдрически координирует молекулы мочевины через атом кислорода (рисунок 1.12 А), а второй атом кадмия тетраэдрически координирует атомы йода и образует вместе с ними цепочный анион $[\text{CdI}_3]^-$ (рисунок 1.12 Б). Таким образом, формула соединения может быть представлена в виде $[\text{Cd}(\text{Ur})_6][\text{CdI}_3]_2$. В катионе связи $\text{Cd}-\text{O}$ ($2,24-2,28\text{\AA}$) немного длиннее, чем в $\text{CdCl}_2 \cdot \text{Ur} - 2,232\text{\AA}$, углы $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ в упорядоченных фрагментах (133° и 136°) типичны для комплексов металлов с мочевиной [84].

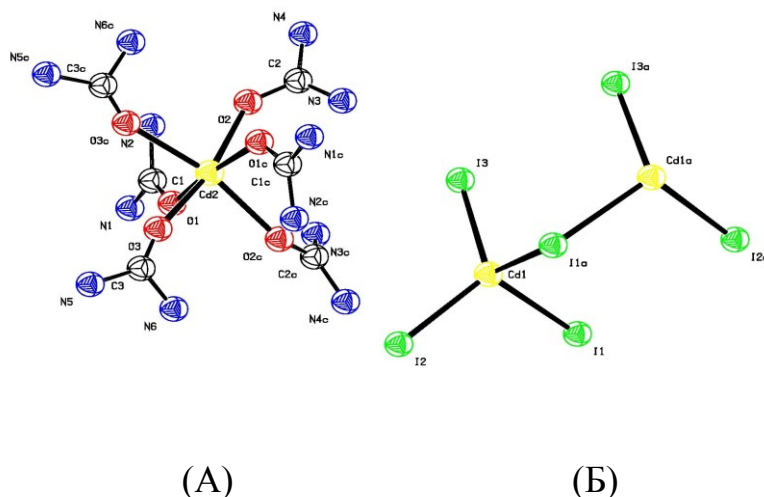


Рисунок 1.12 – Строение комплексного катиона $[\text{Cd}(\text{Ur})_6]^{2+}$ (А), фрагмент цепочечного аниона $[\text{CdI}_3]^-$ (Б), по данным РСТА

соотношением $\text{Fe}:\text{Ur} = 1:6$ [85].

Получены и изучены координационные соединения марганца(II) и Ur [86–87]. Состав $[\text{MnUr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_2]$ охарактеризован по данным элементного анализа, ИКС и термогравиметрии. На основании данных ИКС авторы делают вывод о координации мочевины через атомы кислорода.

При изучении систем, содержащих иодид металла, карбамид и воду, было установлено, что марганец, кобальт, никель и некоторые другие металлы образуют по несколько карбамидсодержащих комплексов с мольным отношением карбамид:металл от 1 до 10, в системе $\text{FeI}_2-\text{Ur}-\text{H}_2\text{O}$ обнаружено лишь одно комплексное соединение с

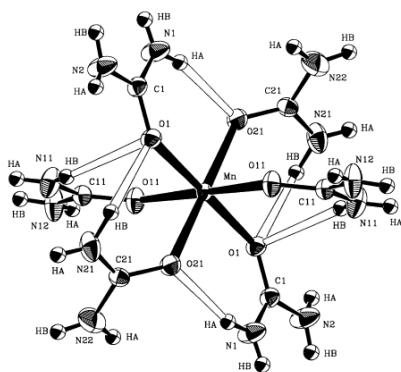


Рисунок 1.13 – Структура комплекса $[\text{MnUr}_6]\text{Br}_2$, по данным РСТА

Рентгеноструктурное исследование комплекса $[\text{MnUr}_6]\text{Br}_2$ описано в работе [87]. Кристаллы $[\text{MnUr}_6]\text{Br}_2$ моноклинные, пространственная группа $P2_1/c$, $a=10,086(7)$, $b=7,748(6)$, $c=13,15(1)\text{Å}$, $\beta=93,37(2)^\circ$, $Z=2$ (рисунок 1.13).

В литературе описано комплексное соединение иодида цинка с мочевиной $[\text{ZnUr}_2\text{I}_2]$ [88]. Соединение представляет собой молекулярный тетраэдрический комплекс (рисунок 1.14), в котором атом цинка координирует Ur через атомы кислорода [89]. Кристаллы $[\text{ZnUr}_2\text{I}_2]$ моноклинные, пространственная группа $P2_1/c$, $a=12,694(3)$, $b=6,886(2)$, $c=13,161(3)\text{Å}$, $\beta=100,58(2)^\circ$, $Z=4$ (рисунок 1.14).

В литературе имеются данные о структуре мочевиных комплексов цинка и кадмия с другими анионами. Комплекс $[\text{Zn}(\text{Ur})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ имеет молекулярное строение, атом цинка имеет тетраэдрическое окружение из четырех атомов кислорода [90]. В соединениях состава $[\text{M}(\text{Ur})_2(\text{HCOO})_2]$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}$) атом металла имеет октаэдрическое окружение: в вершинах октаэдра находятся две молекулы мочевины и четыре мостиковых формиат-аниона, в результате чего образуется полимерный многоядерный комплекс $[\text{M}(\text{Ur})_2(\text{HCOO})_2]_n$ [91–92].

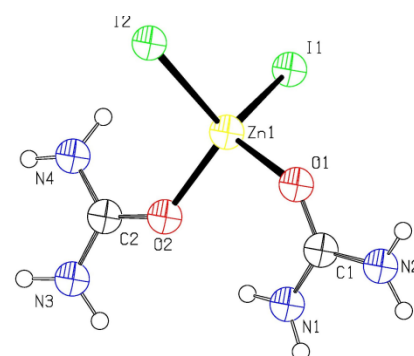


Рисунок 1.14 – Структура $[\text{ZnUr}_2\text{I}_2]$, по данным РСТА

Результаты рентгеноструктурного исследования комплекса $[\text{Zn}(\text{Ur})_6](\text{NO}_3)_2$ приведены в работе [93], кристаллы моноклинные, пространственная группа $C2/c$, $a=17,0337(6)$, $b=18,0092(5)$, $c=7,3550(2)\text{Å}$, $\beta=109,651(2)^\circ$, $Z=4$ (рисунок 1.15).

При неполном замещении молекул воды у атома цинка в гексагидрате нитрата цинка с сохранением октаэдрической конфигурации получен комплекс $[\text{ZnUr}_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ [94]. Состав и строение комплекса охарактеризованы с помощью элементного анализа, ИКС и РСТА. Кристаллы $[\text{ZnUr}_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ моноклинные, пространственная группа $P2_1/n$, $a=6,4239(11)$, $b=17,690(4)$, $c=7,5877(13)\text{\AA}$, $\beta=91,138(14)^\circ$, $Z=2$.

Авторы [95] изучая взаимодействие различных соотношений гипофосфита меди и мочевины (в мольном соотношении от 1:1 до 1:8), получили кристаллы координационного металлополимера $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2(\text{Ur})]_n$. Кристаллы $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2(\text{Ur})]_n$ моноклинные, пространственная группа $C2/c$, $a=12,5540(3)$, $b=7,4686(2)$, $c=8,2628(3)\text{\AA}$, $\beta=100,2722(13)^\circ$, $Z=4$ (рисунок 1.16).

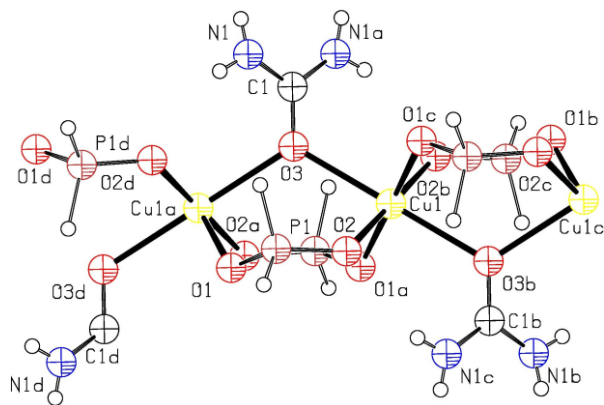


Рисунок 1.16 – Структура металлополимера $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2(\text{Ur})]_n$, по данным РСТА

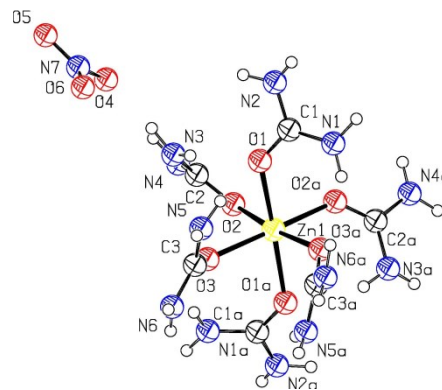


Рисунок 1.15 – Структура комплекса $[\text{Zn}(\text{Ur})_6](\text{NO}_3)_2$, по данным РСТА

Синтезирован биядерный комплекс Ur и гидроксида медь(II) [96], и на основании элементного анализа, ИК спектроскопии, электронных спектров поглощения и измерений магнитной восприимчивости установлено, что его состав – $[\text{Cu}(\text{OH})_2\text{Ur}]_2$.

Структурно охарактеризован биядерный комплекс $[\text{Cu}(\text{HCOO})_2\text{Ur}]_2$ [97] (рисунок 1.17).

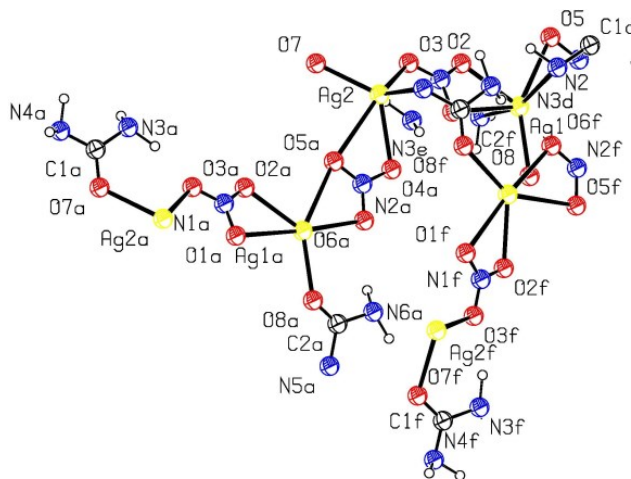
Расстояние Cu–Cu в комплексе составляет 2,657(7)Å, что больше на 0,043Å, чем величина 2,614Å, найденная в моногидрате ацетата меди(II) [97].

Синтезирован и охарактеризован по данным элементного анализа, термогравиметрии и ИКС комплекс $\text{Cu}(\text{Ur})_4\text{Cl}_2$ [98].

Как уже указывалось ранее, мочевины в большинстве случаев

координируется через атомы кислорода, но существует несколько описанных соединений, в которых координация мочевины осуществляется либо через атомы кислорода и азота одновременно, либо только через атомы азота.

Так, в работе [99] описан комплексный металлополимер $[(\text{AgNO}_3)_2\text{Ur}_2]_n$, кристаллы моноклинные, пространственная группа $P2_1/n$, $a=6,314(4)$, $b=16,886(4)$, $c=10,270(8)$ Å, $\beta=104,80(5)^\circ$, $V=1068(1)$ Å³, $Z=4$.



молекула мочевины образуют мостики между атомами серебра, формируя полимерную структуру слоя.

В литературе описаны координационные соединения золота(III) с мочевиной. Так, авторы работы [100] предлагают синтез комплекса $[\text{AuUr}_4]\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ из $\text{Na}[\text{AuCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и мочевины в диэтиловом эфире. Состав комплекса $[\text{AuUr}_4]\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ охарактеризован по данным элементного анализа, ИКС и термогравиметрического анализа.

Получен centrosymmetric димер $[\text{HgUrCl}_2]_2$ [101]. Кристаллы относятся к пространственной группе $P\bar{1}$, $a=8,56(1)$, $b=11,335(5)$, $c=6,758(3)\text{\AA}$, $\alpha=103,4(1)$, $\beta=97,4(1)$, $\gamma=75,5(1)^\circ$, $Z=4$ (рис 1.19).

Молекула Ur в $[\text{HgUrCl}_2]_2$ координирована через атом кислорода к двум атомам ртути(II) в виде моста, благодаря чему образуется система связей, формирующая кристалл.

В комплексе состава $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot \text{Ur}$ катионы La^{3+} расположены внутри десятивершинников, вершины которых составлены атомами кислорода от трех ацетат-анионов и первой молекулы карбамида. Вторая молекула карбамида не участвует в координации La^{3+} . Такие молекулы в кристалле контактируют между собой и с комплексами лантана через водородные связи, образуя бесконечные плоские ленты. Таким образом, основу структуры составляют чередующиеся бесконечные колонки из полиэдров лантана и плоские ленты из молекул карбамида [102].

Таким образом, структурная информация о комплексных соединениях солей d-металлов с мочевиной в литературе представлена в большом количестве, что может быть объяснено сильной координирующей способностью d-металлов из-за наличия вакантных мест на $(n-1)d$ -подуровне и хорошей растворимостью солей этих металлов в неполярных растворителях.

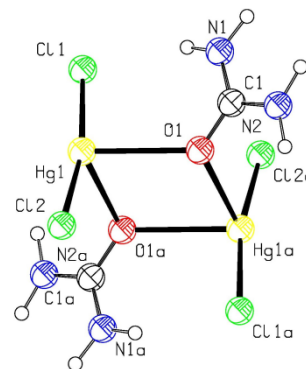


Рисунок 1.19 –

Структура $[\text{HgUrCl}_2]_2$,
по данным РСтА

1.1.4. Комплексные соединения мочевины с солями f-металлов

Координационные соединения солей f-металлов (лантанидов и актинидов) с мочевиной изучены достаточно хорошо, основной интерес обусловлен тем, что эти соединения с необходимыми люминесцентно-спектральными свойствами перспективны для использования в таких областях как светотехника, оптоэлектроника, лазерные технологии т.п. [103].

Авторы работ [104–106] проводят синтезы координационных соединений солей РЗЭ $[\text{Ln}(\text{Ur})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{I}_3$, где Ln = Nd, Eu, Gd, Dy, Ho, Er и структурно описывают их.

Синтез комплексного соединения $[\text{Ce}(\text{Ur})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{I}_3$ осуществлен в работе [104], кристаллы моноклинные, пространственная группа P2/n, $a=7,769(5)$, $b=10,654(6)$, $c=14,660(9)\text{\AA}$, $\beta=102,04(5)^\circ$, $Z=2$.

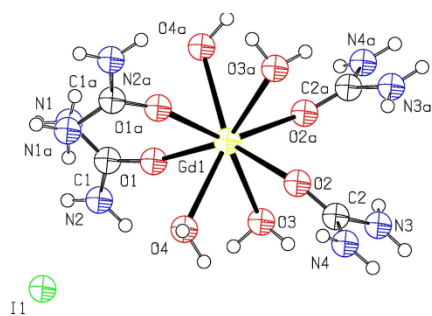


Рисунок 1.20 – Структура $[\text{Gd}(\text{Ur})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{I}_3$, по

данным РСТА

$[\text{Tm}(\text{Ur})_4(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$ во внутреннюю сферу комплекса входят два бидентатных нитрат-аниона [107].

Получен комплекс $[\text{Tm}(\text{Ur})_7][\text{I}_3]_3 \cdot 2\text{I}_2$ [108], кристаллы моноклинные, пространственная группа $P2_1/n_1$, $a=8,4315(18)$, $b=27,314(7)$, $c=19,606(4)\text{\AA}$, $\beta=93,510(5)^\circ$, $V=4506.8(17)\text{\AA}^3$, $Z=4$ (рисунок 1.21).

Также авторами [108] описаны изоструктурные комплексы $[\text{Yb}(\text{Ur})_6][\text{I}_3]_3$ и $[\text{Lu}(\text{Ur})_6][\text{I}_3]_3$.

С мочевиной также получена серия комплексов состава $2\text{CeCl}_3 \cdot \text{Ur}$, $\text{CeCl}_3 \cdot \text{Ur}$, $\text{CeCl}_3 \cdot 2\text{Ur}$, $\text{CeCl}_3 \cdot 3\text{Ur}$, $\text{CeCl}_3 \cdot 4\text{Ur}$ [104].

Кристаллы комплекса $[\text{Gd}(\text{Ur})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{I}_3$ моноклинные, P2/n, $a=7,7114(16)$, $b=10,4629(19)$, $c=14,715(2)\text{\AA}$, $\beta=102,079(16)^\circ$, $Z=2$ (рисунок 1.20).

В кристаллической структуре комплекса нитрата тулия с карбамидом

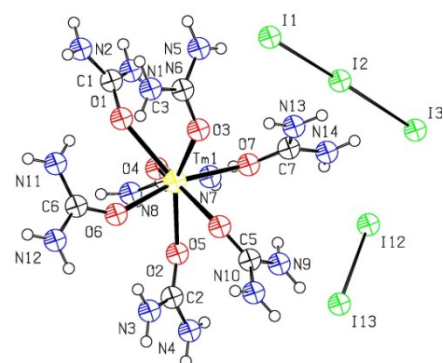


Рисунок 1.21 – Структура $[\text{Tm}(\text{Ur})_7][\text{I}_3]_3 \cdot 2\text{I}_2$, по данным РСТА

Кристаллическая структура $[\text{Pr}(\text{Ur})_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3]\cdot\text{Ur}\cdot\text{H}_2\text{O}$ описана в [109]. Кристаллы соединения неодима(III), такого же состава, изоструктурны комплексу празеодима описаном в [110].

Так, в системах, содержащих иодид лантана, мочевины и воду, наблюдается образование полииодид-ионов в водном растворе, однако кристаллический комплекс получить не удается [111]. В то же время взаимодействие карбамидных комплексов лантаноидов состава $[\text{Ln}(\text{Ur})_5]\text{I}_3$ с йодом в водной среде при 0°C приводит к образованию соединений $[\text{Ln}(\text{Ur})_5]\text{I}_3\cdot 4\text{I}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$) [112–115]. Исследование системы $[\text{Yb}(\text{Ur})_5]\text{I}_3\text{--I}_2\text{--H}_2\text{O}$ при 0°C показало отсутствие твердой фазы, состоящей из комплексного полииодида иттербия. Однако было установлено существование комплексов с мольным

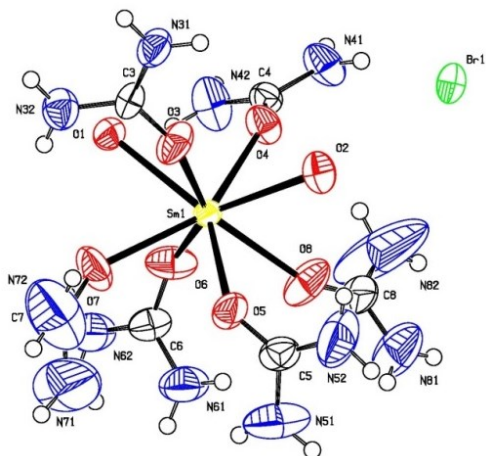


Рисунок 1.22 – Структура комплекса $[\text{Sm}(\text{Ur})_6(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}_3$, по данным РСТА

отношением $\text{I}_2:[\text{Yb}(\text{Ur})_5]\text{I}_3$, равным 4:1 (с температурой плавления -4°C) и 1:1 [116]. На основании сравнения изотерм растворимости в системах $[\text{Ln}(\text{Ur})_5]\text{I}_3\text{--I}_2\text{--H}_2\text{O}$ и температур плавления образующихся соединений сделан вывод об уменьшении устойчивости от легких лантанидов к более тяжелым [115].

Описаны комплексы мочевины и самария(III) – $[\text{Sm}(\text{Ur})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_3$ и $[\text{Sm}(\text{Ur})_6(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}_3$ [117].

Кристаллы $[\text{Sm}(\text{Ur})_6(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}_3$ триклинные, пространственная группа $\text{P}\bar{1}$, $a=8,825(2)$, $b=10,531(8)$, $c=14,741(9)\text{\AA}$, $\alpha=96,86(5)$, $\beta=104,16(4)$, $\gamma=105,89(5)^\circ$, $V=1251,9(13)\text{\AA}^3$, $Z=2$ (рисунок 1.22).

По сравнению с лантанидами КС актинидов представлены только соединениями урана(VI), тория(IV) и нептуния(V), что связано со стоимостью соединений актинидов и их радиоактивностью.

Авторы работы [118] приводят рентгеноструктурное исследование кристаллов $[\text{UO}_2\text{Ur}_4(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$, кристаллы моноклинные, пространственная группа $P2_1/c$, $a=9,99(2)$, $b=14,99(3)$, $c=13,18(3)\text{\AA}$, $\beta=100,08(3)^\circ$, $V=1251,9(13)\text{\AA}^3$, $Z=4$ (рисунок 1.23). При полном вытеснении воды из внутренней сферы получен комплекс $[\text{UO}_2\text{Ur}_5](\text{NO}_3)_2$ [119], кристаллы моноклинные, пространственная группа $P2_1/n$, $a=15,944(8)$, $b=8,952(4)$, $c=15,394(6)\text{\AA}$, $\beta=106,31(3)^\circ$, $V=2108,8\text{\AA}^3$, $Z=4$.

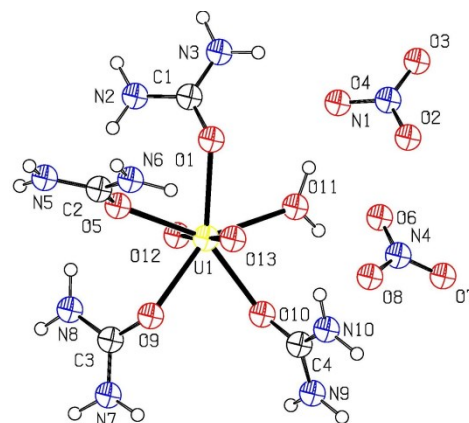


Рисунок 1.23 – Структура

комплекса $[\text{UO}_2\text{Ur}_4(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$,

по данным РСТА

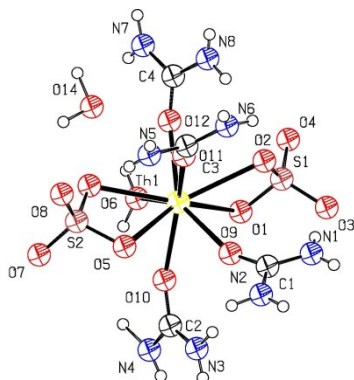


Рисунок 1.24 – Структура

$[\text{Th}(\text{SO}_4)_2\text{Ur}_4(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$,

по данным РСТА

$\beta=93,52(4)^\circ$, $V=4210(6)\text{\AA}^3$, $Z=8$ (рисунок 1.24).

Исследованы комплексы нептуния(V) с мочевиной: $[\text{NpO}_2\text{Ur}_5](\text{NO}_3)$, $[\text{NpO}_2\text{Ur}_5]\text{ClO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{NpO}_2\text{ClUr}_4]$ [124–125].

Кристаллы $[\text{NpO}_2\text{Ur}_5](\text{NO}_3)$ моноклинные, пространственная группа $P2_1$, $a=11,142(2)$, $b=7,6379(9)$, $c=11,143(2)\text{\AA}$, $\beta=108,9(1)^\circ$, $Z=2$, $V=897,1(2)\text{\AA}^3$ (рисунок 1.25).

Так же описаны и охарактеризованы и другие комплексы уранила и мочевины: $[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})\text{Ur}_3][\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]$ [120], $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{Ur}_2]$ [121] и серия комплексов α - $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{Ur}_2]$, β - $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{Ur}_2]$, $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)\text{Ur}_3](\text{NO}_3)$, $[\text{UO}_2\text{Ur}_5](\text{NO}_3)_2$ [122].

Авторами [123] описан синтез и структура комплекса тория(IV) – $[\text{Th}(\text{SO}_4)_2\text{Ur}_4(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, кристаллы моноклинные, пространственная группа $C2/c$, $a=16,17(1)$, $b=8,15(1)$, $c=32,01(1)\text{\AA}$,

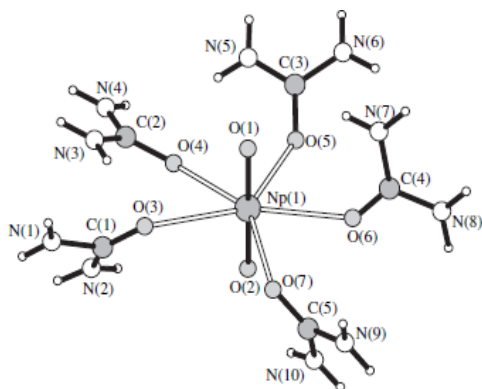


Рисунок 1.25 – Структура катиона $[\text{NpO}_2\text{Ur}_5]^+$, по данным РСТА

Кристаллы $[\text{NpO}_2\text{Ur}_5]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

триклинные, пространственная группа $P1$, $a=9,134(2)$, $b=10,748(2)$, $c=11,762(2)\text{Å}$, $\alpha=114,32(3)$, $\beta=90,33(3)$, $\gamma=90,46(3)^\circ$, $Z=2$, $V=1052,1(4)\text{Å}^3$.

Кристаллы $[\text{NpO}_2\text{ClUr}_4]$ моноклинные, пространственная группа $C2/c$, $a=10,448(5)$, $b=12,166(6)$, $c=11,596(6)\text{Å}$, $\beta=98,79(4)^\circ$, $Z=4$, $V=1456,7(13)\text{Å}^3$.

1.2. Комплексные соединения замещенных мочевины

Ранее было показано, что катионы металлов, относящиеся к жестким кислотам Льюиса (в рамках теории ЖМКО Пирсона), координируют молекулы карбамида через атомы кислорода, а мягкие (например, палладий и платина) – через атомы азота [126]. Значит, для замещенных мочевины также будут реализовываться такие же тенденции.

В литературе структурная информация о моно и диаминозамещенных мочевинах представлена очень ограниченно, наибольшее число данных приведено о КС с 1,3-диметилмочевиной (DMU).

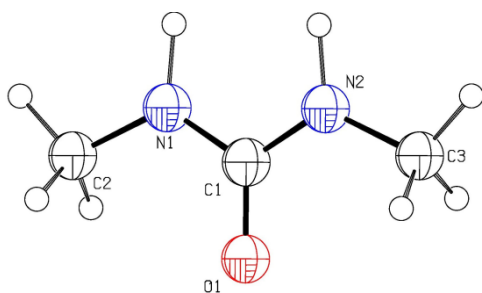


Рисунок 1.26 – Структура DMU, по данным РСТА

1,3-диметилмочевина образует

бесцветные, гигроскопичные кристаллы. По данным [127] кристаллы принадлежат к моноклинной сингонии, пространственная группа C_2 , $a=4,569(1)$, $b=11,400(1)$, $c=10,348(1)\text{Å}$, $\beta=102,74(1)^\circ$, $Z=4$, $V=525(2)\text{Å}^3$ (рисунок 1.26).

Но также существует информация о других двух структурах DMU [128]: орторомбической, пространственная группа $Fdd2$, $a=10,3483$, $b=6,1408$, $c=11,5913\text{Å}$ и ромбической, пространственная группа $P2_12_12_1$, $a=4,9790$, $b=10,7750$, $c=4,5764\text{Å}$.

В литературе встречаются серия работ с описанием комплексных соединений DMU с солями d-металлов [129–137].

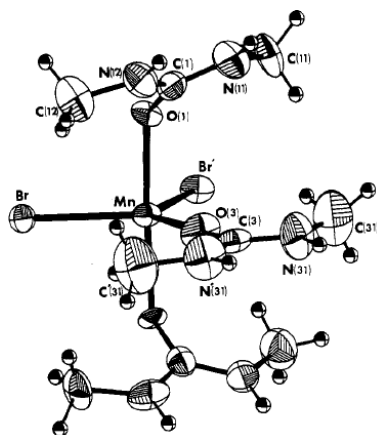


Рисунок 1.27 – Структура $[\text{Mn}(\text{DMU})_3\text{Br}_2]$, по данным РСТА

Получены комплексы иттрия состава $[\text{Y}(\text{DMU})_6][\text{YCl}_6]$ и $[\text{Y}(\text{NO}_3)_3(\text{DMU})_3]$ [129].

Комплекс $[\text{Mn}(\text{DMU})_3\text{Br}_2]$ получен в работе [130]. Атом марганца координирует три атома кислорода молекул DMU и два бромид-иона, полиэдр – пентагональная пирамида (рисунок 1.27).

Также известен комплекс $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2(\text{DMU})_3]$ [131], кристаллы моноклинные, пространственная группа $P2_1/n$, $a=17,665(8)$, $b=8,819(4)$, $c=13,509(7)\text{Å}$, $\beta=112,34(1)^\circ$, $Z=4$, $V=1946,5(2)\text{Å}^3$.

Синтезированы и структурно охарактеризованы комплексы DMU с хлоратами переходных 3d-металлов: $[\text{Mn}(\text{DMU})_6](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Ni}(\text{DMU})_6](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Cu}(\text{OClO}_3)_2(\text{DMU})_4]$, $[\text{Zn}(\text{DMU})_6](\text{ClO}_4)_2$ [132]. Комплексы марганца(II), никеля(II) и цинка изоструктурны, КЧ равны 6, молекулы DMU координированы через атомы кислорода (рис 1.28).

Также получены комплексы $[\text{Co}(\text{DMU})_6](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Co}(\text{DMU})_6](\text{BF}_4)_2$, $[\text{Co}(\text{DMU})_6](\text{NO}_3)_2$ [133].

В работе [134] описана группа комплексов никеля(II) – $[\text{Ni}(\text{DMU})_3]\text{X}_2$, где X – Cl, Br, I, ClO_4 , NO_3 , NCS. Координационный полиэдр – октаэдр, координирование DMU происходит через атомы кислорода.

В этаноле получен комплекс $[\text{Zn}(\text{DMU})_2\text{I}_2]$ [135], полиэдр – тригональная пирамида, К.Ч.=4, DMU координируется атомом цинка через атомы кислорода.

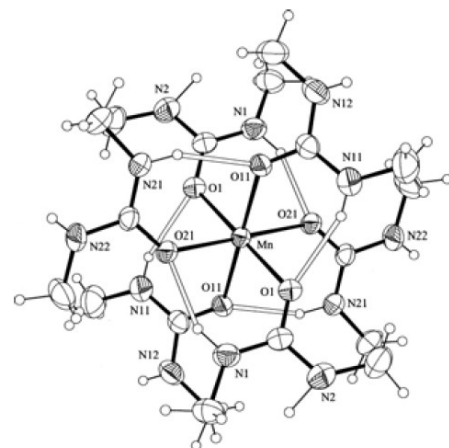


Рисунок 1.28 – Структура комплексного иона $[\text{Mn}(\text{DMU})_6]^{2+}$, по данным РСТА

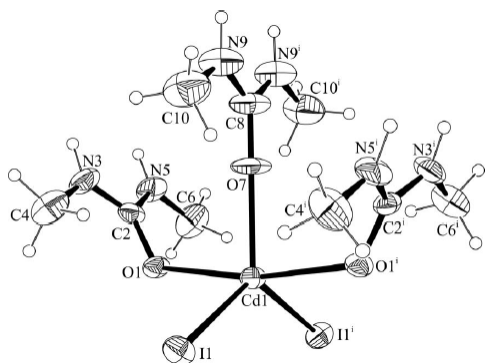


Рисунок 1.29 – Структура комплекса $[\text{Cd}(\text{DMU})_3\text{I}_2]$, по данным РСТА

Авторами [136] в водной среде получен комплекс $[\text{Cd}(\text{DMU})_3\text{I}_2]$, кристаллы моноклинные, пространственная группа $C2/c$, $a=13,712(9)$, $b=8,807(5)$, $c=17,265(9)\text{\AA}$, $\beta=108,74(5)^\circ$, $Z=4$, $V=1974(2)\text{\AA}^3$ (рисунок 1.29).

Получен и описан комплекс $[\text{Fe}(\text{DMU})_6](\text{ClO}_4)_2$ [137], centrosymmetric complex isostructural with previously obtained complexes of manganese(II), nickel(II) and cobalt(II) [132].

В литературе также описаны комплексные соединения DMU с солями f-металлов [138]. Кристаллы $[\text{Pr}(\text{DMU})_6][\text{PrCl}_6]$, $[\text{Nd}(\text{DMU})_6][\text{NdCl}_6]$, $[\text{Gd}(\text{DMU})_6][\text{GdCl}_6]$, $[\text{Er}(\text{DMU})_6][\text{ErCl}_6]$ представляют собой молекулярные комплексы, в которых центральный атом монодентатно связан с шестью молекулами DMU через атомы кислорода

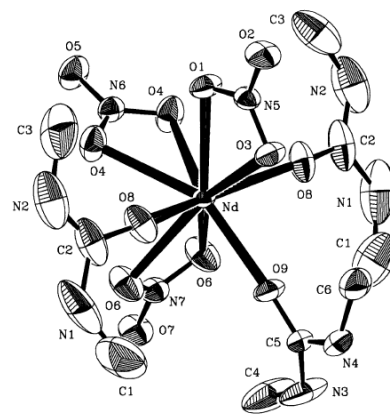


Рисунок 1.30 – Структура $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_3(\text{DMU})_3]$, по данным РСТА

(рисунок 1.30).

Кристаллы $[\text{Pr}(\text{NO}_3)_3(\text{DMU})_3]$, $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_3(\text{DMU})_3]$, $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3(\text{DMU})_3]$, $[\text{Er}(\text{NO}_3)_3(\text{DMU})_3]$ – молекулярные комплексы, в которых центральный атом монодентатно координирует молекулы диметилмочевины через атомы кислорода и бидентатно нитрат-ионы (рис 1.31).

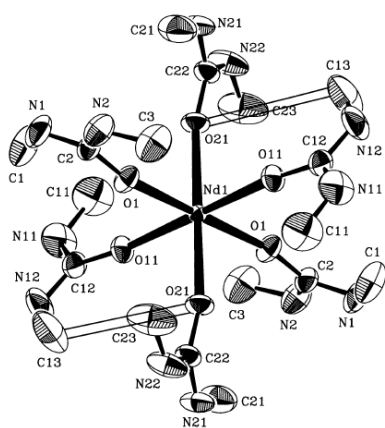


Рисунок 1.31 – Структура $[\text{Nd}(\text{DMU})_6]^{3+}$, по данным РСТА

через атомы кислорода.

Из комплексов f-металлов получен и описан: $[\text{Er}(\text{DMU})_6\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_3$ [139], DMU координируется

Комплексные соединения DMU с металлами других групп и подгрупп периодической системы химических элементов не получены и не описаны в данный момент времени.

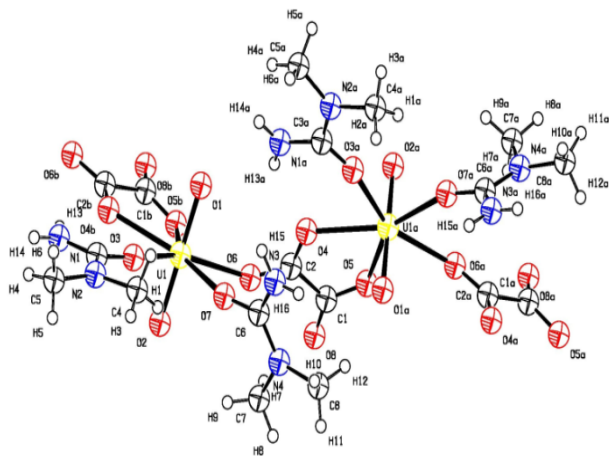


Рисунок 1.32 – Структура комплекса $[\text{UO}_2(\text{CONH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2)(\text{C}_2\text{O}_4)]_n$, по данным РСТА

Из представителей N,N-диалкилмочевин получен координационный металлополимер оксалата уранила с 1,1-диметилкарбамидом [140]. Кристаллы $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\{\text{CONH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\}_2]_n$ моноклинные, пространственная группа P_c, $a=7,4608(15)$, $b=8,8283(18)$, $c=11,756(2)\text{Å}$, $\beta=107,21(3)^\circ$, $Z=2$, $V=739,7(3)\text{Å}^3$ (рисунок 1.32).

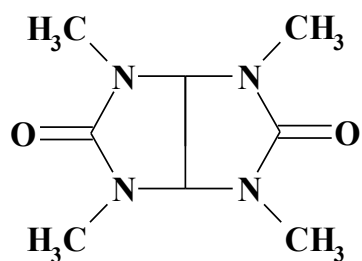
Известно несколько комплексов 1,3-диэтилмочевины (DEU): $[\text{Co}(\text{DEU})_6](\text{BF}_4)_2$, $[\text{Co}(\text{DEU})_6](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Ni}(\text{DEU})_6](\text{ClO}_4)_2$ и $[\text{Zn}(\text{DEU})_6](\text{ClO}_4)_2$ [141] и $[\text{Mn}(\text{DEU})_6][\text{MnBr}_4]$ [142].

Комплексные соединения других замещенных мочевины структурно не описаны в данный момент времени.

1.3. Комплексные соединения циклических бисмочевин

Координационные соединения циклических бисмочевин практически не изучены [143]. Это объясняется тем, что интерес вызывают только те соединения, в которых циклическая бисмочевина обладает набором ценных биологических свойств [144].

В настоящее время в медицинской практике используется первый представитель нового класса психотропноактивных препаратов – 2,4,6,8-тетраметил-2,4,6,8-тетраазобисцикло[3.3.0]октан-3,7-дион (мебикар) или Mb (I), коммерческое название Адаптол [145–156].



(I)

Авторами работ [157–158], получены и описаны комплексы мебикара состава: $[\text{Co}(\text{Mb})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{Mb})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_2]$, $[\text{NiMb}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2$, и $[\text{Cu}_2(\text{Mb})_3\text{Br}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CdCl}_2 \cdot \text{Mb} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{Mb} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{Mb} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{Mb} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CdX}_2 \cdot \text{Mb}$ ($\text{X}=\text{Br}$, I , NCS), $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 1,5\text{Mb} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{Mb}$, $\text{ZnI}_2 \cdot \text{Mb}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{Mb}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 0,5\text{Mb}$. Полученные комплексные соединения охарактеризованы по данным элементного анализа, ИК спектроскопии и КР спектроскопии. Доказано, что координирование Mb происходит через атомы кислорода мочевиновых фрагментов, что подтверждается понижением частоты амид-I и повышением частоты деформационных колебаний метиламинных групп.

Так же получены и охарактеризованы комплексы с 2,6-диэтил-2,4,6,8-тетраазобисцикло[3.3.0]октан-3,7-дионом [159–162] или альбикаром (Ab) [163]: $\text{MAb}_n\text{X}_2(\text{H}_2\text{O})_m$, где $\text{M}=\text{Mg}$, Ca , Sr , Ba ; $\text{X}=\text{Cl}$, NO_3 ; $n=1-3$; $m=0$ или 2. Комплексы

охарактеризованы по данным элементного анализа, ИК и КР спектроскопии. Координирование Ab происходит через атом кислорода мочевинового фрагмента.

Получены и охарактеризованы комплексы альбикара с солями Zn и Cd [164–166]: $\text{ZnAbX}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, где $\text{X}=\text{Cl}$, I , SCN и $\text{CdAb}(\text{NO}_3)_2$.

Структурно охарактеризован комплекс LiBr с Ab [167], кристаллы $[\text{Li}_2(\mu\text{-Ab})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_2$ триклинные, пространственная группа $P\bar{1}$, $a=8,823(2)$, $b=8,819(2)$, $c=11,311(2)\text{Å}$, $\alpha=96,25(2)$, $\beta=111,36(1)$, $\gamma=101,21(2)^\circ$, $Z=2$ (рисунок 1.33).

Альбикар (2,6-диэтил-2,4,6,8-тетраазобисцикло[3.3.0]октан-3,7-дион) и мебикар (2,4,6,8-тетраметил-2,4,6,8-тетраазобисцикло[3.3.0]октан-3,7-дион) имеют схожую функцию при координировании – оба лиганда бидентатно-мостиковые.

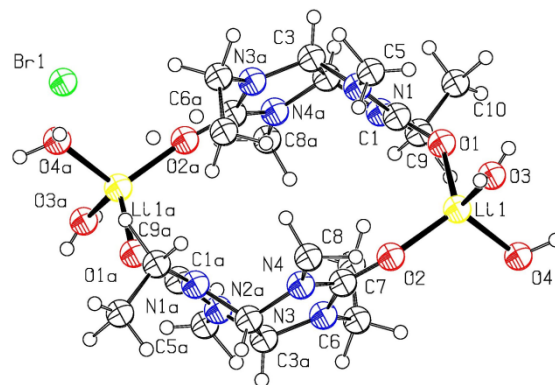
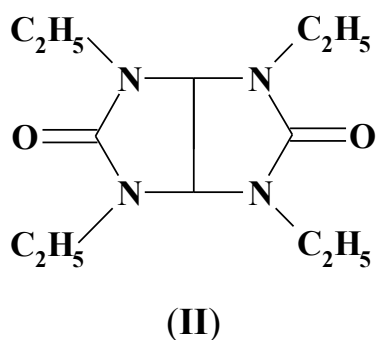


Рисунок 1.33 – Структура комплекса $[\text{Li}_2(\mu\text{-Ab})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_2$, по данным РСтА



Гомолог мекбикара – бикарэт (Вк) или 2,4,6,8-тетраэтил-2,4,6,8-тетраазобикакло[3.3.0]октан-3,7-дион [168] (II).

Авторами работы [169] определена структура $[\text{Cd}_2(\mu\text{-Вк})_2(\text{NO}_3)_4(\text{EtOH})_2]$, кристаллы построены из димерных centrosymmetric молекул. Кристаллы $[\text{Cd}_2(\mu\text{-Вк})_2(\text{NO}_3)_4(\text{EtOH})_2]$ триклинные, пространственная группа $P\bar{1}$, $a=9,939(1)$, $b=10,589(1)$, $c=11,956(1)\text{\AA}$, $\alpha=87,145(2)$, $\beta=66,450(2)$, $\gamma=74,389(2)^\circ$, $V=1108,6(2)\text{\AA}^3$ (рисунок 1.34).

Как видно из всех приведенных примеров, координирование бисмочевин происходит через атомы кислорода мочевиновых фрагментов.

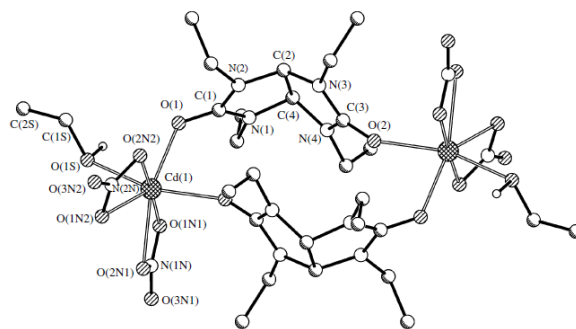
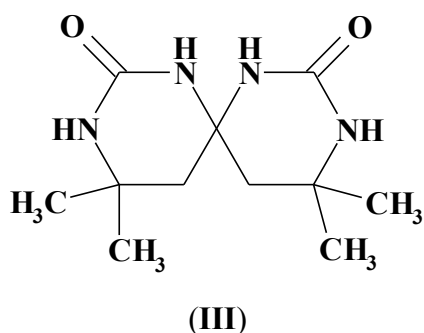


Рисунок 1.34 – Структура $[\text{Cd}_2(\mu\text{-Вк})_2(\text{NO}_3)_4(\text{EtOH})_2]$, по данным РСТА

1.4. Spirocarbon и его комплексные соединения

Спирокарбон или 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-дион относится к конденсированным ББМ спиранового ряда (III).



Спирокарбон был впервые получен конденсацией ацетона и мочевины в 1901 г. [170]. Позже Цигейнер и сотрудники доказали его спиروبиспиримидиновое строение [171, 172]. Как ранее указывалось спирокарбон обладает рядом ценных биологических свойств: низкой токсичностью ($\text{LD}_{50}=3000$ мг/кг) [8–9], мембранотропностью [10], обладает цитотоксичностью по отношению к лейкоцитным клеткам линий L1210 мышей и SEM-T4 человека [11], влияет на физико-химические и функциональные свойства гемоглобина, состояние антиоксидантной системы регулирования внутриклеточных процессов через NO^\cdot и его дериваты [12]. Также спирокарбон

способствует повышению количества белка [13] и снижению крахмалистости в зерне овса [14]. В работе [15] доказана эффективность применения спирокарбона, как стимулятора каллюсообразования у Форзиции европейской и стимулятора корнеобразования у Чубушника венечного [16]. Авторы работы [17] предлагают применять Sk в качестве стимулятора роста и развития в овцеводстве.

Синтез спирокарбона описан в работах [173–178], полученный продукт охарактеризован с помощью элементного анализа, ИКС, ЯМР ^{13}C и ^1H , но в данных исследованиях Sk не был охарактеризован с помощью рентгеноструктурного анализа.

Водный сольват спирокарбона состава $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ описан в работе [179], где приводится ИК спектр и даны основные частоты поглощения, но также отсутствует структурная информация.

Авторы работы [180], проводя перекристаллизации из водного раствора и раствора диметилсульфоксида DMSO, получили два вида кристаллов Sk.

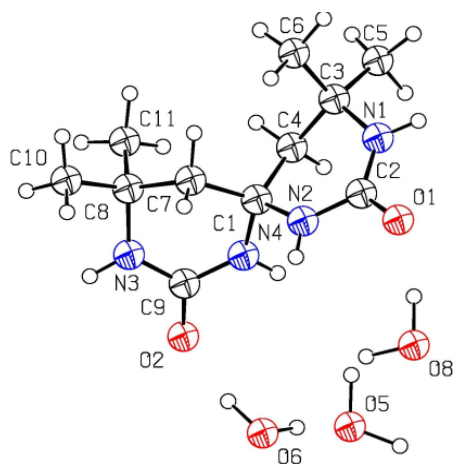


Рисунок 1.35 – Структура тригидрата спирокарбона, по данным РСТА

Кристаллы тригидрата спирокарбона – $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ моноклинные, пространственная группа $P2_1/n$, $a=14,621(7)$, $b=18,703(9)$, $c=11,350(6)\text{\AA}$, $\beta=95,51(2)^\circ$, $V=3089,4\text{\AA}^3$, $Z=8$ (рисунок 1.35).

Ассоциат спирокарбона, полученный из раствора DMSO имеет состав $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, кристаллы триклинные, пространственная группа $P\bar{1}$, $a=13,500(7)$, $b=11,889(6)$,

$c=6,217(3)\text{\AA}$, $\alpha=104,89(3)$, $\beta=95,91(3)$, $\gamma=67,07(3)^\circ$, $V=888,1\text{\AA}^3$, $Z=2$.

В литературе описаны координационные соединения спирокарбона с солями магния и кальция: $\text{MgCl}_2 \cdot \text{Sk}$, $\text{MgSO}_4 \cdot \text{Sk}$, $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Sk}$ [181–183], а также описаны комплексы $\text{LiI} \cdot \text{Sk} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{Sk}$, $\text{NbCl}_5 \cdot \text{Sk} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ [184].

Имеющаяся информация о комплексных соединениях спирокарбона не достаточна, комплексы не охарактеризованы современными методами исследования, отсутствует структурная информация и рентгенофазовый анализ полученных веществ.

ВЫВОДЫ ПО ОБЗОРУ ЛИТЕРАТУРЫ

Таким образом, на основании проведенного анализа литературных данных можно сформулировать следующие выводы:

1. Комплексы мочевины получены и изучены практически со всеми металлами, координация мочевины осуществляется преимущественно через атомы кислорода, существует несколько комплексов с координацией через атомы кислорода и азота одновременно (серебро и палладий) и есть несколько соединений с координацией мочевины только через атомы азота (серебро, ртуть). Приблизительно получено и описано около 265 комплексов.

2. Комплексы замещенных мочевины также получены и изучены, во всех случаях координация замещенных мочевины происходит также через атомы кислорода, число комплексов меньше, чем комплексов мочевины. На данный момент времени получено и описано около 109 комплексов.

3. Комплексы бициклических мочевины получены и изучены в количестве 15 веществ, координация бициклических мочевины происходит через атом кислорода, причем если молекула мочевины симметрична, то реализуется бидентатная координация с мостиковой функцией.

4. На основе спирокарбона получены координационные соединения только с катионами лития, магния, кальция, цинка и ниобия(V), причем соединения структурно не охарактеризованы.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Исходные вещества и реагенты

Для проведения синтезов и исследований были использованы следующие вещества: ацетон (о.с.ч.), ацетонитрил (HPLC grade), изопропилбензол (о.с.ч.), мочеви́на (ч.д.а.), кислород (медицинский), H_2SO_4 (ч.д.а.), HNO_3 (х.ч.), HCl (х.ч.), NaOH (ч.д.а.), CaCl_2 (о.с.ч.), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), ZnCl_2 (о.с.ч.), SbCl_3 (х.ч.), TeI_2 (ч.д.а.), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), Sc_2O_3 (о.с.ч.), $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.).

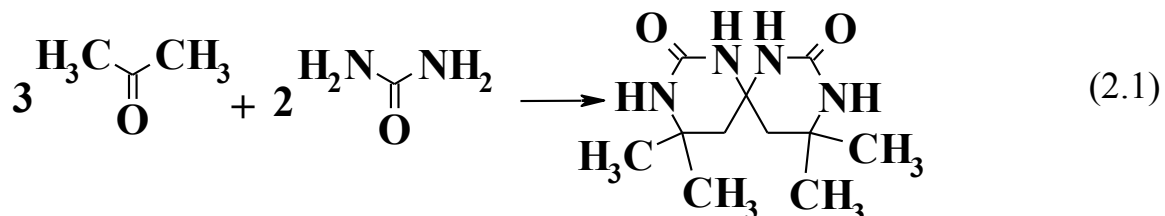
Гексагидрат нитрата скандия получали по методике [185], из навески оксида скандия. Для этого навеску вносили в расчётное количество азотной кислоты, нагревали до растворения и упаривали изотермически, оставляя кристаллизоваться над безводным CaCl_2 .

Очистка ацетона. Для проведения всех синтезов ацетон предварительно подвергали очистке по методике [186]. Для этого к ацетону добавляли безводный CaCl_2 , из расчета 100 грамм соли на 1 л ацетона, интенсивно перемешивали и оставляли на несколько дней для связывания воды, затем ацетон отгоняли при 55–57 °С. Хранили в плотно укупоренной таре.

2.2. Методики синтеза спирокарбона и его соединений

2.2.1. Синтез моногидрата спирокарбона

Исходный спирокарбон (I) был получен по усовершенствованной методике [174] с практически количественным выходом 94–96% согласно следующей схеме 2.1:



Для этого в круглодонную колбу объемом 2 л вносили 2,0 моль мочевины, затем приливали 4 моль ацетона. Колбу помещали на водяную баню и подключали мешалку для интенсивного перемешивания. При помощи капельной воронки прибавляли 2 моль концентрированной H_2SO_4 с такой скоростью, чтобы температура в колбе не поднялась выше 40–50°C. После прибавления всей кислоты колбу неплотно закрывали и термостатировали 15 часов при температуре 50–60°C. По истечении указанного времени красно-коричневую массу отфильтровывали от остатков непрореагировавших веществ на фильтре Шотта, измельчали и перемешивали с ацетоном, повторно отфильтровывали. Полученный остаток желтовато-белого цвета суспензировали в 200 мл дистиллированной H_2O и нейтрализовали 25% раствором NaOH до $\text{pH}=7$ (~150 мл). Смесь выдерживали 2–3 ч при 25°C, мелкокристаллический осадок отфильтровывали, получали спирокарбон. Для получения моногидрата $\text{Sk} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I) спирокарбон перекристаллизовывали из дистиллированной воды и сушили в термостате 10–15 ч при 55°C.

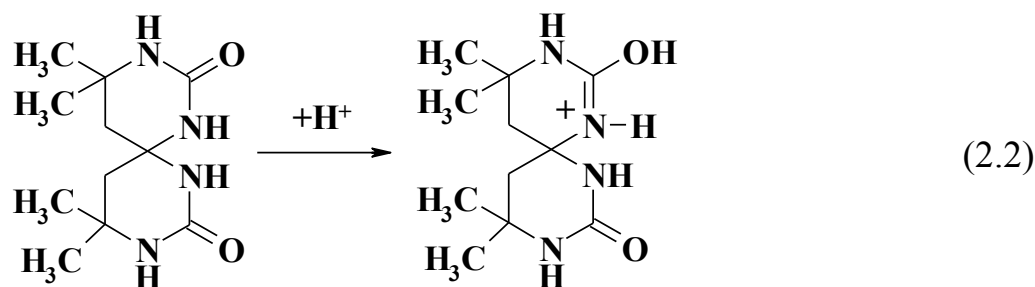
Строение и состав $\text{Sk} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I) подтверждены на основании данных элементного анализа, термогравиметрии, ИКС, РСТА и РФА.

2.2.2. Синтез солей спирокарбона с p-элементами

В процессе изучения комплексообразующих свойств спирокарбона с солями p-элементов в среде ацетона, были предприняты попытки получить

координационные соединения в системах: $\text{SbCl}_3 - \text{Sk} \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{Me}_2\text{CO}$; $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Sk} \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{Me}_2\text{CO}$; $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} - \text{Sk} \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{Me}_2\text{CO}$; $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} - \text{Sk} \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{Me}_2\text{CO}$; $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O} - \text{Sk} \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{Me}_2\text{CO}$; $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - \text{Sk} \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{Me}_2\text{CO}$ и $\text{TeI}_2 - \text{Sk} \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{Me}_2\text{CO}$. Во всех случаях основными продуктами оказались ранее не описанные в литературе кристаллические соли $\text{Sk} \cdot \text{HCl}$ (II), $\text{Sk} \cdot \text{HNO}_3$ (III) и сольват с ацетоном $(\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{O}_2^+)_2\text{TeI}_4^{2-} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (IV).

Невозможность синтеза координационных соединений р-металлов со Sk в среде ацетона, можно объяснить тем, что соответствующие соли содержат кристаллическую воду, высвобождение которой в ацетоне приводит к гидролизу катиона металла, с образованием катионов гидроксония в системе [187]. Снижение pH системы приводит к протонизации карбонильной группы спирокарбона с формированием катиона спирокарбония – SkH^+ , заряд которого компенсируется имеющимися анионами (схема 2.2):



Синтез хлорида и нитрата спирокарбона $\text{Sk} \cdot \text{HCl}$ (II) и $\text{Sk} \cdot \text{HNO}_3$ (III) осуществлен следующим образом: 0,01 моль $\text{Sk} \cdot \text{H}_2\text{O}$ прибавляли к 10 мл 1 М раствора соответствующей кислоты при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке, осторожно выпаривали до 3–5 мл и оставляли выкристаллизовываться при комнатной температуре. Кристаллы отфильтровывали, промывали ацетоном. Выход по спирокарбону: для $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2 \cdot \text{HCl}$ (II) – 93%, для $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2 \cdot \text{HNO}_3$ (III) – 89%.

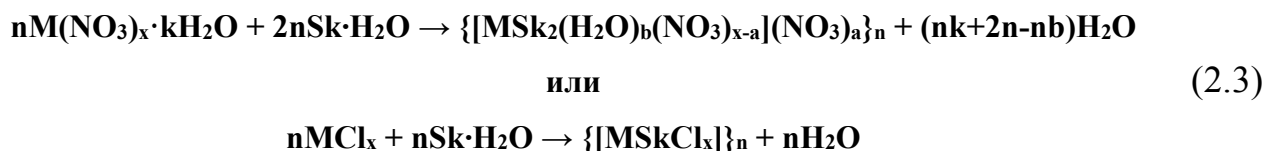
Синтез тетраодотеллулата диспирокарбония (IV) в виде сольвата с ацетоном 1:1 проводили так: к безводному ацетону объемом 20 мл добавляли при перемешивании 0,0008 моль TeI_2 . К полученному раствору добавляли 0,001 моль $\text{Sk} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I), перемешивали 1 ч, отфильтровывали, фильтрат собирали и выдерживали в закрытой колбе 10 дней. Выпавшие коричнево-черные кристаллы

отфильтровывали, промывали ацетоном и сушили на воздухе, получали соединение (IV), выход 61%.

Строение и состав солей спирокарбона подтверждены на основании данных элементного и термогравиметрического анализов, ИКС, РСТА.

2.2.3. Синтез комплексных соединений спирокарбона с нитратами и хлоридами d-металлов

Синтез КС V–XII на основе спирокарбона и солей d-металлов, схема 2.3, осуществлялся следующим образом: навеску гидрата соответствующей соли или безводного хлорида растворяли в 20 мл ацетона, затем вносили навеску моногидрата спирокарбона и 5–10 минут перемешивали на магнитной мешалке до полного растворения лиганда. Полученный раствор фильтровали, укупоривали и выдерживали несколько суток до формирования кристаллов комплексного соединения, выделившиеся кристаллы отфильтровывали, промывали ацетоном и сушили на воздухе.



Массы исходных веществ приведены в таблице 2.1.

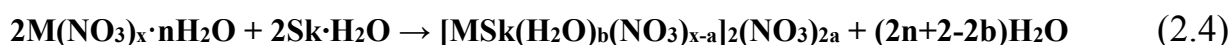
Таблица 2.1 – Навески веществ для синтезов комплексов V–XII

№ п/п	КС	Исходная соль	m(соли), г/ n(соли), ммоль	m(Sk·H ₂ O), г/ n(Sk·H ₂ O), ммоль	Выход, %	Цвет КС
1	V	Sc(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	1,53/4,4	1,61/6,2	~ 93	белый
2	VI	Mn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	1,78/6,2	0,72/2,8	~ 83	светло-коричневый
3	VII	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	4,8/16,5	5,16/20	~ 94	фиолетово-синий
4	VIII	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	3,38/15,8	1,09/4,2	~ 73	бледно-голубой
5	IX	ZnCl ₂	1,2/8,8	1,49/6,2	~ 93	белый
6	X	Y(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	4,37/13	2,19/8,5	~ 65	белый
7	XI	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	2,62/8,4	2,40/9,3	~ 56	белый
8	XII	La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	4,83/11,2	2,41/9,4	~ 61	белый

Строение и состав полученных комплексов подтверждены на основании данных элементного анализа, термогравиметрии, ИКС, РСТА и РФА.

2.2.4. Синтез комплексных соединений спирокарбона с нитратами f-металлов

Синтез комплексных соединений XIII–XXIV на основе спирокарбона и нитратов f-металлов, схема 2.4, осуществлялся следующим образом: навеску гидрата соответствующей соли растворяли в 20 мл ацетона, затем вносили навеску моногидрата спирокарбона и 5–10 минут перемешивали на магнитной мешалке до полного растворения лиганда. Полученный раствор фильтровали, укупоривали и выдерживали несколько суток до формирования кристаллов комплексного соединения, выделившиеся кристаллы отфильтровывали, промывали ацетоном и сушили на воздухе.



Массы исходных веществ приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Навески веществ для синтезов комплексов XIII–XXIV

№ п/п	КС	Исходная соль	m(соли), г/ n(соли), ммоль	m(Sk·H ₂ O), г/ n(Sk·H ₂ O), ммоль	Выход, %	Цвет КС
1	XIII	Pr(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	4,17/9,6	2,11/8,1	~ 65	бледно-салатовый
2	XIV	Nd(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	2,89/7,4	1,67/6,5	~ 86	бледно-фиолетовый
3	XV	Sm(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	1,72/3,8	0,81/3,1	~ 62	бледно-оранжевый
4	XVI	Eu(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	3,17/7,1	1,8/7	~ 87	бледно-желтоватый
5	XVII	Gd(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	2,21/4,9	1,1/4,3	~ 79	белый
6	XVIII	Tb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	3,04/6,9	1,45/5,6	~ 98	бледно-розоватый
7	XIX	Dy(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	2,37/5,4	1,06/4,1	~ 64	бледно-зеленоватый
8	XX	Ho(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	2,32/5,3	1,20/4,7	~ 59	бледно-розоватый
9	XXI	Er(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	2,86/6,5	1,32/5,1	~ 91	бледно-розоватый
10	XXII	Tm(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	1,59/3,6	1,22/4,7	~ 71	белый
11	XXIII	Yb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	7,53/16,8	3,57/13,8	~ 82	белый
12	XXIV	Lu(NO ₃) ₃ ·4H ₂ O	2,42/5,6	1,31/5,0	~ 84	белый

2.3. Методы и методики исследования синтезированных соединений

2.3.1. Элементный анализ

Химические элементы – углерод, водород и азот определяли на элементном анализаторе EA-3000 фирмы EuroVector (Италия), предназначенном для одновременного определения C, H, N, S в твердых органических веществах (таблица 2.3).

Таблица 2.3 – Доверительные интервалы для элементного анализа на анализаторе ЕА–3000

Характеристика	Определяемый элемент		
	N	C	H
Доверительный интервал ($\pm\delta$)	$\pm 0,04$	$\pm 0,06$	$\pm 0,05$
Относительное стандартное отклонение (s_r)	0,01	0,01	0,03

В основе действия прибора лежит принцип динамического сжигания в атмосфере кислорода, с последующим хроматографическим разделением образующихся газообразных продуктов (CO_2 , H_2O , N_2). Детектор – катарометр (ДТП) [188].

Для галогеносодержащих синтезированных соединений содержание C, H, N определяли – азот по методу Кьельдаля, углерод и водород по методике [189]. Величина доверительного интервала с доверительной вероятностью 0,95 для $n=3$ составила – 0,05%.

Элементный анализ проведен совместно с инженерами А.И. Фёдоровым и Н.А. Степаненко (ГНУ НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, г. Харьков).

Результаты элементного анализа представлены в таблице А.1 (приложение А).

2.3.2. Термогравиметрический анализ

Определение сольватного состава соединений **I**, **III–XXIV**, а также изучение их термической устойчивости проводилось на Q-дериwатографе Паулик-Паулик-Эрдей Q-1500D, в статической воздушной атмосфере в интервале температур 20–1000°C, скорость нагрева 10°C в минуту. Навеска – 100 мг, держатель образца – керамический тигель без крышки, в качестве эталона использовали прокаленный оксид алюминия.

Термогравиметрический анализ полученных веществ выполнен совместно с к.ф.-м.н. А.Я. Хреновым (Крымское отделение Украинского государственного геологоразведочного института, г. Симферополь).

2.3.3. Инфракрасная спектроскопия

ИК спектры поглощения веществ были получены на Фурье ИК спектрофотометре SPECTRUM ONE (PerkinElmer) в областях 400–4000 см⁻¹. Препараты для анализа были приготовлены в виде таблеток с KBr. При этом видимого разложения образцов не наблюдалось.

ИКС полученных веществ записывали совместно с к.х.н. Е.М. Софроновой (ГНУ НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, г. Харьков).

ИК спектры синтезированных веществ представлены на рисунках Б.1–Б.24 (приложение Б).

2.3.4. Рентгеноструктурный анализ

Экспериментальный материал для всех синтезированных веществ получен на автоматическом четырехкружном дифрактометре «Xcalibur 3». Структуры расшифрованы прямыми методами по комплексу программ SHELX-97 [190]. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены по модели наездника с $U_{\text{изо}} = nU_{\text{экв}}$ несущего атома ($n=1,5$ для воды и метильных групп, $n=1,2$ для остальных атомов водорода). Структуры уточнены полноматричным методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов по F^2 . Координаты атомов и другие параметры структур депонированы в Кембриджском банке структурных данных (http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif или deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Молекулярная графика всех веществ выполнена с помощью программ Ortep-3 [191] и Platon [192].

Рентгеноструктурные исследования проведены совместно с д.х.н., профессором О.В. Шишкиным и ассистентом Р.И. Зубатюком (ГНУ НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, г. Харьков).

Результаты РСТА представлены в таблице В.1 (приложение В) и таблицах Г.1–Г.30 (приложение Г).

2.3.5. Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ порошков синтезированных образцов: **I, V–XI, XXI, XXII, XXIV** выполнен на порошковом дифрактометре Siemens D500 в медном излучении (Ni-фильтр). Образцы после растирания помещали в стеклянную кювету с рабочим объемом $2 \times 1 \times 0,1 \text{ см}^3$ для регистрации дифрактограмм. В качестве внешнего стандарта использована рентгенограмма гексаборида лантана. Для проверки состава образцов и их однофазности проведены расчеты дифрактограмм по методу Ритвельда с использованием программы FullProf [193]. В качестве исходных моделей для уточнения, использованы результаты расшифровки структур монокристалльного РСтА. Уточнены параметры решеток, профильные параметры, фон и общие тепловые поправки.

Рентгенофазовое исследование проведено совместно с к.х.н., старшим научным сотрудником В.Н. Баумером (ГНУ НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, г. Харьков).

Результаты РФА представлены в таблице Д.1 (приложение Д).

2.3.6. Электронная спектроскопия поглощения

Электронные спектры поглощения записывали с водных растворов комплексов с $C=10^{-2}$ моль/л, на спектрофотометре “Specord M-40”, в области $50000-11000 \text{ см}^{-1}$ (200-909 нм) в кварцевых кюветах ($l = 1 \text{ см}$).

Исследования выполнены совместно с д.х.н., профессором Е.К. Труновой (ИОНХ НАН Украины, г. Киев).

ЭСП исследованных комплексов представлены на рисунках Е.1–Е.11 (приложение Е).

2.3.7. Электронная спектроскопия диффузного отражения

Электронные спектры диффузного отражения снимали с порошков на спектрофотометре СФ-14, в видимой области спектра 400–750 нм.

Исследования выполнены совместно с к.ф.-м.н. А.Я. Хреновым (Крымское отделение Украинского государственного геологоразведочного института, г. Симферополь).

ЭСДО исследованных КС представлены на рисунках Ж.1–Ж.11 (приложение Ж).

2.3.8. Волюмометрическое измерение поглощения молекулярного кислорода в жидкофазной каталитической реакции окисления кумола

Методика волюмометрического измерения основана на определении скорости окисления кумола по поглощению молекулярного кислорода, на неглубоких стадиях процесса, когда влиянием продуктов окисления на кинетику реакции можно пренебречь. Для измерения применяют установку, в которой реакция проводится в изобарных условиях [194–195]. Схема установки приведена на рисунке 2.3.1.

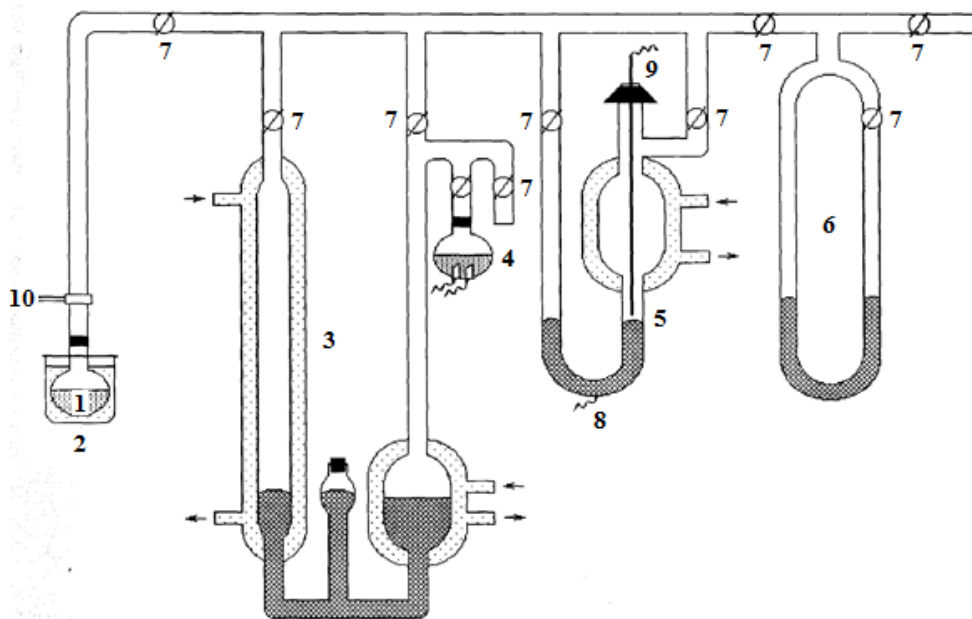


Рисунок 2.3.1 – Схема манометрической установки с автоматическим регулированием давления для измерения количества поглощенного кислорода: 1 – реактор, 2 – термостат, 3 – газовая измерительная бюретка с ртутью, 4 – выключатель с электролитом (щавелевая кислота), 5 – регулятор давления, 6 – манометр, 7 – краны, 8 – запирающий клапан с контактом, 9 – контакт, 10 – соединительное кольцо с краном.

Перед экспериментом реактор *1* с кумолом продувают кислородом, затем заполняют кислородом до определенного давления и с помощью крана *10* отсоединяют от системы. Термостатируемую газовую бюретку *3*, выключатель с электролитом (щавелевая кислота) *4* и регулятор давления *5* также заполняют кислородом. Реактор *1* помещают в термостат *2* и при непрерывном встряхивании соединяют с измерительной бюреткой *3*, выключателем *4* и регулятором давления *5* с контактами *8* и *9*, которые через усилитель тока соединены с выключателем *4*.

Во время реакции кислород из бюретки *3* поступает в реактор *1*, при этом давление в системе падает, контакт *9* размыкается и включает выключатель *4*, содержащий электролит – концентрированный раствор щавелевой кислоты. Выделяющийся при электролизе газ повышает давление в системе и поднимает уровень ртути в бюретке *3*. В результате давление в системе выравнивается, и контакт *9* замыкается. Скорость продвижения мениска ртути в бюретке *3* пропорциональна скорости реакции. Объем кумола в реакторе *1* составляет 1–3 мл, колебания температуры в термостате *2* не более 0,1°C. Установка позволяет измерять скорости поглощения кислорода от 10^{-7} до 10^{-4} моль·л⁻¹·с⁻¹ при минимальной глубине превращения от 0,01 до 0,1%. Ошибка измерений составляет 1–3%.

Измерение скорости поглощения кислорода производят по тангенсу угла наклона прямой зависимости вступившего в реакцию кислорода от времени реакции в мл/мин. Принимая во внимание условия проведения эксперимента (температура термостата *2*), единицы мл/мин переводят в моль/литр⁻¹·сек⁻¹.

Скорость поглощения кислорода определяли по уравнению (2.1):

$$W(O_2) = \frac{b \cdot t g \alpha}{V}, \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \quad (2.1)$$

где $b=6,82 \cdot 10^{-5}$ – постоянная установки; V – объем реакционной смеси, мл; $t g \alpha$ – мл/мин. Коэффициент b вводится для перевода размерности $W(O_2)$ в моль·л⁻¹·с⁻¹.

Кинетические исследования выполнены совместно с к.х.н. Компанцом М.А. (Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.Н. Литвиненко, г. Донецк).

Результаты исследования представлены в таблицах И.1–И.10 (приложение И).

2.3.9. Исследование росторегулирующей активности комплексов спирокарбона на семенах различных растений

Для исследования росторегулирующей активности у новых соединений, семена однодольных и двудольных растений стерилизуют 30 минут в 30% водном растворе H_2O_2 [196], затем пятикратно промывают дистиллированной водой для удаления избытка H_2O_2 . После стерилизации, проводят замачивание в водных растворах исследуемых веществ на протяжении 24 часов, с концентрациями 0,1 и 0,01% (по массе). Контрольный вариант семян, после стерилизации, также замачивают в дистиллированной воде. По истечении 24 часов их переносят и культивируют на стерильных бумажных подложках, пропитанных питательным раствором Кнопа [196] в чашках Петри, на протяжении 7 дней, при 16-ти часовом фотопериоде и температуре 23–25°C.

Рост и развитие проростков оценивают по таким биометрическим показателям: высота проростка и длина корня. Достоверность средних величин и различия между исследованными и контрольными значениями оценивают по t -критерию Стьюдента [197]. Отличие полученного признака от контроля – $\Delta Z_{\text{признака}}$, по средним величинам, рассчитывают по формуле 2.2:

$$\Delta Z_{\text{признака}} = \frac{Z_{\text{конт.}} - Z_{\text{эксп.}}}{Z_{\text{конт.}}} \cdot 100\% \quad (2.2)$$

где $Z_{\text{конт.}}$ – значение признака контроля, $Z_{\text{эксп.}}$ – значение признака при эксперименте.

Результаты исследования представлены в таблицах К.1–К.12 (приложение К).

2.3.10. Исследование ризогенеза у фасоли обыкновенной (*Phaseolus vulgaris L.*), под воздействием комплексов спирокарбона

Исследования проводят методом тест-объекта на черенках фасоли обыкновенной (*Phaseolus vulgaris L.*) [198]. Это классический подход, который позволяет точно охарактеризовать стимулирующий или ингибирующий эффект веществ и выявить ауксинопободие [199].

Семена фасоли проращивают на влажной подложке при температуре 20–22°C, в условиях достаточного освещения и постоянно увлажнения водопроводной водой при необходимости. В десятидневном возрасте, когда высота проростков достигает 11-13 см, их надземные части под водой срезают и помещают нижними концами в исследуемые растворы КС, растворы заданной концентрации наливают предварительно в стеклянные стаканы, по 50–70 мл в каждый. Через семь суток у черенков определяют интенсивность ризогенеза: число придаточных корней, их суммарную длину, длину укоренённого участка побега.

ГЛАВА 3.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МОНОГИДРАТА СПИРОКАРБОНА И ЕГО СОЛЕЙ

3.1. Исследование моногидрата спирокарбона

Как было указано ранее, в литературном обзоре, сведения о строении моногидрата 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-диона отсутствуют, как и рентгенофазовое исследование синтезированных образцов данного вещества.

Анализ ИКС моногидрата спирокарбона I, рисунок Б.1 (приложение Б), проводился с учетом того, что спирокарбон является гетеропроизводным мочевины и ацетона. Так, например, следует ожидать, что при образовании координационной связи через атом кислорода значение волнового числа валентного колебания связи C=O будет понижаться. При образовании координационной связи через атом азота должно наблюдаться обратное изменение [200].

Известно, что для кристаллизационной воды характерны полосы поглощения при 3550–3200 см⁻¹ (антисимметричные и симметричные валентные колебания НОН) и при 1630–1600 см⁻¹ (деформационные колебания НОН) [201], следовательно, возможно наложение валентных колебаний О–Н на область валентных колебаний N–H, находящихся рядом.

Для карбамида и его производных типичные диапазоны валентных колебаний связи C=O таковы [202]: $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1690–1620 см⁻¹.

Наличие в соединениях метильных групп обуславливает появление двух различных полос в области 3000–2900 см⁻¹. Первая из них – результат асимметричного валентного колебания, в котором две связи C–H растягиваются, в то время как третья сжимается ($\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$). Вторая полоса обусловлена симметричными валентными колебаниями ($\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$), когда все три связи C–H растягиваются или сжимаются в фазе. Также проявляются деформационные колебания: симметричное деформационное колебание ($\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$) проявляется около 1375 см⁻¹ и асимметричное ($\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$) – 1450 см⁻¹ [203].

Карбонильное поглощение почти всегда интенсивно ($\epsilon=300\rightarrow 2000$) и лежит в пределах области характеристических частот $1820\text{--}1620\text{ см}^{-1}$, чаще всего проявляется около $1660\text{--}1640\text{ см}^{-1}$ в виде интенсивной синглетной полосы [204].

Совместное проявление карбонильной компоненты и N–H приводит к формированию валентных колебаний амид-I в области $1690\text{--}1530\text{ см}^{-1}$ [205], чаще проявляющихся у большинства соединений в области 1640 см^{-1} .

Наличие вторичной группировки N–H в молекуле дает сильное поглощение при 3280 см^{-1} , у многих вторичных амидов наблюдается более слабая полоса около 3080 см^{-1} . Совместное смешанное колебание OCN и N–H формирует полосу амид-III. Эта полоса поглощения проявляется у вторичных амидов в области $1305\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ и обычно заметно слабее, чем полосы амид-I или амид-II.

У вторичных амидов возможны внеплоскостные деформационные колебания N–H в виде размытой полосы поглощения с максимумом около 700 см^{-1} . В связанном состоянии N–H имеет валентные колебания, проявляющиеся вблизи 3330 см^{-1} при наличии внутримолекулярного взаимодействия, и более слабое поглощение вблизи 3200 см^{-1} при образовании межмолекулярных ассоциатов. Также появление валентных колебаний $\nu(\text{N–H})$ вблизи 3080 см^{-1} соответствует обертоны полосы амид-II [206]. Скелетные колебания кольца и CH_2 – группы проявляются в области $1350\text{--}1180\text{ см}^{-1}$ и менее 850 см^{-1} [207].

К внеплоскостным колебаниям $\pi(\text{CO})$ (выход связи C=O из плоскости цикла) относится интенсивная полоса около 580 см^{-1} . Валентные колебания C–H: $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ – 2970 см^{-1} , $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ – 2900 см^{-1} , деформационные колебания C–H: $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ – 1400 см^{-1} , $\delta(\text{CH}_2)$ – 1250 см^{-1} [208].

В ИК спектре I, рисунок Б.1 (приложение Б), наблюдаются следующие характеристические полосы валентных колебаний, ($\bar{\nu}$, см^{-1}): 3416 (H_2O); 3335, 3293, 3218 (NH); 3075, 2991, 2978, 2932 (CH_2 , CH_3); 1653 (C=O, амид-I); 1418 (C–N).

Согласно данным термогравиметрического исследования, рисунок 3.1 и таблица 3.1, дегидратация моногидрата спирокарбона (I) происходит в интервале температур 140–240°C, и сопровождается эндотермическим эффектом с минимумом на кривой ДТА при 190°C, наблюдаемая потеря массы 7–8% отвечает удалению 1 молекулы H₂O ($\Delta m_{\text{теор}}=7\%$). Плавление безводного спирокарбона происходит в интервале температур 240–260°C и сопровождается эндотермическим эффектом с минимумом при 250°C. Наряду с процессами дегидратации и плавления термогравиметрия позволила выявить и изучить процессы термоокислительной деструкции I. Так разложение спирокарбона сопровождается четырьмя экзотермическими эффектами с максимумами при 260, 350, 400, 520°C и одним эндоэффектом с минимумом при 430°C в интервале температур 250–550°C, и потерей 28, 73, 77, 80, 99% массы. Полное разложение и выгорание завершается при 600°C.

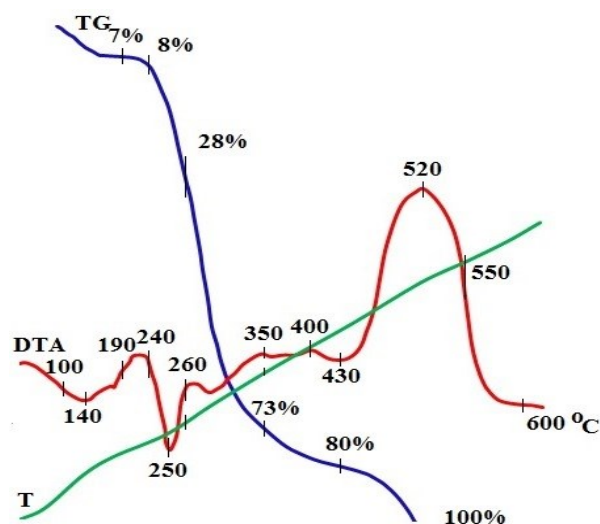


Рисунок 3.1 – Термогравиграмма I

Таблица 3.1 – Термогравиметрическое исследование I

Интервал температур по ДТА, °C	Экстремум по ДТА, °C	Изменение массы по ТГ, %	Процесс
		эксперимент / расчет	
100–240	190 (-)*	7–8 / 7	дегидратация (-H ₂ O)
240–260	250 (-)	- / -	плавление с разложением
260–550	260 (+)	28 / 29	-2CO
	350 (+)	73 / 74	-2CO ₂ и -N ₂
	400 (+)	77 / -	-0,5H ₂ O
	430 (-)	80 / -	-0,5H ₂ O
	520 (+)	99 / 100	-N ₂ и -0,5CO ₂
	550 (разл.)	100 / 100	полное разложение

Примечание: * (-) – эндотермический эффект, (+) – экзотермический эффект.

Рентгеноструктурное исследование монокристалла **I** показало, что кристаллы $C_{11}H_{20}N_4O_2 \cdot H_2O$ моноклинные: пространственная группа $P2_1/c$, при 298K $a=5,7118(7)$, $b=17,842(2)$, $c=13,5905(16)\text{\AA}$, $\beta=91,621(11)^\circ$, $V=1384,5(3)\text{\AA}^3$, $d_{\text{выч}}=1,239\text{ г/см}^3$, $Z=4$, таблица В.1 (приложение В) и рисунок 3.2.

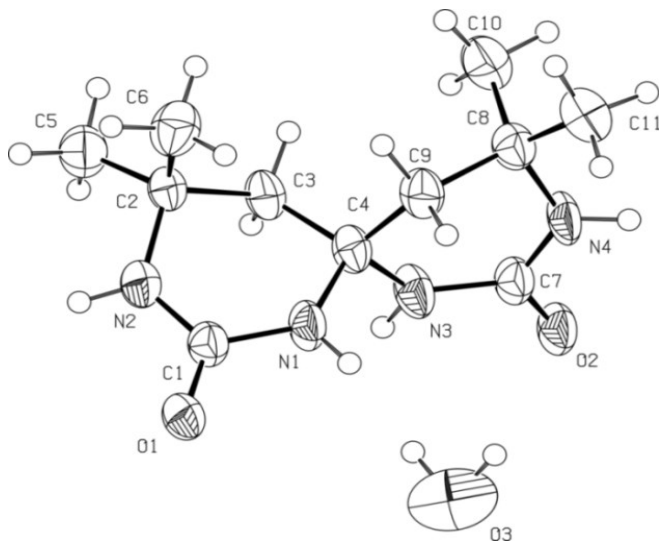
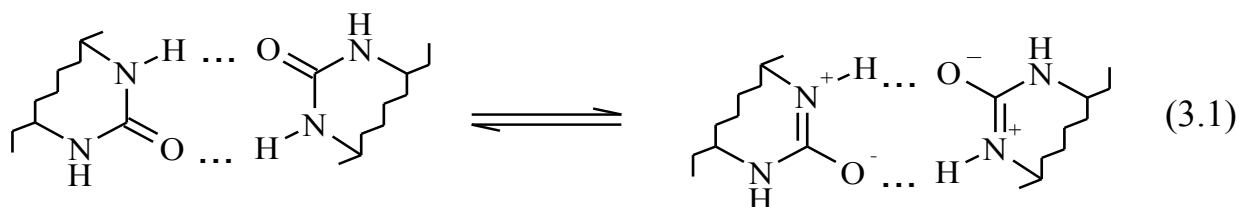


Рисунок 3.2 – Молекулярное строение **I**, по данным РСтА

Соединение **I** представляет собой моногидрат спирокарбона ($Sk \cdot H_2O$), состава $C_{11}H_{20}N_4O_2 \cdot H_2O$. Шестичленные гетероциклы Sk находятся в конформации полукресло с практически плоскими фрагментами $N(2)-C(1)-N(1)-C(4)$ и $N(4)-C(7)-N(3)-C(4)$ (торсионные углы $-4,6(5)$ и $-7,2(6)^\circ$) и отклонениями атомов $C(2)$, $C(3)$ и $C(8)$, $C(9)$ от средних плоскостей этих фрагментов на $0,441(7)$, $-0,207(7)$ и $0,402(7)$, $-0,223(7)\text{\AA}$ соответственно. В такой конформации возникают укороченные внутримолекулярные контакты $H(3a) \dots H(10c)$ $2,31\text{\AA}$ и $H(9b) \dots H(6c)$ $2,18\text{\AA}$ (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов $2,32\text{\AA}$ [209]). В мочевиновых фрагментах наблюдается укорочение связей $N(2)-C(1)$ $1,329(5)$, $N(4)-C(7)$ $1,331(5)\text{\AA}$ и удлинение связей $O(1)-C(1)$ $1,249(4)$ и $O(2)-C(7)$ $1,258(4)\text{\AA}$ по сравнению со средними значениями [210] длин связей $N-C$ $1,35$ и $O-C$ $1,24\text{\AA}$, таблица Г.1 (приложение Г).

Сильное сопряжение атомов азота $N(2)$ и $N(4)$ с карбонильными группами связано с образованием межмолекулярных резонансно-усиленных водородных связей (ВС) $N(2)-H(2) \dots O(2)^i$ [$i: 1+x, 1/2-y, 1/2+z$]; ($H \dots O$ $2,07\text{\AA}$, $N-H \dots O$ 152°) и $N(4)-H(4) \dots O(1)^{ii}$ [$ii: -1+x, 1/2-y, -1/2+z$] ($H \dots O$ $2,10\text{\AA}$, $N-H \dots O$ 160°), которые связывают молекулы в кристалле в бесконечные цепочки вдоль направления $[1\ 0\ 1]$. В результате образования таких ВС стабилизируется цвиттер-ионная структура с переносом заряда с атома азота на карбонильную группу (схема 3.1):



В кристалле такие цепочки связаны между собой межмолекулярными ВС (рисунок 3.3), в которых участвует молекула воды $O(3)-H(3c)\dots O(1)^{iii}$ [iii: $-1+x, y, z$] ($H\dots O$ 2,06Å, $O-H\dots O$ 165°) и $O(2)-H(3d)\dots O(2)$ ($H\dots O$ 2,05Å, $O-H\dots O$ 157°), а также слабыми $N-H\dots O$ ВС $N(1)-H(1)\dots O(2)^{iv}$ [iv: $1+x, y, z$] ($H\dots O$ 2,35Å, $N-H\dots O$ 144°) и $N(3)-H(3)\dots O(1)^{iii}$ ($H\dots O$ 2,35Å, $N-H\dots O$ 147°).

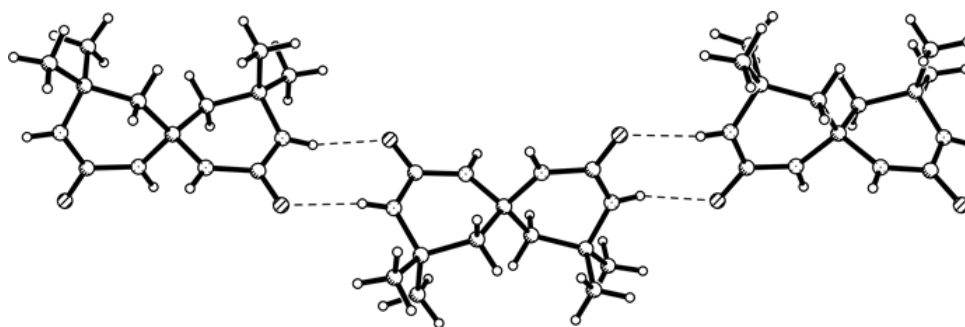


Рисунок 3.3 – Цепочки молекул **I** в кристалле, по данным РСТА

Проведен
рентгенофазовый
анализ образца
порошка **I**.
Уточнены
параметры
решетки,
профильные
параметры, фон и
общая тепловая
поправка.
Результаты
показаны на
рисунке 3.4 и таблице Д.1 (приложение Д).

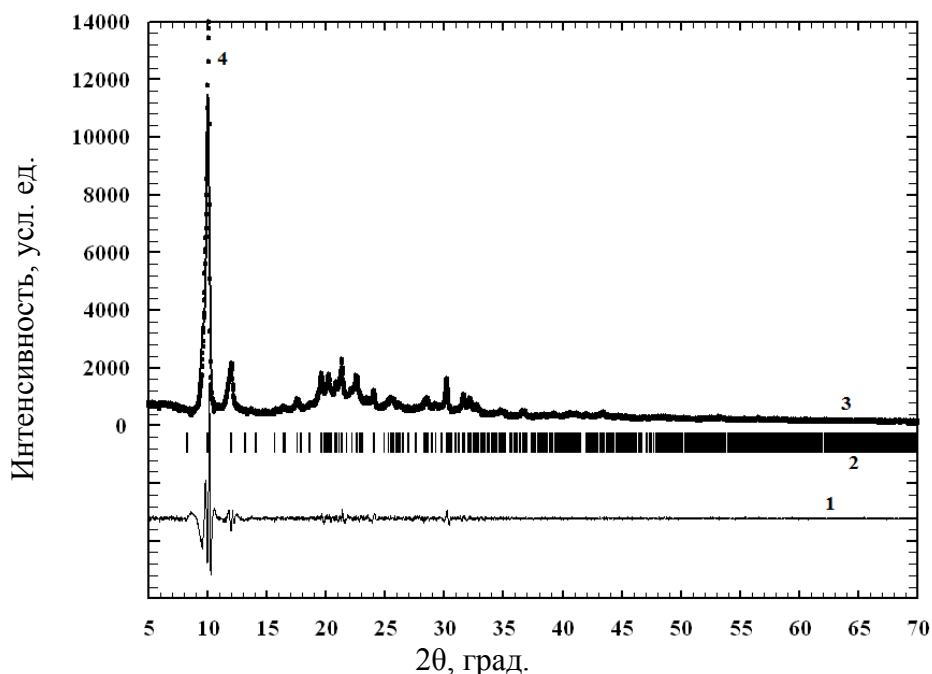


Рисунок 3.4 – Результаты уточнения рентгенограммы образца **I** по методу Ритвельда (4 – экспериментальная рентгенограмма, 2 – вычисленная рентгенограмма, 3 – положение линий, 1 – разностная кривая $I_{\text{эксп}}-I_{\text{выч}}$)

Получены следующие значения параметров решетки ($T=293\text{K}$): $a=5,6885(12)$, $b=17,8496(12)$, $c=13,518(3)\text{Å}$, $\beta=91,449(15)^\circ$, $V=1372,1(4)\text{Å}^3$. В скобках указаны стандартные отклонения величин, полученные в результате уточнения, в единицах последней приведенной цифры. Средний размер кристаллитов в порошковом образце составляет 18 нм, микронапряжения практически отсутствуют. Частицы вещества являются высокодисперсными, видимо, вследствие того, что они получены разложением тригидрата [180], который первоначально образуется при кристаллизации из водного раствора и далее разлагается при хранении. Все наблюдаемые линии на рентгенограмме соответствуют основной фазе **I**, примесных линий не наблюдается. Содержание основной фазы в образце **I** составляет $100\pm 1\%$.

3.2. Исследование солей спирокарбона с s- и p-элементами

Любые попытки синтезировать комплексные соединения металлов I–II групп главных подгрупп Периодической системы химических элементов с 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-дионом в среде ацетона, не привели к ожидаемым результатам. Основным продуктом оказался, моногидрат спирокарбона **I**. Полученные результаты можно объяснить низкой растворимостью нитратов в ацетоне, низким значением диэлектрической проницаемости ацетона ($\epsilon=20,9$ при 25°C) по сравнению с водой ($\epsilon=78,53$ при 25°C), и низким значением акцепторного числа для ацетона ($AN=12,5$) [211].

Ранее указывалось, что получить КС p-металлов в среде ацетона с 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-дионом так же невозможно. В процессе изучения комплексообразующих свойств спирокарбона нами были предприняты попытки получить координационные соединения в системах $\text{SbCl}_3\text{--Sk}\cdot\text{H}_2\text{O--Me}_2\text{CO}$; $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O--Sk}\cdot\text{H}_2\text{O--Me}_2\text{CO}$; $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O--Sk}\cdot\text{H}_2\text{O--Me}_2\text{CO}$; $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3\cdot 8\text{H}_2\text{O--Sk}\cdot\text{H}_2\text{O--Me}_2\text{CO}$; $\text{In}(\text{NO}_3)_3\cdot 4,5\text{H}_2\text{O--Sk}\cdot\text{H}_2\text{O--Me}_2\text{CO}$; $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O--Sk}\cdot\text{H}_2\text{O--Me}_2\text{CO}$ и $\text{TeI}_2\text{--Sk}\cdot\text{H}_2\text{O--Me}_2\text{CO}$.

Во всех случаях основными продуктами оказались ранее не описанные в литературе кристаллические соли $Sk \cdot HCl$ (**II**), $Sk \cdot HNO_3$ (**III**) и сольват с ацетоном $(C_{11}H_{21}N_4O_2^+)_2TeI_4^{2-} \cdot (CH_3)_2CO$ (**IV**).

В ИК спектрах соединений **II–IV** наблюдаются следующие полосы валентных колебаний, рисунки Б.2–Б.4 (приложение Б):

- для **II** ($\bar{\nu}$, cm^{-1}): 3407 (ОН); 3268, 3117 (NH); 3023, 2981, 2970 (CH_2 , CH_3); 1694, 1636, 1607 (C=O, амид-I); 1415 (C–N);

- для **III** ($\bar{\nu}$, cm^{-1}): 3334, 3313 (ОН); 3236, 3205 (NH); 3078, 2972 (CH_2 , CH_3); 1703, 1667, 1646, 1625 (C=O, амид-I); 1412 (C–N);

- для **IV** ($\bar{\nu}$, cm^{-1}): 3407 (ОН); 3265 (NH); 3117, 2991, 2978 (CH_2 , CH_3); 1694, 1636, 1607 (C=O, амид-I); 1415 (C–N).

Проведённое рентгеноструктурное исследование монокристалла **II** показало, что кристаллы $C_{11}H_{21}N_4O_2^+ \cdot Cl^-$ (**II**) тетрагональные: пространственная группа $P4_3$, при 298K $a=6,4134(3)$, $c=34,292(2)\text{Å}$, $V=1410,47(14)\text{Å}^3$, $d_{\text{выч}}=1,303\text{ г/см}^3$, $Z=4$, таблица В.1 (приложение В).

Соединение **II** представляет собой хлорид 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-диония.

Избыточный положительный заряд делокализован между атомами азота N(1) и N(2), о чем свидетельствует укорочение связей N(1)–C(1) и N(2)–C(1) до значений $1,328(4)$ и $1,298(5)\text{Å}$, соответственно, которые являются промежуточными между типичными

для мочевины $1,35\text{Å}$ и двойных связей C=N $1,28\text{Å}$ [210]. Также наблюдается удлинение связи N(3)–C(7) до $1,370(4)\text{Å}$ и укорочение N(4)–C(7) до $1,336(5)\text{Å}$, что свидетельствует о более сильном сопряжении карбонильной группы C(7)–O(2) с атомом азота N(4).

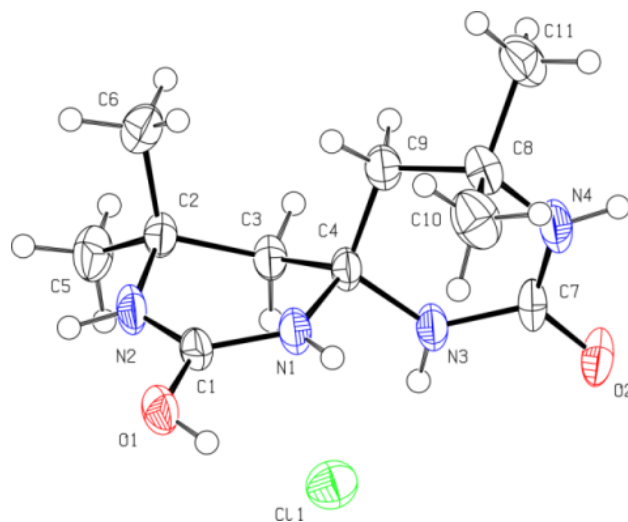


Рисунок 3.5 – Молекулярное строение **II**, по данным РСТА

Шестичленные гетероциклы находятся в конформации полукресло с практически плоскими фрагментами N(2)–C(1)–N(1)–C(4) и N(4)–C(7)–N(3)–C(4) (торсионные углы $-3,4(6)^\circ$ и $4,7(5)^\circ$) и отклонениями атомов C(2), C(3) и C(8), C(9) от средних плоскостей этих фрагментов на $0,152(7)$, $-0,466(7)$ и $-0,268(7)$, $0,340(7)\text{Å}$ соответственно. Метиленовая группа C(9) ориентирована к метильной C(6), что приводит к возникновению между ними укороченного внутримолекулярного контакта H(9b)...H(6c) $2,12\text{Å}$ при сумме ван-дер-ваальсовых радиусов $2,32\text{Å}$ [209], рисунок 3.5, таблица Г.2 (приложение Г).

В кристалле катионы и анионы связаны трехмерной сетью межмолекулярных ВС O(1)–H(1)...Cl(1) (H...Cl $2,09\text{Å}$, O–H...Cl 163°), N(2)–H(2)...O(2)ⁱ [i: $1-y, +x, -1/4+z$] (H...O $1,89\text{Å}$, N–H...O 165°), N(1)–H(1a)...Cl(1) (H...Cl $2,51\text{Å}$, N–H...Cl 143°), N(3)–H(3)...Cl(1)ⁱⁱ [ii: $1+x, +y, +z$] (H...Cl $2,57\text{Å}$, N–H...Cl 162°) и N(4)–H(4)...O(1)ⁱⁱⁱ [iii: $+y, 1-x, 1/4+z$] (H...O $2,39\text{Å}$, N–H...O 156°) (рисунок 3.6).

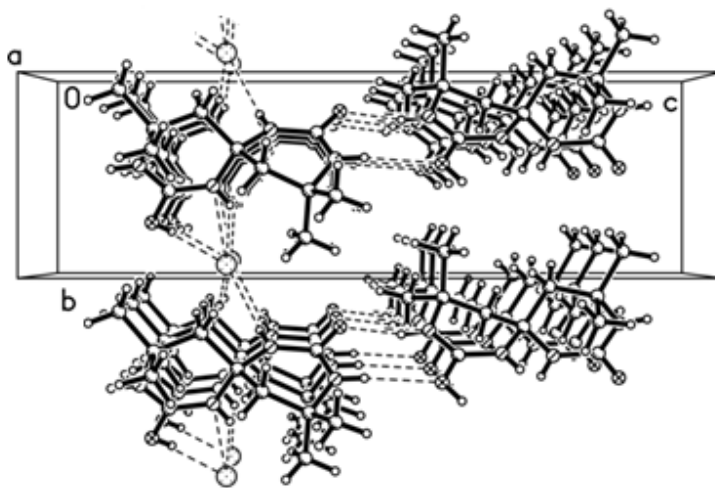


Рисунок 3.6 – Кристаллическая структура II, по данным РСТА

Кристаллы III

$C_{11}H_{21}N_4O_2^+ \cdot NO_3^-$ триклинные:

пространственная группа $P\bar{1}$, при 298K $a=8,7614(14)$, $b=9,3904(18)$, $c=10,028(2)\text{Å}$, $\alpha=63,27(2)$, $\beta=78,591(16)$, $\gamma=84,308(15)^\circ$, $V=722,3(2)\text{Å}^3$, $d_{\text{выч}}=1,40$ г/см³, $Z=2$, таблица В.1 (приложение В).

Соединение III представляет собой нитрат 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-диония. Два шестичленных гетероцикла имеют неэквивалентную конформацию. Цикл содержащий атом C(1) имеет конформацию полукресло с немного скрученным фрагментом C(4)–N(1)–C(1)–N(2) (торсионный угол $-6,4(3)^\circ$), атомы C(2) и C(3) отклоняются от этой плоскости на $0,212(3)$ и $-0,395(3)\text{Å}$ соответственно. Цикл, содержащий атом C(7), имеет конформацию

софы с отклонением атома C(9) от средней плоскости остальных атомов цикла на 0,543(3)Å. В такой конформации молекулы возникают укороченные внутримолекулярные контакты H(3a)...H(10c) 2,04Å и H(9b)...H(6c) 2,16Å (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов 2,32Å [209]).

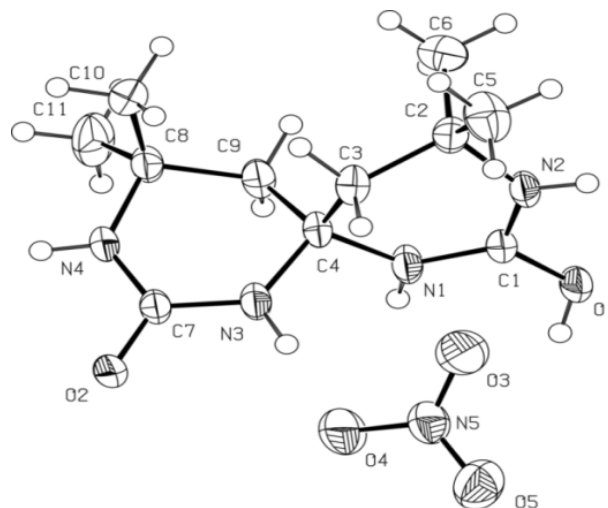


Рисунок 3.7 – Молекулярное строение III, по данным РСтА

Избыточный положительный заряд делокализован между атомами азота N(1) и N(2) о чем свидетельствует укорочение связей N(1)–C(1) и N(2)–C(1) до значений 1,329(2) и 1,305(2)Å соответственно, которые являются промежуточными между типичными для мочевины 1,35Å и двойных связей C=N 1,28Å [210].

Также наблюдается укорочение связи N(4)–C(7) до 1,323(2) (среднее значение 1,35Å), O(1)–C(1) до 1,309(2)Å (среднее значение 1,33Å) и удлинение связи C(7)–O(2) до 1,267(2)Å (среднее значение 1,23Å), рисунок 3.7, таблица Г.3 (приложение Г).

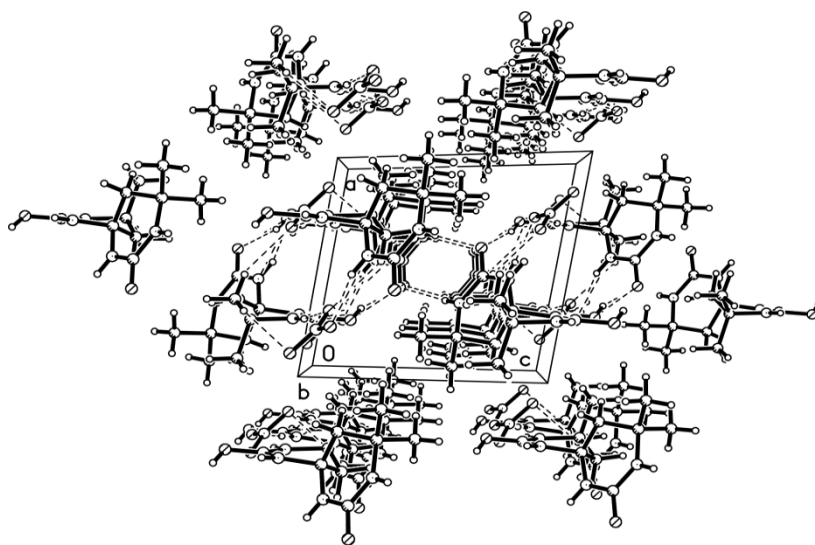


Рисунок 3.8 – Кристаллическая структура III, по данным РСтА

Такое перераспределение длин связей является следствием образования межмолекулярных ВС O(1)–H(1)...O(2)ⁱ [i: 1-x, 2-y, -z] (H...O 1,74Å, O–H...O 151°), N(1)–H(1a)...O(4)ⁱ (H...O 2,02Å, N–H...O 173°), N(2)–H(2)...O(3)ⁱⁱ [ii: 1-x, 1-y, -z] (H...O 2,07Å, N–H...O 170°), N(3)–H(3)...O4 (H... 2,07Å, N–H...O 162°) и

$N(4)\cdots H(4)\cdots O(2)^{iii}$ [iii: 1-x, 2-y, 1-z] ($H\cdots O$ 2,20Å, $N-H\cdots O$ 165°). Вследствие образования ВС молекулы в кристалле связаны в слои параллельные плоскости [1 0 0], рисунок 3.8.

Кристаллы **IV** $(C_{11}H_{21}N_4O_2^+)_2TeI_4^{2-}\cdot(CH_3)_2CO$ триклинные: пространственная группа $P\bar{1}$, при 100К $a=10,4630(4)$, $b=11,9372(6)$, $c=16,4118(5)$ Å, $\alpha=72,058(3)$, $\beta=76,406(3)$, $\gamma=87,029(3)^\circ$, $V=1895,04(12)$ Å³, $d_{выч}=2,06$ г/см³, $Z=2$, таблица В.1 (приложение В).

Соединение **IV** представляет собой тетрайодотеллурат 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-диония. В независимой части элементарной ячейки содержится ион TeI_4^{2-} , два катиона SkH^+ и сольватная молекула ацетона. Ион TeI_4^{2-} имеет плоско-квадратное строение с углами I–Te–I 87,39(2)–93,97(2)°.

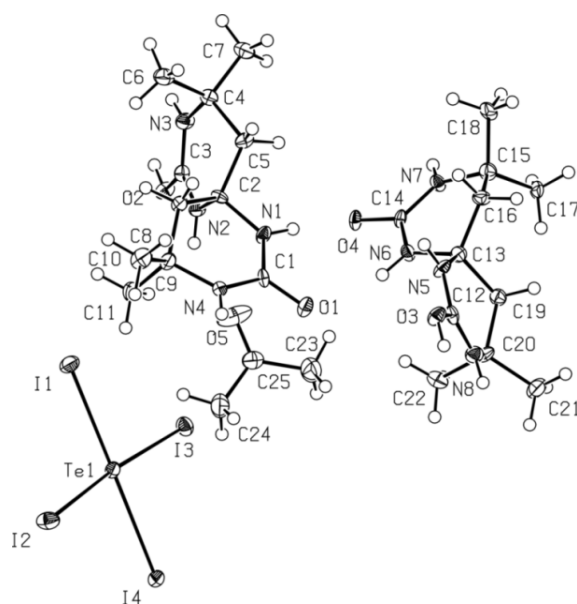


Рисунок 3.9 – Молекулярное строение **IV**, по данным РСТА

Шестичленные гетероциклы в молекуле Sk имеют различную конформацию. Циклы, содержащие атомы C(1) и C(12) находятся в конформации, которая является промежуточной между софой и полукреслом с практически планарными фрагментами $N-C(=O)-N-C_{spiro}$ (абсолютные значения торсионных углов не превышают 5°) и отклонениями атомов $C(H_2)$ и $C(Me_2)$ от этой

плоскости на -0,16–-0,22Å и 0,40–0,41Å соответственно. Цикл, содержащий атом C(14), находится к конформации промежуточной между полукреслом и твист-ванной с немного скрученным фрагментом $N(6)-C(14)-N(7)-C(15)$ (торсионный угол -8,3(12)°) отклонением атомов C(13) и C(16) от средней плоскости этого фрагмента на -0,17(1) и 0,47(2)Å соответственно. Цикл, содержащий атом C(1), находится в конформации софа с отклонением атома C(5) от плоскости остальных атомов цикла на -0,56(1)Å. При такой конформации молекул образуются

укороченные внутримолекулярные контакты Н(2а)...Н(11с) 2,09Å, Н(8b)...Н(6с) 2,11Å, Н(6)...Н(22с) 2,21Å и Н(9а)...Н(17а) 2,11Å (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов 2,32Å [209]).

Избыточный положительный заряд органических катионов по всей видимости делокализован между атомами азота, о чем свидетельствуют длины связей С–N в карбамидных фрагментах 1,303(10)–1,324(9)Å, которые являются промежуточными между типичными для мочевины 1,35Å и двойных связей С=N 1,28Å [210]. Также в молекулах наблюдается укорочение связей С–ОН до 1,295(9)–1,305(9)Å (среднее значение 1,33Å), удлинение связей С=О до 1,260(9)–1,295(9)Å (среднее значение 1,23Å), а также укорочение связей N(7)–C(14) 1,314(10) и N(4)–C(1) 1,332(10)Å, рисунок 3.9, таблица Г.4–Г.5 (приложение Г).

Такое перераспределение длин связей вызвано сильным сопряжением между атомами азота и карбонильными группами и стабилизируется благодаря образованию межмолекулярных ВС N(1)–H(1)...O(4) (Н...О 1,98Å, N–H...О 172°), O(2)–H(2)...O(4)ⁱ [i: 2-x, 1-y, -z] (Н...О 1,63Å, О–H...О 178°), N(2)–H(2а)...O(5) (Н...О 2,12Å, N–H...О 145°), O(3)–H(3)...O(1)ⁱⁱ [ii: 1-x, 1-y, 1-z] (Н...О 1,66Å, О–H...О 158°), N(3)–H(3а)...O(4)ⁱ (Н...О 2,44Å, N–H...О 131°) и N(6)–H(6)...O(1) (Н...О 2,17Å, N–H...О 162°). Ионы TeI₄²⁻ связаны с катиона SkH⁺ слабыми ВС N(4)–H(4)...I(3) (Н...I 2,98Å, N–H...I 141°), N(5)–H(5)...I(4)ⁱⁱⁱ [iii: 1+x, y, z] (Н...I 2,82Å, N–H...I 148°) и N(8)–H(8)...I(4)^{iv} [iv: -x, 1-y, 1-z] (Н...I 3,04Å, N–H...I 140°) (рисунок 3.10).

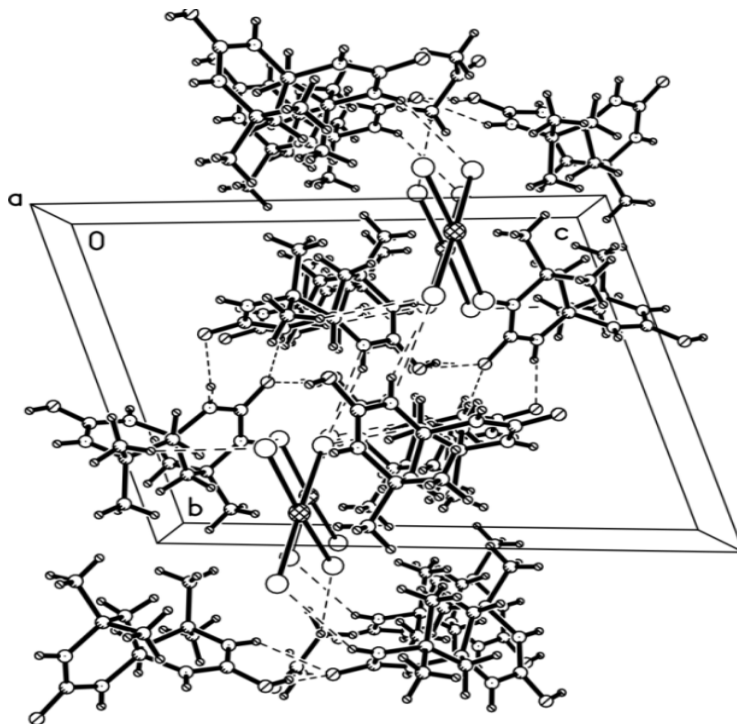


Рисунок 3.10 – Кристаллическая структура IV, по данным РСтА

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3

На основании полученных экспериментальных данных можно сформулировать следующие выводы:

1. Усовершенствована методика синтеза 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-диона.

2. Впервые получен моногидрат спирокарбона. Его состав и строение подтверждены с помощью ИКС, элементного анализа, термогравиметрического анализа, рентгеноструктурного и рентгенофазовых анализов.

3. Исследовано взаимодействие спирокарбона с соля s- и p-элементов. Показано, что в среде ацетона получить комплексы элементов данных семейств невозможно.

4. Впервые получены монохлорид, мионитрат, и тетраiodотеллуриат 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-диония. Их составы и строение подтверждены с помощью ИКС, элементного анализа, термогравиметрического и рентгеноструктурного анализов.

ГЛАВА 4.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СПИРОКАРБОНА С d-ЭЛЕМЕНТАМИ

Синтезы проведены в системах $M(\text{NO}_3)_x \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{Sk} \cdot \text{H}_2\text{O} - (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ и $\text{MCl}_x - \text{Sk} \cdot \text{H}_2\text{O} - (\text{CH}_3)_2\text{CO}$, из d-металлов выбраны преимущественно 3d-металлы, как наиболее доступные (Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) и имеющие сравнительно небольшой ионный радиус [212], Sc^{3+} , имеющий высокую комплексообразующую способность за счет вакантных d-орбиталей [213]. Как групповой аналог цинка был выбран Cd^{2+} [214], и групповые аналоги $\text{Sc}^{3+} - \text{Y}^{3+}$, La^{3+} [215].

4.1. Исследование комплексного соединения нитрата скандия

Комплексное соединение нитрата скандия со спирокарбоном представляет собой координационный металлополимер – $\{[\text{Sc}_2(\text{Sk})_3(\text{H}_2\text{O})_6]^{6+} \cdot 6(\text{NO}_3^-)\}_n$ (V). Кристаллы V тетрагональные: пространственная группа $P\bar{4}2_1c$, $a=21,9797(6)$, $c=12,7499(6)\text{Å}$, $V=6159,6(4)\text{Å}^3$, $d_{\text{выч}}=1,392 \text{ г/см}^3$, $Z=4$, таблица В.1 (приложение В).

В ИК спектре соединения V, (рисунок Б.5 (приложение Б)), наблюдаются следующие полосы валентных колебаний, ($\bar{\nu}$, см^{-1}): 3750 (H_2O); 3356, 3326 (NH); 2979, 2929, 2929 (CH_2 , CH_3); 1631 ($\text{C}=\text{O}$, амид-I); 1456 ($\text{C}-\text{N}$), 1385 [32, 201, 216] ($\text{N}=\text{O}$), 1039 [32, 201, 216] (NO_3^-), 566 [32, 201] ($\text{Sc} \leftarrow \text{O}=\text{C}$), а также полосы деформационных колебаний – 1582, 1544 1544 [25] (НОН), 1139 [217] (ССН).

Свободный нитрат-анион как плоский ион, относящийся к точечной группе D_{3h} , имеет четыре различные основные колебательные частоты [32]: частоту симметричных валентных колебаний $\nu_s(\text{NO})$ 1050–1060 см^{-1} , частоту несимметричных дважды вырожденных валентных колебаний $\nu_e(\text{NO})$ 1350–1400 см^{-1} и две частоты деформационных колебаний $\delta(\text{NO}_3^-)$ 810–840 и 710–730 см^{-1} . В ИК спектре обычно активны только три частоты: $\nu_e(\text{NO})$ и две $\delta(\text{NO}_3^-)$ [216]. При координации нитрат-иона его симметрия может снижаться до C_s и C_{2v} , в результате в ИК спектре появляется 6 интенсивных линий [201]: полностью симметричное колебание в области 970–1040 см^{-1} ; валентное

антисимметричное колебание расщепляющееся на две интенсивные линии в области 1550–1410 см^{-1} и 1290–1250 см^{-1} ; внеплоскостное колебание в области 830–800 см^{-1} ; плоскостное деформационное колебание, проявляющееся в виде двух полос при 780–700 см^{-1} и около 680 см^{-1} . По данным ИКС **V** нитрат-ионы находятся во внешней сфере (1385, 1039, 821 см^{-1}) и не координированы.

При сравнении валентных колебаний $\nu(\text{C}=\text{O}$, амид-I) **V** и лиганда **I** видно, что происходит смещение на 22 см^{-1} в дальневолновую область из-за координации, и смещение в ближневолновую область $\nu_s(\text{N}-\text{H})$, $\nu_{as}(\text{N}-\text{H})$, что характерно для аминогрупп при координированном карбониле мочевиного фрагмента [200]. В спектре присутствуют полосы поглощения $\nu_s(\text{HOH})$ и $\delta(\text{HOH})$ при 3750, 1582, 1544 и 635 см^{-1} , свидетельствующие о наличии координированной воды.

Проведение

рентгеноструктурного анализа монокристалла **V** показало, что соединение представляет собой координационный полимер состава $\{[\text{Sc}_2(\text{Sk})_3(\text{H}_2\text{O})_6]^{6+} \cdot 6(\text{NO}_3^-)\}_n$, в котором каждый из атомов скандия координирован тремя атомами кислорода трех молекул спирокарбона, которые связаны с опорными операциями симметрии $[3/2-y, 3/2-x, 1/2+z]$ и $[3/2-y, 3/2-x, -1/2+z]$, а также тремя молекулами воды рисунок 4.1, таблицы Г.6, Г.7 (приложение Г).

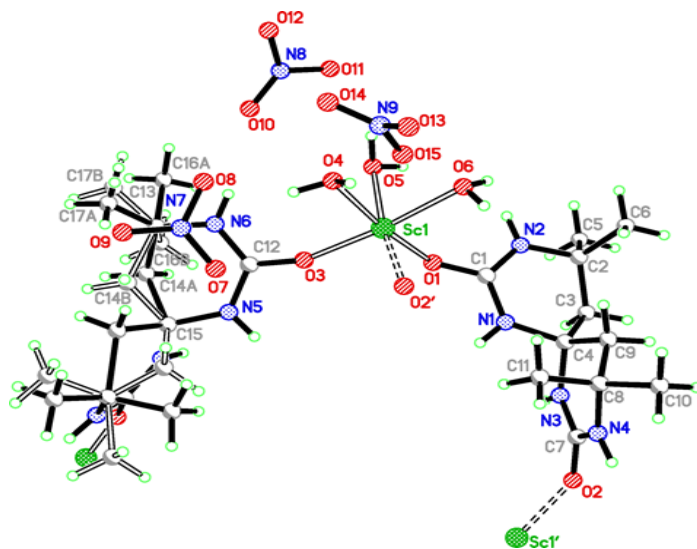


Рисунок 4.1 – Молекулярное строение **V**, по данным РСТА

Образованные таким образом двойные полимерные цепочки, рисунок 4.2, ориентированы в кристалле вдоль оси *c*, кратчайшее расстояние $\text{Sc} \dots \text{Sc}$ составляет 8,86 Å. Координационный полиэдр скандия представляет собой немного искаженный октаэдр с углами $\text{O}-\text{Sc}-\text{O}$ в диапазонах 84,70(15)–95,86(14)° и

172,77(16)–173,84(15)°. Нитрат-анионы находятся во внешней координационной сфере.

Связи Sc–O с атомами кислорода спирокарбона (2,017(3)Å) заметно короче связей с молекулами воды (2,117(4)–2,141(4)Å). По всей видимости, это является следствием сильной поляризации амидных фрагментов, о чем свидетельствует укорочение связей C_{sp^2} –N до 1,307(6)–1,324(5)Å по сравнению со средним значением 1,35Å

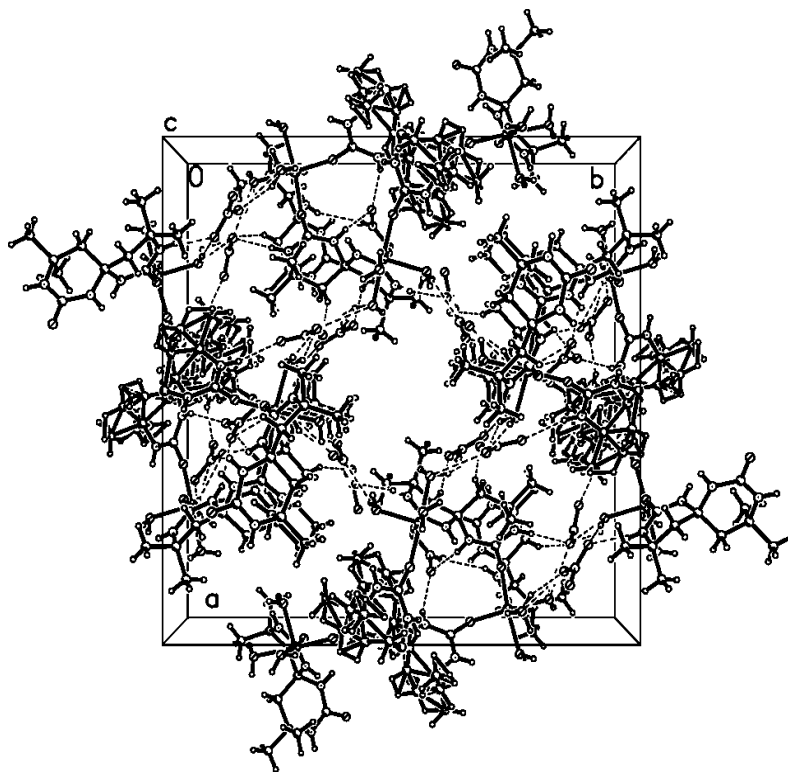


Рисунок 4.2 – Металлополимерные цепочки в кристалле соединения V, по данным РСтА

[210]. Один из органических лигандов находится в частном положении на оси второго порядка, проходящей через спироатом углерода. Это приводит к разупорядочению атомов углерода метиленовой и метильной групп по двум положениям с равной заселенностью. Шестичленные гетероциклы молекул лиганда находятся в конформации немного искаженной софы с уплощенными фрагментами C_{spiro} –N–C–N–C(Me₂) (среднеквадратичные отклонения атомов от средней плоскости 0,02–0,04Å) и отклонением метиленовых групп на 0,564(9)–0,574(9)Å для не разупорядоченных циклов 0,09Å и 0,68(1)–0,78(1)Å соответственно для разупорядоченного цикла.

В кристалле металлополимерные цепочки связаны между собой и с нитрат-анионами межмолекулярными водородными связями (таблица 4.1)

Таблица 4.1 – Водородные связи в кристаллической структуре V

D–H...A	Операция симметрии	H...A, Å	D...A, Å	D–H...A, град
N(1)–H(1)...O(7)	$3/2-y, 3/2-x, -1/2+z$	2,19	2,960(6)	148
N(6)–H(6AA)...O(10)	–	2,25	3,095(8)	169
N(2)–H(2)...O(13)	$y, 1-x, 2-z$	2,07	2,921(7)	169
N(6)–H(6BB)...O(10)	–	2,25	3,095(8)	169
N(3)–H(3)...O(9)	$x, y, -1+z$	2,17	2,991(6)	160
N(4)–H(4)...O(11)	$3/2-x, 1/2+y, 3/2-z$	2,39	3,214(6)	160
O(4)–H(4A)...O(15)	–	1,94	2,784(7)	162
O(4)–H(4B)...O(7)	–	2,51	3,318(7)	154
O(4)–H(4B)...O(8)	–	1,95	2,738(6)	149
N(5)–H(5)...O(9)	$3/2-y, 3/2-x, -1/2+z$	2,24	3,032(6)	153
O(5)–H(5A)...O(13)	$y, 1-x, 2-z$	1,83	2,695(7)	169
O(5)–H(5B)...O(11)	–	1,98	2,703(6)	139
O(6)–H(6B)...O(11)	$1-y, x, 2-z$	2,01	2,804(7)	152
O(6)–H(6B)...O(12)	$1-y, x, 2-z$	2,59	3,290(8)	139
C(3)–H(3A)...O(14)	$x, y, -1+z$	2,39	3,322(10)	162
C(3)–H(3B)...O(8)	$x, y, -1+z$	2,56	3,278(6)	131
C(9)–H(9A)...O(12)	$1-y, x, 2-z$	2,37	3,287(8)	158

Результаты уточнения по данным РФА порошка V свидетельствуют об отсутствии примесей, рисунок 4.3, таблица Д.1 (приложение Д). Получены точные значения параметров решетки V при комнатной температуре: $a=22,0589(6)$, $c=12,7806(6)\text{Å}$, $V=6219,0(6)\text{Å}^3$. В скобках указаны стандартные отклонения величин, полученные в результате уточнения, в единицах последней приведенной цифры. Линий, не относящихся к основной фазе, на рентгенограмме не наблюдается. Содержание основной фазы составляет $100\pm 1\%$.

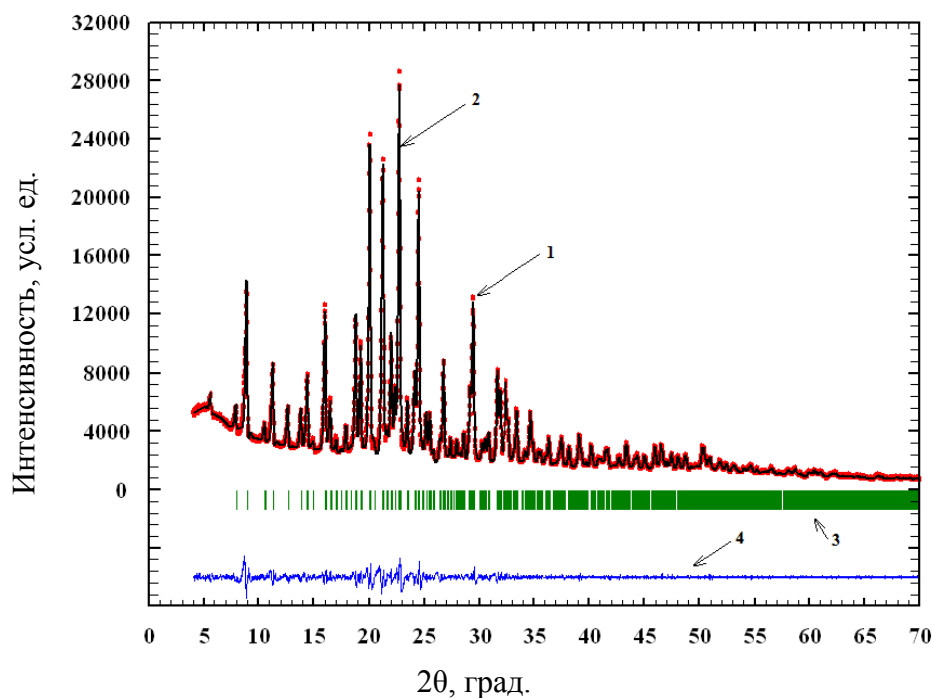


Рисунок 4.3 – Результаты уточнения рентгенограммы образца **V** по методу Ритвельда (экспериментальная рентгенограмма – 1; вычисленная рентгенограмма – 2; положение линий – 3; разностная кривая ($I_{\text{эксп}} - I_{\text{выч}}$) – 4)

Согласно данным термогравиметрического исследования, таблица 4.2, дегидратация соединения **V** происходит в интервале температур 100–170°C, и сопровождается эндотермическим эффектом с минимумом на кривой ДТА при 150°C, наблюдаемая потеря массы 1–9% отвечает удалению 6 молекул H_2O ($\Delta m_{\text{теор}} = 8\%$). Сравнительно высокая температура завершения процесса дегидратации соединения позволяет говорить о том, что удаляемая вода является координированной, а не сольватированной. Наряду с процессом дегидратации термогравиметрия позволила выявить и изучить процессы термоокислительной деструкции. Так, деструкция начинается после 180°C и сопровождается двумя экзотермическими эффектами с максимумами при 210 и 445°C в интервалах температур 180–220°C и 340–470°C, и двумя эндотермическими эффектами с минимумами при 225 и 310°C в интервалах температур 220–250°C и 250–340°C, и сопровождается общей потерей 88% массы. Полное разложение и выгорание **V** завершается при 470°C, форма, остающаяся после полного разложения отвечает составу Sc_2O_3 .

Таблица 4.2 – Термогравиметрическое исследование координационного металлополимера $\{[\text{Sc}_2(\text{Sk})_3(\text{H}_2\text{O})_6]^{6+} \cdot 6(\text{NO}_3^-)\}_n$ (V)

Интервал температур по ДТА, °С	Экстремум по ДТА, °С	Изменение массы по ТГ, %	Процесс
		эксперимент / расчет	
100–170	150 (-)*	1–9 / 8	дегидратация (-6H ₂ O)
180–220	210 (+)	30 / -	термоокислительная деструкция полное разложение
220–250	225 (-)	34 / -	
250–340	310 (-)	63–67 / -	
340–470	445 (+)	80–88 / -	

Примечание: * (-) – эндотермический эффект, (+) – экзотермический эффект.

4.2. Исследование комплексного соединения нитрата марганца(II)

Комплексное соединение нитрата марганца со спирокарбоном представляет собой координационный металлополимер $\{[\text{Mn}(\text{Sk})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+} \cdot 2(\text{NO}_3^-)\}_n$ (VI). Кристаллы VI моноклинные: пространственная группа $P2_1/c$, $a=12,3771(3)$, $b=14,8775(3)$, $c=18,1388(4)\text{Å}$, $\beta=106,611(2)^\circ$, $V=3200,70(12)\text{Å}^3$, $d_{\text{выч}}=1,44\text{ г/см}^3$, $Z=4$, таблица В.1 (приложение В).

В ИК спектре соединения VI, рисунок Б.6 (приложение Б), наблюдаются следующие полосы валентных колебаний, ($\bar{\nu}$, см^{-1}): 3902 (H₂O); 3379, 3322, 3307(NH); 3013, 2981, 2972, 2948, 2881 (CH₂, CH₃); 1674, 1635 (C=O, амид-I); 1496, 1468 (C–N), 1395, 1370, 1336 [32, 201, 216] (N=O), 1046, 1029, 1014 [32, 201, 216] (NO₃⁻).

При сравнении валентных колебаний $\nu(\text{C}=\text{O}$, амид-I) в I и комплексе VI видно, что происходит расщепление синглета с смещением на 18 см^{-1} в дальневолновую область и 21 см^{-1} ближневолновую область, из-за координации, так же смещение в ближнюю область $\nu_s(\text{N}-\text{H})$, $\nu_{as}(\text{N}-\text{H})$, что характерно для аминогрупп при координированном карбониле [200]. На спектре есть полоса поглощения $\nu(\text{O}-\text{H})$ воды и набор полос поглощения координированного лиганда. Некоординированный нитрат-анион имеет несколько характеристических линий при $1390, 830, 720\text{ см}^{-1}$ [32, 201, 216], в спектре соединения VI таковые линии

присутствуют в областях 1395, 1370, 1336, 1046, 1029, 1014 см^{-1} , что свидетельствует о том, что нитрат-ионы находятся за сферой координации.

Термогравиметрическое исследование **VI**, таблица 4.3, показало, что дегидратация происходит в интервале температур 100–180°C, и сопровождается эндотермическим эффектом с минимумом на кривой ДТА при 130°C, наблюдаемая потеря массы 6% отвечает удалению двух молекул H_2O ($\Delta m_{\text{теор}}=5\%$). Сравнительно высокая температура завершения процесса дегидратации соединения позволяет говорить о том, что удаляемая вода является координированной, а не сольватированной. Деструкция **VI** начинается после 180°C и сопровождается двумя экзотермическими эффектами с максимумами при 200 и 470°C в интервалах температур 180–210°C и 420–510°C, и двумя эндотермическими эффектами с минимумами при 230 и 350°C в интервалах температур 220–250°C и 250–420°C, и сопровождается общей потерей 88% массы. Полное разложение и выгорание **VI** завершается при 510°C, форма, остающаяся после полного разложения отвечает составу MnO_2 .

Таблица 4.3 – Термогравиметрическое исследование координационного металлополимера $\{[\text{Mn}(\text{Sk})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+} \cdot 2(\text{NO}_3^-)\}_n$ (**VI**)

Интервал температур по ДТА, °C	Экстремум по ДТА, °C	Изменение массы по ТГ, %	Процесс
		эксперимент / расчёт	
100–180	130 (-)*	6 / 5	дегидратация (-2 H_2O)
180–210	200 (+)	16–17 / -	термоокислительная деструкция полное разложение
220–250	230 (-)	37 / -	
250–420	350 (-)	63 / -	
420–510	470 (+)	71–88 / -	

Примечание: * (-) – эндотермический эффект, (+) – экзотермический эффект.

Рентгеноструктурное исследование монокристалла **VI** показало, что ионы марганца координированы 4 атомами кислорода 4 молекул спирокарбона (две из которых являются симметрически независимыми), а также двумя молекулами воды. Координационный полиэдр представляет собой искаженный октаэдр, углы

O–Mn–O между соседними атомами кислорода варьируют в диапазоне 83,96(5)–98,11(5)°. Нитрат-анионы находятся во внешней координационной сфере комплекса.

В VI насыщенные циклы молекул Sk различаются своей конформацией. Цикл, содержащий атом N(3), находится в практически неискаженной конформации полукресло с планарным фрагментом NH–C(=O)–NH–C(spiro) (торсионный угол 1,4(3)°), атомы C(6) и C(7) отклоняются от этой плоскости на -0,315(3)Å и 0,298(3)Å. Циклы, которые содержат атомы N(1) и N(7), 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)° соответственно) и отклонением атомов C(2), C(3) и C(17), C(18) от средней плоскости остальных атомов цикла на 0,479(3), -0,235(3) и -0,311(3), 0,354(3)Å соответственно. Аналогичная конформация наблюдается и для цикла, содержащего атом N(5), но приблизительно планарным является фрагмент NH–C(=O)–NH–C(Me)₂ (торсионный угол -9,7(3)°), атомы C(14) и C(15) отклоняются от этой плоскости на 0,334(3)Å и -0,344(3)Å. Углы между средними плоскостями двух циклов молекулы составляют 89,08(4)° (для молекулы, содержащей N(1)) и 79,66(5)° (для молекулы, содержащей N(5)). Такая конформация циклов приводит к возникновению укороченных внутримолекулярных контактов между NH группой одного цикла и аксиальной метильной группой другого цикла H(1)...H(11c) 2,12Å и H(5)...H(21c) 2,24Å, а также между метильной и метиленовой группами H(7a)...H(9c) 2,19Å и H(15a)...H(20a) 2,11Å (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов 2,32Å [209]). Карбонильные группы удлинены до 1,257(2)–1,268(2)Å вследствие координации на атом металла. При этом в мочевиновых фрагментах N(1)–C(1)(=O(1))–N(2) и N(5)–C(12)(=O(3))–N(6) длины двух связей C–N практически эквивалентны и близки к среднему значению 1,35Å [210]. В фрагментах N(3)–C(5)(=O(2))–N(4) и N(3)–C(5)(=O(2))–N(4) наблюдается укорочение связей N(4)–C(5) 1,331(2)Å и N(8)–C(16) 1,331(2)Å, что свидетельствует о более сильном сопряжении карбонильных групп с этими

атомами азота (рисунок 4.4, таблицах Г.8, Г.9, (приложение Г)). Расстояния Mn...Mn в полимере составляют 8,56Å.

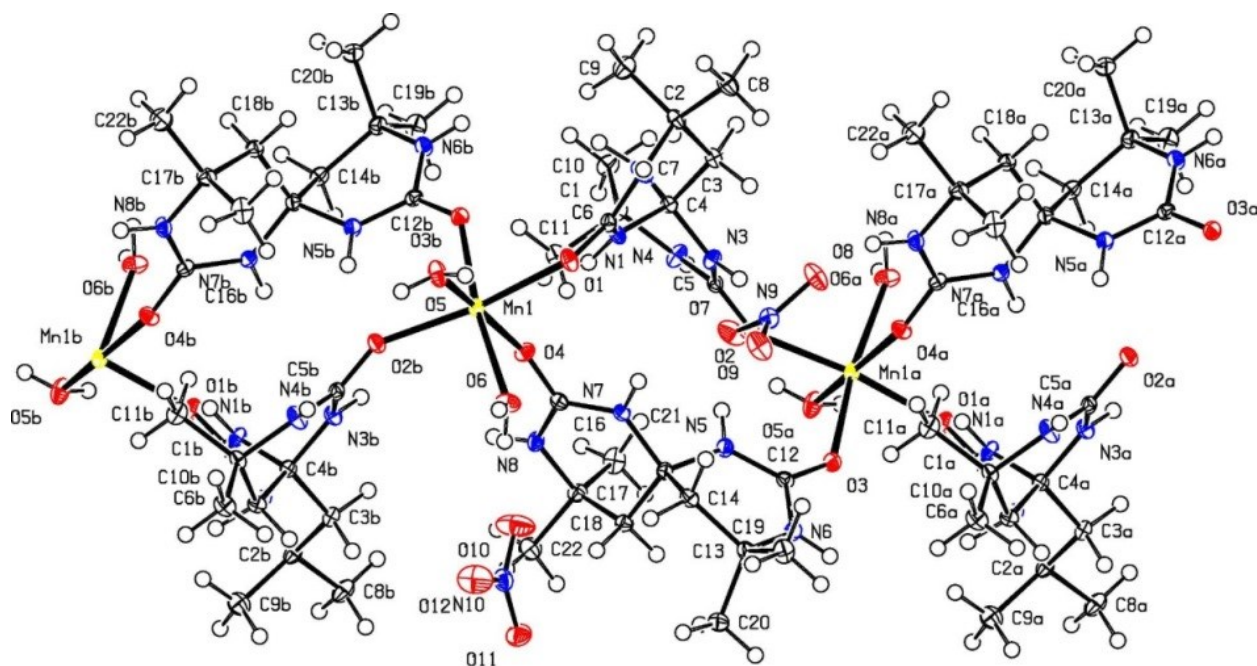


Рисунок 4.4 – Строение соединения VI, по данным РСТА

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: N(1)–H(1)...O(4) (H...O 2,17Å, N–H...O 153°), N(2)–H(2)...O(12)ⁱ [i: 2-x, 1-y, 2-z] (H...O 2,22Å, N–H...O 133°), N(3)–H(3)...O(7) (H...O 2,15Å, N–H...O 139°), N(4)–H(4)...O(9)ⁱⁱ [ii: x, 1/2-y, -1/2+z] (H...O 2,15Å, N–H...O 144°), N(5)–H(5)...O(2) (H...O 2,01Å, N–H...O 157°), N(7)–H(7)...O(6) (H...O 2,24Å, N–H...O 146°), N(8)–H(8)...O(8)ⁱⁱⁱ [iii: 2-x, 1/2+y, 3/2-z] (H...O 2,01Å, N–H...O 157°), O(5)–H(5a)...O(9)ⁱ (H...O 1,94Å, O–H...O 174°), O(5)–H(5b)...O(6)ⁱ (H...O 2,15Å, O–H...O 152°), O(6)–H(6a)...O(10) (H...O 1,88Å, O–H...O 169°), O(6)–H(6b)...O(1)ⁱ (H...O 1,93Å, O–H...O 164°). Слои связаны между собой слабыми водородными связями N(6)–H(6)...O(11)^{iv} [iv: 1-x, -1/2+y, 3/2-z] (H...O 2,36Å, N–H...O 147°), рисунок 4.5.

Результаты уточнения по РФА порошка VI, таблица Д.1 (приложение Д), свидетельствуют о присутствии в образце небольшого количества MnO₂.

Уточнены параметры решетки, преимущественная ориентировка кристаллитов, профильные параметры, фон и общая тепловая поправка.

Результаты уточнения показаны на рисунок 4.6. Получены следующие значения параметров решетки (T=293K): $a=12,5260(6)$, $b=14,9796(7)$, $c=18,1954(11)\text{\AA}$, $\beta=107,304(3)^\circ$, $V=3259,6(3)\text{\AA}^3$. В скобках указаны стандартные отклонения величин, полученные в результате уточнения, в единицах последней приведенной цифры.

Средний размер кристаллитов в основной фазе составляет 85 нм, микронапряжения практически отсутствуют. Образец не является однофазным. Найдено, что часть линий принадлежит рамсделлиту

MnO_2 (~0,9 вес.%), остальные примесные линии идентифицировать не удалось. Наличие рамсделлита (который, видимо, образуется из двухвалентного марганца в растворе на воздухе в присутствии атмосферной влаги и/или кристаллизационной воды) поясняет буроватый цвет образца.

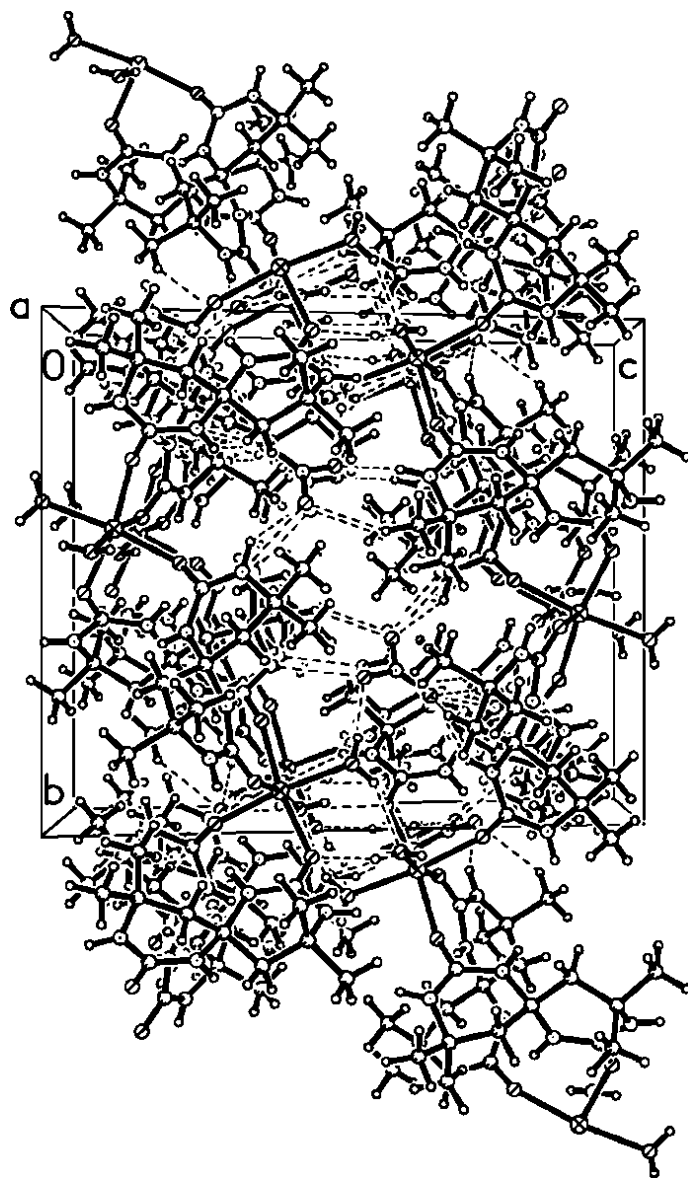


Рисунок 4.5 – Общий вид структуры VI, по данным РСтА

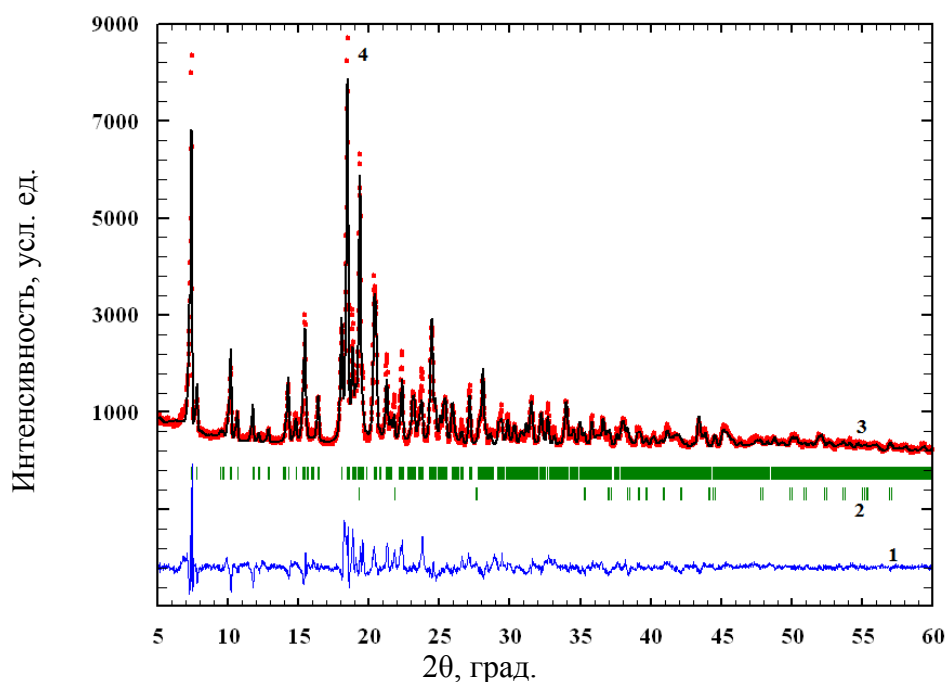


Рисунок 4.6 – Результаты уточнения рентгенограммы образца **VI** по методу Ритвельда (экспериментальная рентгенограмма – 4; вычисленная рентгенограмма – 3; положение линий – 2; разностная кривая ($I_{\text{ЭКСП}} - I_{\text{ВЫЧ}}$) – 1)

На ЭСДО порошка **VI** и ЭСП 10^{-2} М водного раствора **VI** наблюдаются следующие полосы, рисунок Е.1 (приложение Е), рисунок Ж.1, таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Сводные данные ЭСП и ЭСДО $\{[\text{Mn}(\text{Sk})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+} \cdot 2(\text{NO}_3^-)\}_n$ (**VI**)

ЭСП раствора		ЭСДО порошка	
$\bar{\nu}/\lambda$, $\text{см}^{-1}/\text{нм}$	Отнесение	$\bar{\nu}/\lambda$, $\text{см}^{-1}/\text{нм}$	Отнесение
$\{[\text{Mn}(\text{Sk})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+} \cdot 2(\text{NO}_3^-)\}_n$ (VI)			
33113/302	${}^6S \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ и <i>Перенос заряда $n\text{-O} \rightarrow d\text{-Mn}^{2+}$</i>	23256/430	${}^6S \rightarrow {}^4T_{2g}$

Данные переходы отвечают шестикоординированному октаэдрическому полиэдру марганца(II) в твердом виде и водном растворе комплекса [218], и согласуются с результатами рентгеноструктурного анализа $\{[\text{Mn}(\text{Sk})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+} \cdot 2(\text{NO}_3^-)\}_n$ (**VI**). Полосу при $\lambda=302$ нм, также можно отнести к полосе переноса заряда из лиганда на металл $\text{Mn}^{2+} \leftarrow \text{O}$ [218].

4.3. Исследование комплексного соединения нитрата кобальта(II)

Комплексное соединение нитрата кобальта(II) со спирокарбоном представляет собой координационный металлополимер $\{[\text{CoSk}_2(\text{H}_2\text{O}), \text{CoSk}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{4+} \cdot 4(\text{NO}_3^-)\}_n$ (VII). Кристаллы VII триклинные: пространственная группа P2/c, $a=26,1284(6)$, $b=7,1763(2)$, $c=17,1825(5)\text{\AA}$, $\beta=105,042(3)^\circ$, $V=3111,43(15)\text{\AA}^3$, $Z=2$, таблица В.1 (приложение В).

В ИК спектре соединения VII, рисунок Б.7 (приложение Б), наблюдаются следующие полосы валентных колебаний, ($\bar{\nu}$, cm^{-1}): 3749, 3737 (H_2O); 3390, 3334, 3294 3257(NH); 3100, 3005, 2960, 2926 (CH_2 , CH_3); 1658, 1644, 1636 ($\text{C}=\text{O}$, амид-I); 1492, 1473 ($\text{C}-\text{N}$), 1385, 1046 [32, 201, 216] ($\text{N}=\text{O}$), 1511, 1046, 1029, 1014 [32, 201, 216] (NO_3^-).

При сравнении валентных колебаний $\nu(\text{C}=\text{O}$, амид-I) спирокарбона и VII наблюдается смещение на 17 cm^{-1} в дальневолновую область из-за координации молекулы Sk и расщепление синглета $\text{C}=\text{O}$ в полученном VII в триплет, что возможно при неэквивалентном координировании молекул спирокарбона. Также смещение полос валентных колебаний $\nu_s(\text{N}-\text{H})$, $\nu_{as}(\text{N}-\text{H})$ с 3335, 3293 и 3218 cm^{-1} до 3390, 3294, 3257 cm^{-1} , что характерно для аминогрупп при координированном карбониле мочевиного фрагмента [200]. В ИКС VII наблюдаются полосы поглощения при 3749, 3737 cm^{-1} и при 1541 cm^{-1} , которые соответствуют валентным и деформационным колебаниям координированной воды, а также набор полос поглощения гетероциклических колец спирокарбона. Полосы при 1046, 1385, 706 cm^{-1} соответствуют некоординированным нитрат-анионам.

РСТА монокристалла VII показал, что в кристалле содержатся два типа металлополимерных цепочек, в которых ионы кобальта координированы атомами кислорода карбонильных групп Sk и молекулами воды (рисунки 4.7–4.9, таблицы Г.10–Г.11 (приложение Г)). Обе цепочки ориентированы вдоль кристаллографического направления $[0\ 0\ 1]$, имеют сходное строение, но отличаются КЧ атома металла. Атом Co(1) координирован четырьмя атомами кислорода O(1), O(1)ⁱ, O(2)ⁱⁱ и O(2)ⁱⁱⁱ [i: 1-x, y, 1/2-z; ii: 1-x, -y, 1-z; iii: x, -y, -1/2+z] четырех различных молекул органического лиганда и молекулой воды. КЧ равно

5, координационный полиэдр представляет собой тригональную бипирамиду, в которой атомы O(2)ⁱⁱ, O(2)ⁱⁱⁱ и O(5) находятся в основании, а атомы O(1) и O(1)ⁱ – в вершинах. Углы O–Co–O между экваториальными атомами кислорода составляют 125,21(6)–109,57(12)°, а между аксиальными и экваториальными 86,96(5)–91,89(6)°. Атом Co(2) также координирован 4 атомами кислорода органического лиганда O(3), O(3)^{iv}, O(4)^v и O(4)^{vi} [iv: -x, y, 3/2-z; v: -x, 1-y, 1-z; vi: x, 1-y, 1/2+z], а также двумя молекулами воды O(6) и O(6)^{iv}. КЧ кобальта равно 6, координационный полиэдр представляет собой октаэдр с углами O–Co–O 83,22(6)–93,49(6)°. Нитрат-анионы находятся за сферой координации.

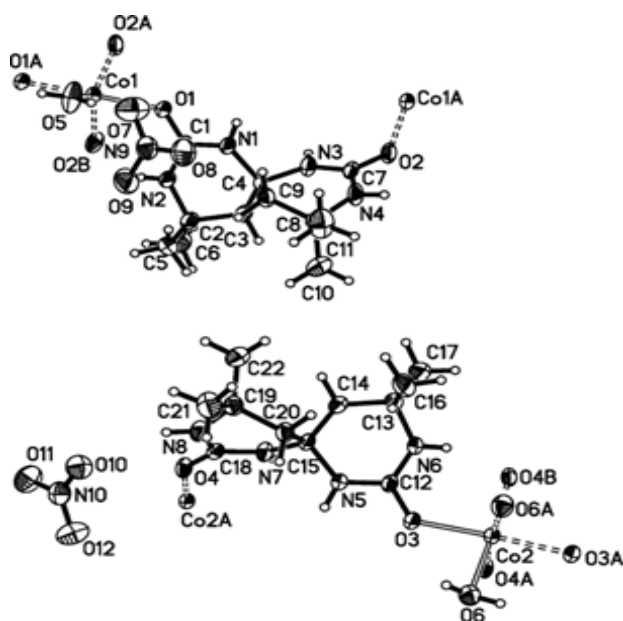


Рисунок 4.7 – Строение соединения VII по данным рентгеноструктурного исследования, по данным РСТА

2,07–2,13Å (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов 2,32Å [209]) между метиленовой и метильной группами различных гетероциклов цепи.

Шестичленные гетероциклы спирокарбона находятся в конформации, промежуточной между софой и твист-ванной с немного скрученными фрагментами C_{spiro}–N–C(=O)–N (торсионные углы 7,3(4)–15,6(3)°) и отклонением атомов C(H₂) и C(Me₂) по разные стороны от средней плоскости остальных атомов цикла на 0,353(4)–0,454(5)Å и 0,170(5)–0,340(4)Å соответственно. В такой конформации циклов возникают укороченные внутримолекулярные контакты Н...Н

В кристалле, как внутри полимерных цепочек, так и между ними образованы

межмолекулярные ВС, в

том числе и с участием

внешнесферных нитрат-

анионов: N(1)–H(1)...O(7)^{vii}

[vii: 1-x, 1-y, 1-z] (H...N

2,56Å, N–H...O 139°),

N(1)–H(1)...O(8)^{vii} (H...N

2,17Å, N–H...O 164°),

N(2)–H(2)...O(2)ⁱⁱⁱ (H...N

2,04Å, N–H...O 150°),

N(3)–H(3)...O(1)ⁱⁱ (H...N

2,31Å, N–H...O 128°),

N(4)–H(4)...O(9)^{vi} (H...N 2,13Å, N–H...O 172°), O(5)–H(5)...O(7)ⁱ (H...O 1,83Å, O–

H...O 175°), N(5)–

H(5d)...O(11)^{viii} [viii: -x, y,

1/2-z] (H...N 2,26Å, N–

H...O 166°), N(6)–

H(6)...O(4)^{vi} (H...N 2,00Å,

N–H...O 157°), O(6)–

H(6d)...O(10)^{ix} [ix: -x, 2-y, 1-

z] (H...O 1,90Å, O–H...O

158°), O(6)–H(6e)...O(12)^x

[x: x, 2-y, 1/2+z] (H...O

1,94Å, O–H...O 174°),

N(7)–H(7)...O(3)^v (H...N

2,19Å, N–H...O 134°) и N(8)–H(8)...O(10) (H...N 2,46Å, N–H...O 156°). В

результате в кристалле образованы чередующиеся слои, содержащие атомы Co(1)

или Co(2), параллельные плоскости [1 0 0] (рисунок 4.10).

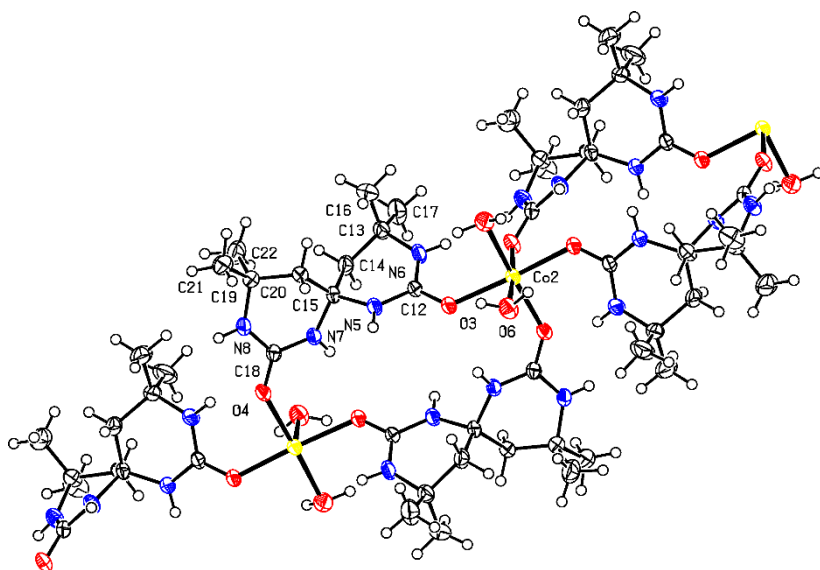


Рисунок 4.8 – Металлополимерные цепочки в кристалле соединения VII с КЧ=6, по данным РСТА

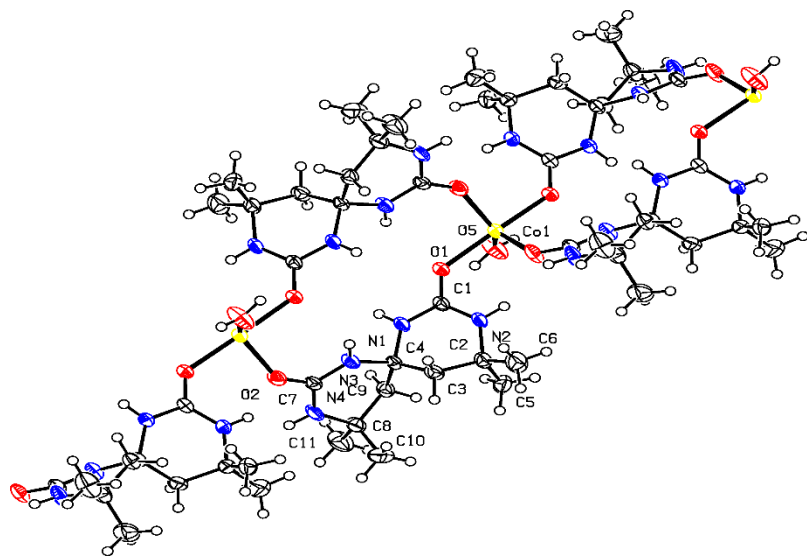


Рисунок 4.9 – Металлополимерные цепочки в кристалле соединения VII с КЧ=5, по данным РСТА

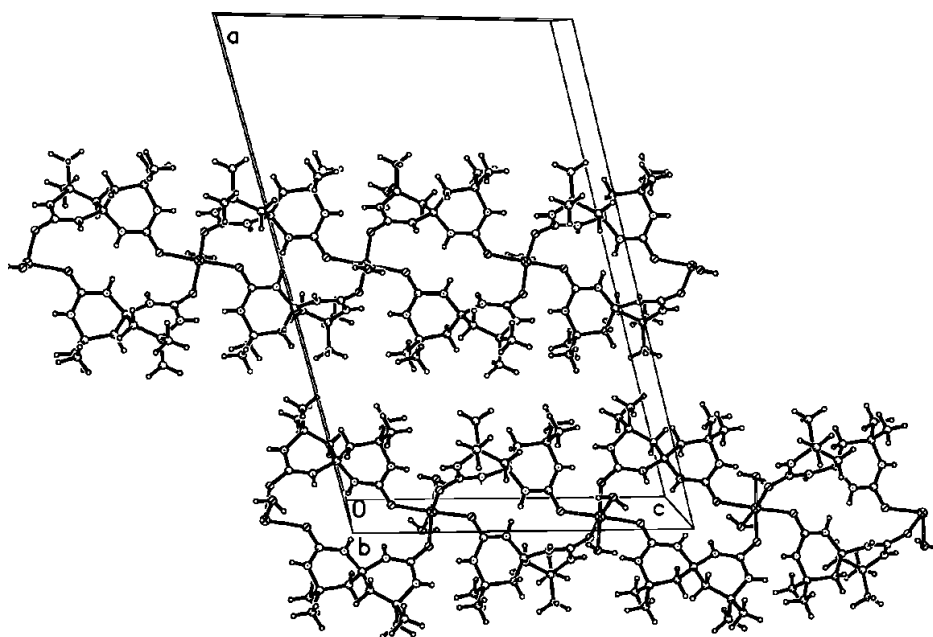


Рисунок 4.10 – Металлополимерные цепочки в кристалле соединения **VII** вдоль направления $[1\ 0\ 0]$, по данным РСтА

Результаты уточнения состава **VII** с помощью РФА свидетельствуют об отсутствии примесей (рисунок 4.11, таблица Д.1 (приложение Д)).

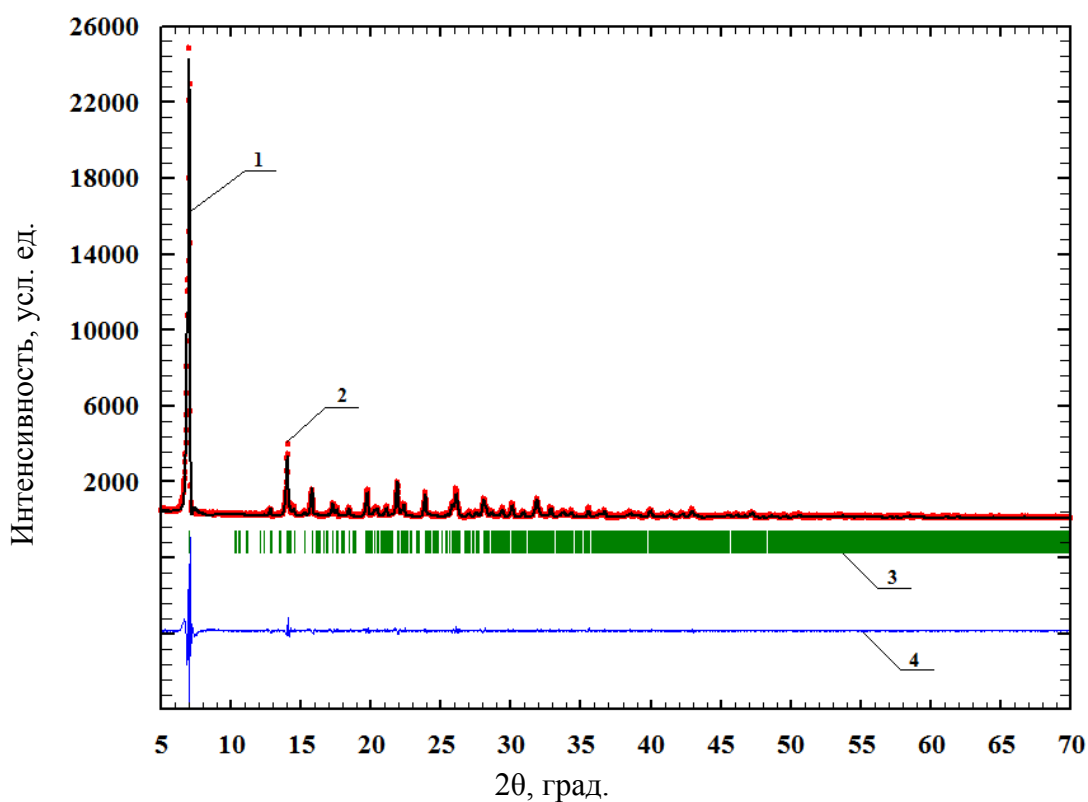


Рисунок 4.11. Результаты уточнения рентгенограммы образца **VII** по методу Ритвельда (экспериментальная рентгенограмма – 1; вычисленная рентгенограмма – 2; положение линий – 3; разностная кривая ($I_{\text{эксп}} - I_{\text{выч}}$) – 4)

Получены следующие значения параметров решетки ($T=293\text{K}$): $a=26,1456(9)$, $b=7,1810(4)$, $c=17,1997(11)\text{\AA}$, $\beta=105,016(3)^\circ$, $V=3119,0(3)\text{\AA}^3$ (таблица Д.1 (приложение Д)). В скобках указаны стандартные отклонения величин, полученные в результате уточнения, в единицах последней приведенной цифры. Средний размер кристаллитов в порошковом образце составляет 89 нм, микронапряжения практически отсутствуют. Все наблюдаемые линии на рентгенограмме соответствуют основной фазе **VII**, примесных линий не наблюдается. Содержание основной фазы в образце составляет $100\pm 1\%$.

Термогравиметрическое исследование **VII**, таблица 4.5, показало, что дегидратация происходит в интервале температур $100\text{--}170^\circ\text{C}$, и сопровождается эндотермическим эффектом с минимумом на кривой ДТА при 140°C , наблюдаемая потеря массы 4% отвечает удалению 3 молекул H_2O ($\Delta m_{\text{теор}}=4\%$). Сравнительно высокая температура завершения процесса дегидратации соединения позволяют говорить о том, что удаляемая вода является координированной в структуре **VII**, а не сольватированной. Деструкция **VII** начинается после 170°C и сопровождается двумя экзотермическими эффектами с максимумами при $180, 350^\circ\text{C}$ в интервалах температур $170\text{--}220^\circ\text{C}$ и $300\text{--}400^\circ\text{C}$, и одного эндотермического эффекта с минимумом при 230°C в интервале температур $180\text{--}275^\circ\text{C}$, и сопровождается общей потерей 83% массы. Полное разложение и выгорание **VII** завершается при 400°C , форма, остающаяся после полного разложения отвечает составу Co_3O_4 .

Таблица 4.5 – Термогравиметрическое исследование **VII**

Интервал температур по ДТА, $^\circ\text{C}$	Экстремум по ДТА, $^\circ\text{C}$	Изменение массы по ТГ, %	Процесс
		эксперимент / расчёт	
100–170	140 (-)*	1–4 / 4	дегидратация ($-3\text{H}_2\text{O}$)
170–220	180 (+)	63 / -	термоокислительная деструкция полное разложение
180–275	230 (-)	67 / -	
300–400	350 (+)	73–83 / -	

Примечание: * (-) – эндотермический эффект, (+) – экзотермический эффект.

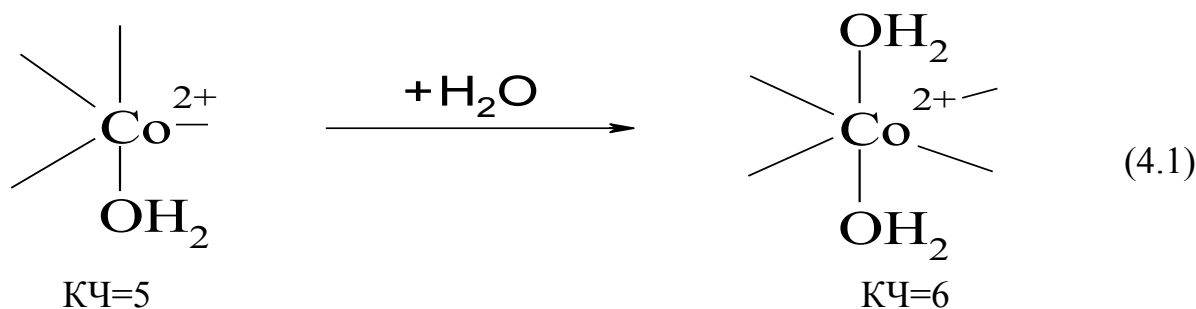
На ЭСДО порошка VII и ЭСП 10^{-2} М водного раствора VII наблюдаются следующие полосы, рисунок Е.2 (приложение Е), рисунок Ж.2, таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Сводные данные ЭСП и ЭСДО $\{[\text{Co}(\text{Sk})_2(\text{H}_2\text{O}), \text{Co}(\text{Sk})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{4+} \cdot 4(\text{NO}_3^-)\}_n$ (VII)

ЭСП раствора		ЭСДО порошка	
$\bar{\nu}/\lambda$, cm^{-1}/nm	Отнесение	$\bar{\nu}/\lambda$, cm^{-1}/nm	Отнесение
$\{[\text{CoSk}_2(\text{H}_2\text{O}), \text{CoSk}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{4+} \cdot 4(\text{NO}_3^-)\}_n$ (VII)			
33113/302	<i>Перенос заряда n-O → d-Co</i> ${}^4T_{1g}(P) \rightarrow {}^4T_{1g}$	20243/494	${}^4T_{1g}(P) \rightarrow {}^4T_{1g}$
19493/513		19305/518	${}^2E_g ({}^2T_{2g}) \rightarrow {}^2T_1$
		18182/550	${}^4E_g(P) \rightarrow {}^4E(P)$
		14577/686	${}^2E_g ({}^2T_{2g}) \rightarrow {}^2A_{1g}$

Широкая полоса при 18182 cm^{-1} (${}^4E_g(P) \rightarrow {}^4E(P)$) в ЭСДО порошка $\{[\text{CoSk}_2(\text{H}_2\text{O}), \text{CoSk}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{4+} \cdot 4(\text{NO}_3^-)\}_n$ (VII), вероятно содержит три перехода на уровень 4P , отвечающая по данным [218] тригонально-пирамидальной координации полиэдра кобальта(II) в пятикоординационных комплексах. Остальные полосы в ЭСДО порошка и ЭСП водного раствора VII отвечают шестикоординационному состоянию комплексам кобальта(II) с октаэдрическим полиэдром [218].

Полученные данные ЭСДО порошка VII согласуются с результатами монокристалльного РСТА, данные ЭСП – не согласуются, это объясняется тем, что в водном растворе происходит гидратация пятикоординированного кобальта(II) до шестикоординированного состояния, без сохранения геометрии координационного полиэдра (схема 4.1), что и согласуется с результатами ЭСП водного раствора VII.



Полосу при $\lambda=302$ нм, также можно отнести к полосе переноса заряда из лиганда на металл $\text{Co}^{2+} \leftarrow \text{O}$ [218].

4.4. Исследование комплексного соединения нитрата меди(II)

Комплексное соединение нитрата меди со спирокарбоном представляет собой координационный металлополимер $\{[\text{CuSk}_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+} \cdot 2(\text{NO}_3^-)\}_n$ (VIII). Кристаллы VIII моноклинные: пространственная группа P2/c, $a=12,5237(6)$, $b=7,3310(3)$, $c=16,8926(8)\text{\AA}$, $\beta=92,569(4)^\circ$, $V=1549,38(13)\text{\AA}^3$, $d_{\text{выч}}=1,47$ г/см³, $Z=2$, таблица В.1 (приложение В).

В ИК спектре соединения VIII, рисунок В.8 (приложение В), наблюдаются следующие полосы валентных колебаний, ($\bar{\nu}$, см⁻¹): 3654 (H₂O); 3295 (NH); 3084, 2965, 2930, 2874 (CH₂, CH₃); 1626 (C=O, амид-I); 1432 (C–N), 1385, 1052 [32, 201, 216] (N=O), 825, 714 [32, 201, 216] (NO₃⁻).

Как видно при сравнении валентных колебаний $\nu(\text{C}=\text{O}$, амид-I) для спирокарбона и VIII происходит смещение на 27 см⁻¹ в дальневолновую область из-за координации карбонильной группы медью [200]. В спектре есть полосы поглощения координированной воды $\nu_s(\text{HOH})$ и $\delta(\text{HOH})$ при 3654, 1520, 1562 см⁻¹. Линии нитрат-аниона присутствуют в областях: 1385, 1052, 825 и 714 см⁻¹. Это позволяет утверждать, что VIII содержит некоординированные нитрат-анионы.

Термогравиметрическое исследование VIII (таблица 4.7) показало, что дегидратация происходит в интервале температур 90–130°C, и сопровождается эндотермическим эффектом с минимумом на кривой ДТА при 120°C, наблюдаемая потеря массы 2–3% отвечает удалению 1 молекулы H₂O ($\Delta m_{\text{теор}}=2,6\%$). Деструкция VIII начинается после 130°C, и сопровождается тремя экзотермическими эффектами с максимумами при 200, 370 и 480°C в интервалах температур 180–225°C, 225–420°C и 420–580°C, и тремя эндотермическими эффектами с минимумами при 150, 270 и 330°C в интервалах температур 130–180 и 225–420°C, и сопровождается общей потерей 86% массы. Полное разложение и выгорание VIII завершается при 580°C.

Таблица 4.7 – Термогравиметрическое VIII

Интервал температур по ДТА, °С	Экстремум по ДТА, °С	Изменение массы по ТГ, %	Процесс
		эксперимент / расчет	
90–130	120 (-)*	2–3 / 3	дегидратация (-H ₂ O)
130–180	150 (-)	23 / -	термоокислительная деструкция
180–225	200 (+)	36–49 / -	
225–420	270 (-)	51 / -	
	330 (-)	55 / -	
	370 (+)	58 / -	
420–580	480(+)	63–86 / -	полное разложение

Примечание: * (-) – эндотермический эффект, (+) – экзотермический эффект.

РСА монокристалла VIII показал, что исследуемое вещество 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 атом меди координирован двумя атомами кислорода O(1) молекул спирокарбона, связанных между собой операцией симметрии $[-x, y, 0,5-z]$, угол O(1)Cu(1)O(1)ⁱ составляет 175,16(15)° (рисунок 4.12, таблицы Г.12–Г.13 (приложение Г)).

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 $[x, 1-x, -0,5+z]$ 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)°, между аксиальными и экваториальными – 87,58(8)–91,60(10)°. 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 8,33Å.

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)

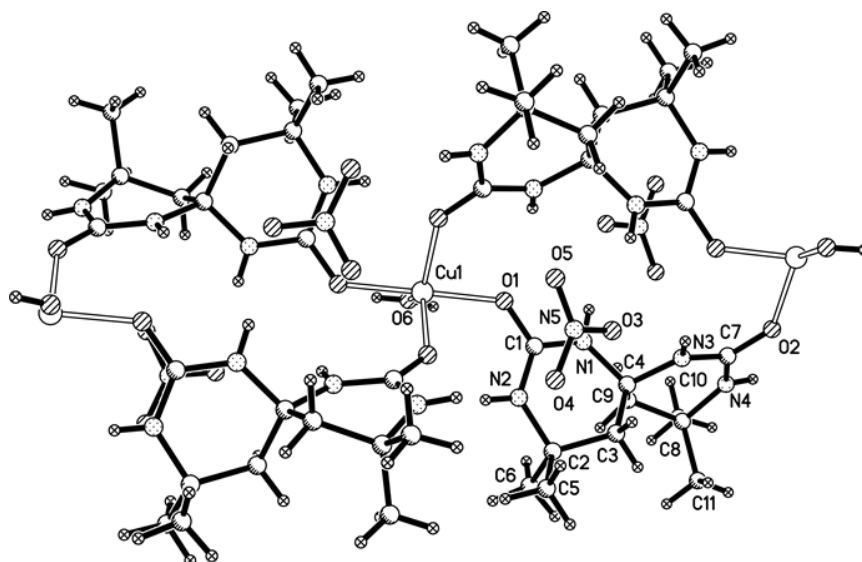


Рисунок 4.12 – Строение соединения VIII по данным рентгеноструктурного исследования, по данным РСТА (торсионные углы - $9,0(6)^\circ$ и $-7,0(5)^\circ$) и отклонениями атомов C(2), C(3) и C(8), C(9) от средних плоскостей этих фрагментов на $0,106(8)$, $-0,487(7)$ и $0,238(7)$, $-0,360(7)\text{Å}$ соответственно. При этом наблюдаются укороченные внутримолекулярные контакты H(3a)...H(11c) $2,19\text{Å}$ и H(9b)...H(6c) $2,14\text{Å}$ (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов $2,32\text{Å}$ [209]). Карбонильные группы C(1)–O(1) и C(7)–O(2) удлинены до $1,274(4)$ и $1,261(4)\text{Å}$ по сравнению со средним значением $1,24\text{Å}$ для мочевины [210]. Связи N(2)–C(1) $1,319(4)\text{Å}$ и N(4)–C(7) $1,325(4)\text{Å}$ укорочены по сравнению со средним значением $1,35\text{Å}$ [210], 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)ⁱ [i: $-x, 1-y, 1-z$] (H...O $2,16\text{Å}$, N–H...O 165°); N(2)–H(2)...O(2)ⁱⁱ [ii: $x, 1-y, -0,5+z$] (H...O $2,06\text{Å}$, N–H...O 143°); N(3)–H(3)...O(1)ⁱ (H...O $2,31\text{Å}$, N–H...O 130°); N(4)–H(4)...O(4)ⁱⁱⁱ [iii: $x, 1-y, 1/2+z$] (H...O $2,16\text{Å}$, N–H...O 167°) и O(6)–H(6)...O(5)^{iv} [iv: $-x, 1+y, 1/2-z$] (H...O $1,85\text{Å}$, O–H...O 73°) (рисунок 4.13).

Проведено уточнение параметров решетки порошка **VIII**, профильные параметры, фон, общая тепловая поправка и монофазность с помощью РФА (таблица Д.1(приложение Д)). Получены следующие значения параметров решетки ($T=293\text{K}$): $a=12,535(4)$, $b=7,3161(13)$, $c=16,841(5)\text{\AA}$, $\beta=92,11(2)^\circ$, $V=1543,4(7)\text{\AA}^3$. В скобках указаны стандартные отклонения величин, полученные в результате уточнения, в единицах последней приведенной цифры. Средний размер кристаллитов в порошковом образце **VIII** 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 рисунок 4.14. 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 **VIII**.

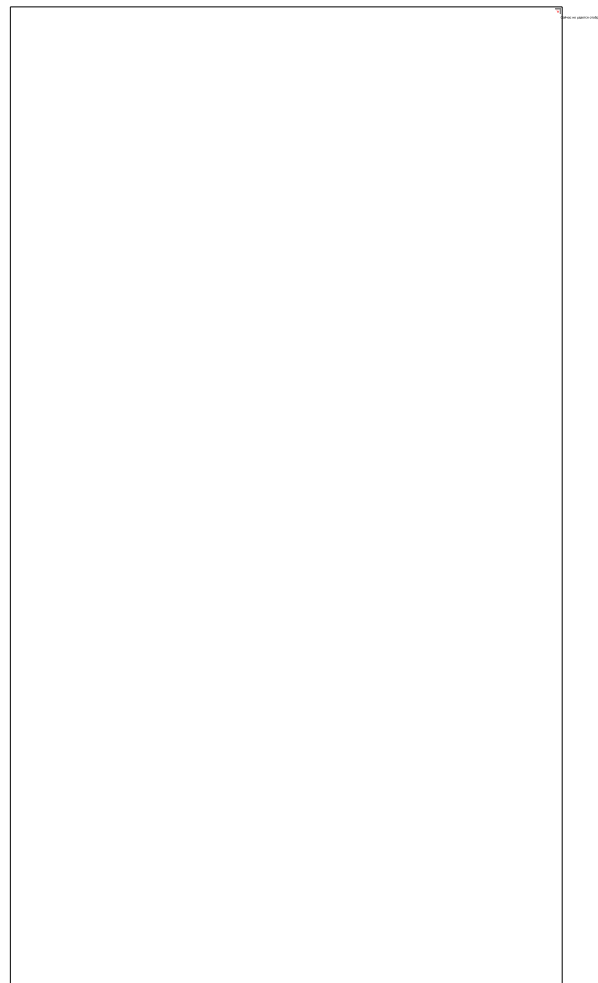


Рисунок 4.13 – Общий вид кристаллической структуры **VIII**, по данным РСТА

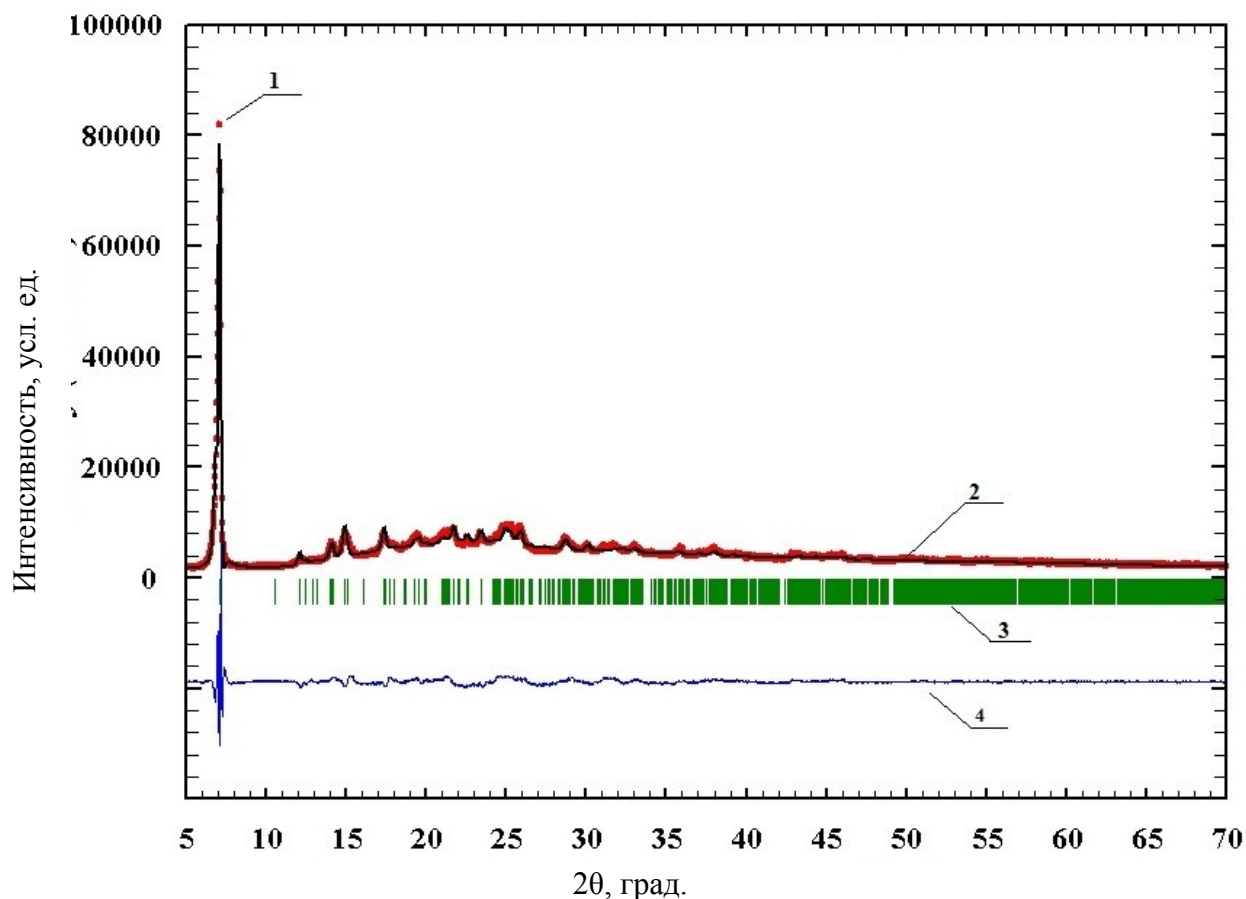


Рисунок 4.14. Результаты уточнения рентгенограммы образца **VIII** по методу Ритвельда (экспериментальная рентгенограмма – 1; вычисленная рентгенограмма – 2; положение линий – 3; разностная кривая ($I_{\text{эксп}} - I_{\text{выч}}$) – 4)

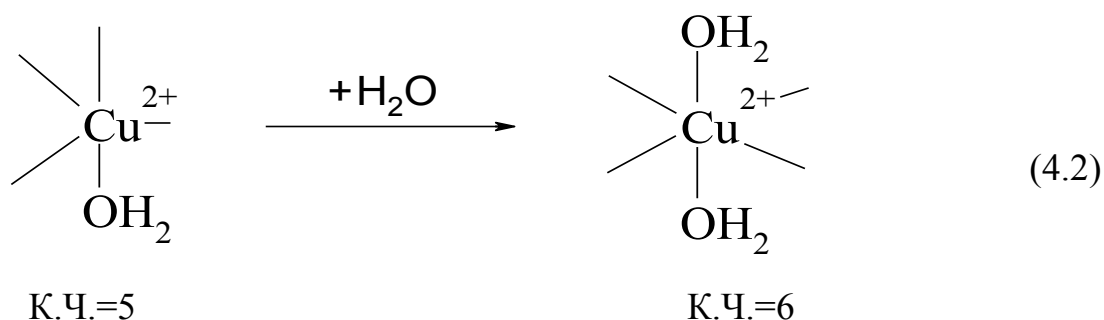
На ЭСДО порошка **VIII** и ЭСП 10^{-2} М водного раствора **VIII** наблюдаются следующие полосы, рисунок Е.3 (приложение Е), рисунок Ж.3, таблица 4.8.

Таблица 4.8 – Сводные данные ЭСП и ЭСДО $\{[\text{Cu}(\text{Sk})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+} \cdot 2(\text{NO}_3^-)\}_n$ (**VIII**)

ЭСП раствора		ЭСДО порошка	
$\bar{\nu}/\lambda$, cm^{-1}/nm	Отнесение	$\bar{\nu}/\lambda$, cm^{-1}/nm	Отнесение
$\{[\text{Cu}(\text{Sk})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+} \cdot 2(\text{NO}_3^-)\}_n$ (VIII)			
32895/304	<i>Перенос заряда n-O → d-Cu</i>	23256/430	–
12595/794	$t_{2g} \rightarrow e_g$	18182/550	$z^2 \rightarrow xy$

Наблюдаемая полоса при 12595 cm^{-1} в ЭСП водного раствора $\{[\text{Cu}(\text{Sk})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+} \cdot 2(\text{NO}_3^-)\}_n$ (**VIII**) отвечает переходу $t_{2g} \rightarrow e_g$. По данным [218]

данный переход наблюдается у шестикординатных комплексов меди(II) с октаэдрическим полиэдром. В ЭСДО порошка VIII широкая полоса при 18182 см^{-1} возможно отвечает переходу $z^2 \rightarrow xy$ [218], который соответствует пятикоординатному состоянию комплекса меди(II) с тригонально-бипирамидальным полиэдром. При сравнении результатов видно, что в комплексе $\{[\text{Cu}(\text{Sk})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+} \cdot 2(\text{NO}_3^-)\}_n$ при растворении в воде нарушается геометрия координационного полиэдра, схема 4.2.



Полосу при $\lambda=304\text{ нм}$, также можно отнести к полосе переноса заряда из лиганда на металл $\text{Cu}^{2+} \leftarrow \text{O}$ [218].

4.5. Исследование комплексного соединения хлорида цинка

Комплексное соединение хлорида цинка со спирокарбоном представляет собой координационный металлополимер $[\text{ZnSkCl}_2]_n$ (IX). Кристаллы IX моноклинные: пространственная группа $P2_1$, $a=6,2121(17)$, $b=11,276(3)$, $c=11,387(3)\text{ \AA}$, $\beta=94,99(3)^\circ$, $V=794,6(3)\text{ \AA}^3$, $d_{\text{выч}}=1,574\text{ г/см}^3$, $Z=2$, таблица В.1 (приложение В).

В ИК спектре соединения IX, (рисунок Б.9 (приложение Б)) наблюдаются следующие полосы валентных колебаний, ($\bar{\nu}$, см^{-1}): 3377, 3331, 3303, 3256 (NH); 3073, 2975, 2939, 2876 (CH_2 , CH_3); 1641 (C=O, амид-I); 1444 (C-N).

Как видно при сравнении валентных колебаний $\nu(\text{C}=\text{O}$, амид-I) металлополимера и спирокарбона, происходит смещение на 12 см^{-1} в дальневолновую область из-за координации цинком кислорода карбонильной группы, так же смещение в ближневолновую область $\nu_s(\text{N}-\text{H})$, $\nu_{\text{ас}}(\text{N}-\text{H})$, что также характерно для аминогрупп при координированном карбониле [200].

Термогравиметрическое исследование **IX** (таблица 4.8) показало, что процесс деструкции носит сложный характер, начинается после 200°C, и сопровождается тремя экзотермическими эффектами с максимумами при 380, 510 и 650°C в интервалах температур 290–550°C и 640–740°C, и пятью эндотермическими эффектами с минимумами при 240, 310, 320, 340 и 610°C в интервалах температур 200–290, 209–480 и 550–640°C, и сопровождается общей потерей 90% массы. Полное разложение и выгорание **IX** завершается при 740°C.

Таблица 4.8 – Термогравиметрическое исследование **IX**

Интервал температур по ДТА, °С	Экстремум по ДТА, °С	Изменение массы по ТГ, %	Процесс
200–290	240 (-)*	16	термоокислительная деструкция
290–480	310 (-)	26	
	320 (-)	31	
	340 (-)	33	
	380 (+)	38	
480–550	510 (+)	54	полное разложение
550–640	610 (-)	70	
640–740	650 (+)	90	

Примечание: * (-) – эндотермический эффект, (+) – экзотермический эффект.

Рентгеноструктурное исследование монокристалла **IX** показало, что исследуемое вещество представляет собой координационный металлополимер $\{[Zn(C_{11}H_{20}N_4O_2)Cl_2]\}_n$.

Координационный полиэдр цинка представляет собой тетраэдр в вершинах которого расположены два атома хлора и карбонильные атомы кислорода O(1) и O(2) двух молекул органического лиганда связанных между собой операцией симметрии $[2-z, 1/2+y,$

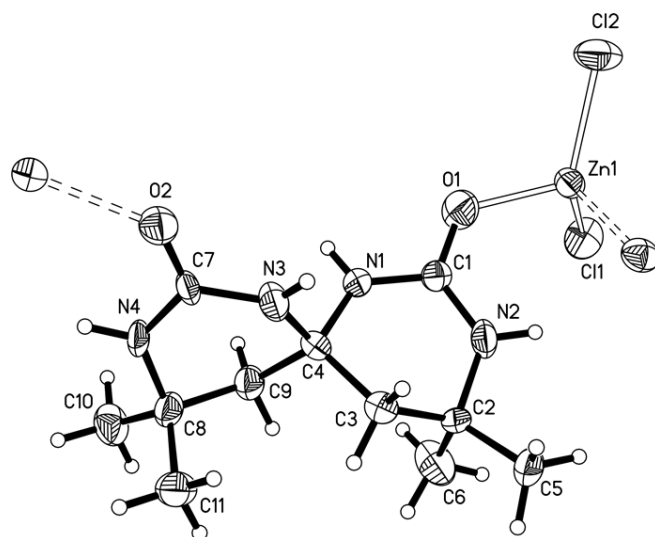


Рисунок 4.15 – Строение соединения **IX**, по данным РСТА

2-z]. Валентные углы, центрированные на атоме цинка варьируют в диапазоне $101,05(12)$ – $122,13(9)^\circ$ (рисунок 4.15, таблица Г.14 (приложение Г)). Расстояние Zn...Zn в полимере составляет $9,48\text{\AA}$. Шестичленные гетероциклы находятся в конформации асимметричное полукресло с заметно скрученными фрагментами N(2)–C(1)–N(1)–C(4) и N(4)–C(7)–N(3)–C(4) (торсионные углы $21,4(10)^\circ$ и $22,4(10)^\circ$) и отклонениями атомов C(2), C(3) и C(8), C(9) от средних плоскостей этих фрагментов на $-0,41(1)$, $0,26(1)$ и $0,45(1)$, $-0,22(1)\text{\AA}$ соответственно. При этом не наблюдается возникновения укороченных внутримолекулярных контактов между метиленовой и метильной группами двух циклов. Связи C–O заметно удлинены до $1,27\text{\AA}$ по сравнению со средним значением для мочевины $1,24\text{\AA}$ [210]. Интересно отметить, что не наблюдается более сильного сопряжения карбонильной группы с одним из атомов азота мочевинового фрагмента, о чем свидетельствует близость длин связей N–C(=O) $1,328(8)$ – $1,344(8)\text{\AA}$.

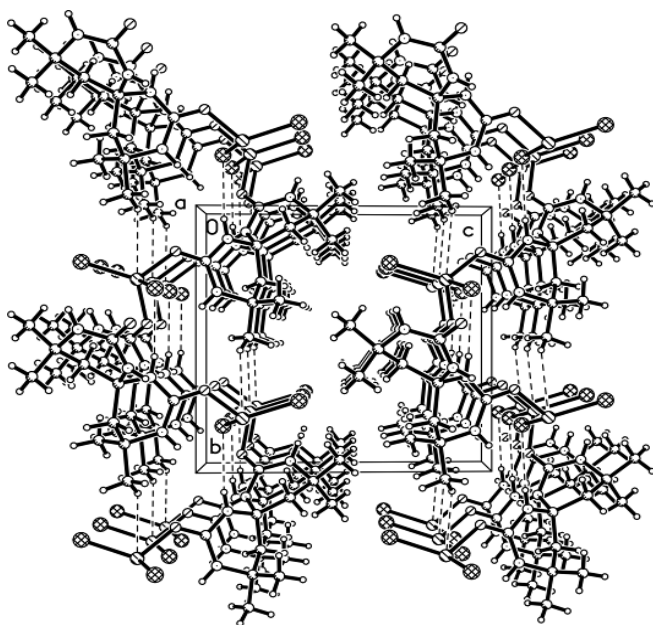


Рисунок 4.16 – Общий вид кристаллической структуры **IX**, по данным РСТА

рисунок 4.16.

Проведен РФА образца порошка **IX** (таблица Д.1 (приложение Д)), уточнены параметры решетки, профильные параметры, фон и общая тепловая поправка. Результаты уточнения показаны на рисунке 4.17. Получены следующие

Молекулы в координационных полимерах дополнительно связаны между собой межмолекулярными водородными связями N(2)–H(2)...O(2)ⁱ [i: 2-x, 1/2+y, 2-z] (H...O $2,17\text{\AA}$, N–H...O 147°) и N(4)–H(4)...Cl(2)ⁱⁱ [ii: 1-x, -1/2+y, 2-z] (H...Cl $2,48\text{\AA}$, N–H...Cl 159°). Цепочки связаны в слои вдоль плоскости [0 0 1] межмолекулярными водородными связями N(1)–H(1)...Cl(1)ⁱⁱⁱ [iii: 1-x, -1/2+y, 2-z] (H...Cl $2,78\text{\AA}$, N–H...Cl 148°),

значения параметров решетки ($T=293\text{K}$): $a=6,20369(11)$, $b=11,23336(18)$, $c=11,36013(16)\text{\AA}$, $\beta=95,3001(11)^\circ$, $V=788,28(2)\text{\AA}^3$. В скобках указаны стандартные отклонения величин, полученные в результате уточнения, в единицах последней приведенной цифры. Средний размер кристаллитов в порошковом образце составляет 76 нм, микронапряжения практически отсутствуют. Все наблюдаемые линии на рентгенограмме соответствуют основной фазе, примесных линий не наблюдается. Содержание основной фазы в образце составляет $100\pm 1\%$.

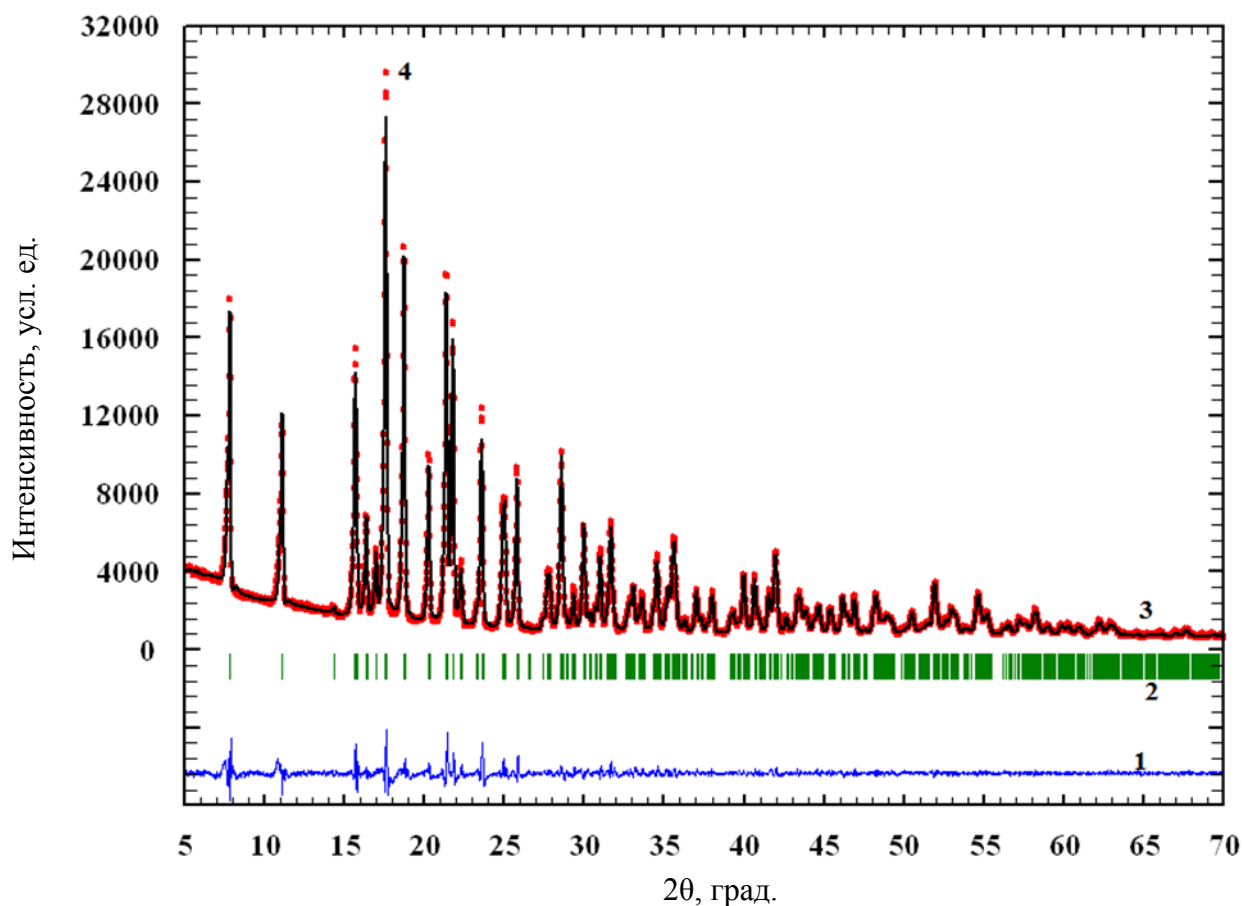


Рисунок 4.17 – Результаты уточнения рентгенограммы образца **IX** по методу Ритвельда (экспериментальная рентгенограмма – 4; вычисленная рентгенограмма – 3; положение линий – 2; разностная кривая ($I_{\text{эксп}} - I_{\text{выч}}$) – 1)

4.6. Исследование комплексного соединения нитрата иттрия

Комплексное соединение нитрата иттрия со спирокарбоном представляет собой биядерный комплекс $([\text{YSk}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)_2])^+_2 \cdot 2\text{NO}_3^-$ (**X**). Кристаллы **X** моноклинные: пространственная группа $P2_1/n$ $a=6,4349(5)$, $b=15,5739(9)$, $c=21,6660(13)\text{\AA}$, $\beta=94,720(7)^\circ$, $V=2163,9(3)\text{\AA}^3$, $d_{\text{выч}}=1,75$ г/см³, $Z=2$, таблица В.1 (приложение В).

В ИК спектре соединения **X**, рисунок Б.10 (приложение Б), наблюдаются следующие полосы валентных колебаний, ($\bar{\nu}$, см^{-1}): 3479 (H_2O); 3394, 3355, 3166 (NH); 3009, 2976, 2938 (CH_2 , CH_3); 1646 ($\text{C}=\text{O}$, амид-I); 1488 ($\text{C}-\text{N}$), 1387, 1056 [32, 201, 216] ($\text{N}=\text{O}$), 1520, 1041, 822, 707 [32, 201, 216] (NO_3^-).

По данным ИК спектра **X** видно, что часть нитрат-ионов координирована ($1520, 1276, 1041 \text{ см}^{-1}$) по бидентатно-хелатному типу, а часть находится в некоординированном состоянии ($1387, 1056, 822, 707 \text{ см}^{-1}$).

При сравнении валентных колебаний $\nu(\text{C}=\text{O}$, амид-I) **X** и спирокарбона **I** видно, что происходит смещение на 7 см^{-1} в дальневолновую область из-за координации, и смещение в ближневолновую область $\nu_s(\text{N}-\text{H})$, $\nu_{as}(\text{N}-\text{H})$, что характерно для аминогрупп при координированном карбониле мочевиного фрагмента [200]. В спектре присутствуют полосы поглощения $\nu_s(\text{HOH})$ и $\delta(\text{HOH})$ при 3479 и 1547 см^{-1} , свидетельствующие о содержании координированной воды.

Согласно данным термогравиметрического исследования **X** таблице 4.9, дегидратация происходит в интервале температур $100\text{--}180^\circ\text{C}$, и сопровождается эндотермическим эффектом с минимумом на кривой ДТА при 170°C , наблюдаемая потеря массы 3% отвечает удалению 2 молекул H_2O ($\Delta m_{\text{теор}}=3\%$). Сравнительно высокая температура процесса дегидратации соединения позволяет говорить о том, что удаляемая вода является координированной в структуре **X**, а не сольватированной. Наряду с процессом дегидратации термогравиметрия позволила выявить и изучить процессы термоокислительной деструкции. Так деструкция начинается после 180°C , и сопровождается четырьмя экзотермическими эффектами с максимумами при $230, 330, 370$ и 460°C в интервале температур $180\text{--}500^\circ\text{C}$, и двумя эндотермическими эффектами с минимумами при 430 и 550°C в интервалах температур $400\text{--}440^\circ\text{C}$ и $500\text{--}660^\circ\text{C}$, и сопровождается общей потерей 80% массы. Полное разложение и выгорание **X** завершается при 660°C , форма, остающаяся после полного разложения, отвечает составу Y_2O_3 .

Таблица 4.9 – Термогравиметрическое исследование X

Интервал температур по ДТА, °С	Экстремум по ДТА, °С	Изменение массы по ТГ, %	Процесс
		эксперимент / расчет	
100–180	170 (-)*	2 / 3	дегидратация (-2H ₂ O)
180–290	230 (+)	56 / -	дегидратация
290–400	330 (+)	61 / -	
	370 (+)	67 / -	
400–440	430 (-)	69 / -	термоокислительная деструкция
440–500	460 (+)	72 / -	
500–660	550 (-)	79–80 / -	полное разложение

Примечание: * (-) – эндотермический эффект, (+) – экзотермический эффект.

Рентгеноструктурное исследование монокристалла X показало, что атом иттрия координирован двумя атомами кислорода двух молекул лигандов, связанных операцией симметрии $[-x, -y+1, -z+1]$, двумя бидентатными нитрат-анионами и тремя молекулами воды. Один из нитрат-анионов находится во

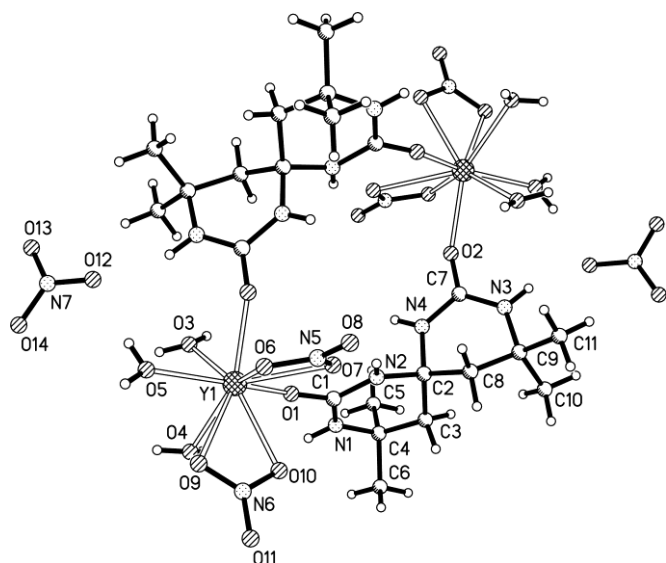


Рисунок 4.18 – Строение соединения X по данным рентгеноструктурного исследования, по данным РСТА

внешней координационной сфере. Координационное число иттрия равно 9, координационный полиэдр представляет собой значительно искаженную трехшпичную 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 23,8°, а между средними плоскостями боковых граней 53–72°. Координарование нитрат-анионов приводит к уменьшению валентных углов O(7)N(5)O(6) 115,8(4)° и O(9)N(6)O(10) 117,6(3)° (рисунок 4.18, таблица Г.15 (приложение Г)). Расстояние Y...Y в комплексе составляет 9,12Å.

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)₂, атомы C(2) и C(3) отклоняются от этой плоскости на -0,202(6) и 0,350(6)Å. Цикл, содержащий атом N(3), находится в конформации софа с отклонением атома C(8) от средней плоскости цикла на -0,594(6)Å. Угол между средними плоскостями циклов составляет 87,9(1)°. В такой конформации циклов наблюдаются укороченные внутримолекулярные контакты Н...Н с участием атомов водорода аксиальных метильных групп Н(4)...Н(5e) 2,20Å и Н(3c)...Н(10a) 2,05Å (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов 2,32Å [209]). В молекуле наблюдается укорочение связей N(1)–C(1) и N(3)–C(7) до 1,315(5) и 1,318(4)Å, соответственно, по сравнению со средним значением 1,35Å [210], что свидетельствует о сильном сопряжении соответствующих карбонильных групп с этими атомами азота.

Внутри комплекса образована межмолекулярная водородная связь (BC) N(2)–H(2)...O(7) (Н...О 2,25Å, N–H...О 144°). Между собой комплексы и некоординированные нитрат

анионы связаны в слои параллельные плоскости (1 1 0) за счет множественных межмолекулярных BC N(1)–H(1)...O(11)ⁱ [i: -1+x, y, z] (Н...О 2,27Å, N–H...О 164°); N(3)–H(3)...O(12)ⁱⁱ [ii: -x, 1-y, 1-z] (Н...О 2,14Å, N–H...О 158°); N(4)–H(4)...O(8)ⁱ (Н...О 2,47Å, N–H...О 135°); O(3)–H(3a)...O(6)ⁱ (Н...О 1,91Å, O–H...О 170°); O(3)–H(3b)...O(14)ⁱⁱⁱ [iii: -x, 2-y, 1-z] (Н...О 1,88Å, O–H...О 166°); O(4)–H(4a)...O(13)ⁱⁱⁱ (Н...О 2,03Å, O–H...О 162°); O(4)–H(4b)...O(11)ⁱ (Н...О

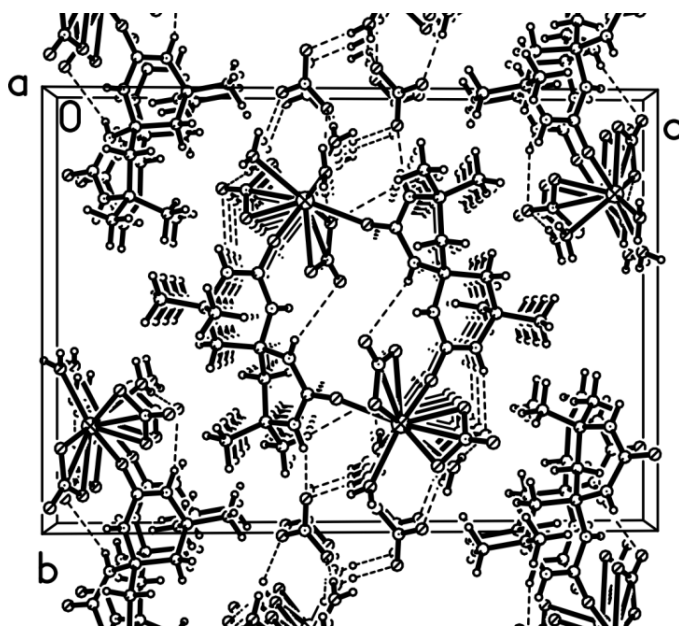


Рисунок 4.19 – Общий вид кристаллической структуры X, по данным РСТА

2,17Å, O–H...O 176°); O(5)–H(5a)...O(12) (H...O 1,88Å, O–H...O 171°); O(5)–H(5b)...O(14)^{iv} [iv: 1-x, 2-y, 1-z] (H...O 2,11Å, O–H...O 159°), рисунок 4.19.

Уточнение рентгенограммы методом Ритвельда проведено с использованием в качестве модели структуры монокристалльных данных по X, таблица Д.1 (приложение Д). Уточнены параметры решетки, профильные параметры, фон и общая тепловая поправка. Результаты уточнения показаны на рисунке 4.20. Получены следующие значения параметров решетки (T=293K): a=6,4341(3), b=23,2345(11), c=13,7777(6)Å, β=98,430(4)°, V=2037,41(16)Å³. В скобках указаны стандартные отклонения величин, полученные в результате уточнения, в единицах последней приведенной цифры. Средний размер кристаллитов в порошковом образце составляет 78 нм, микронапряжения практически отсутствуют. На рентгенограмме на уровне фона наблюдается ряд слабых примесных линий, которые идентифицировать не удалось. В данном образце может содержаться незначительное количество примесной фазы. Содержание основной фазы составляет 100±2%.

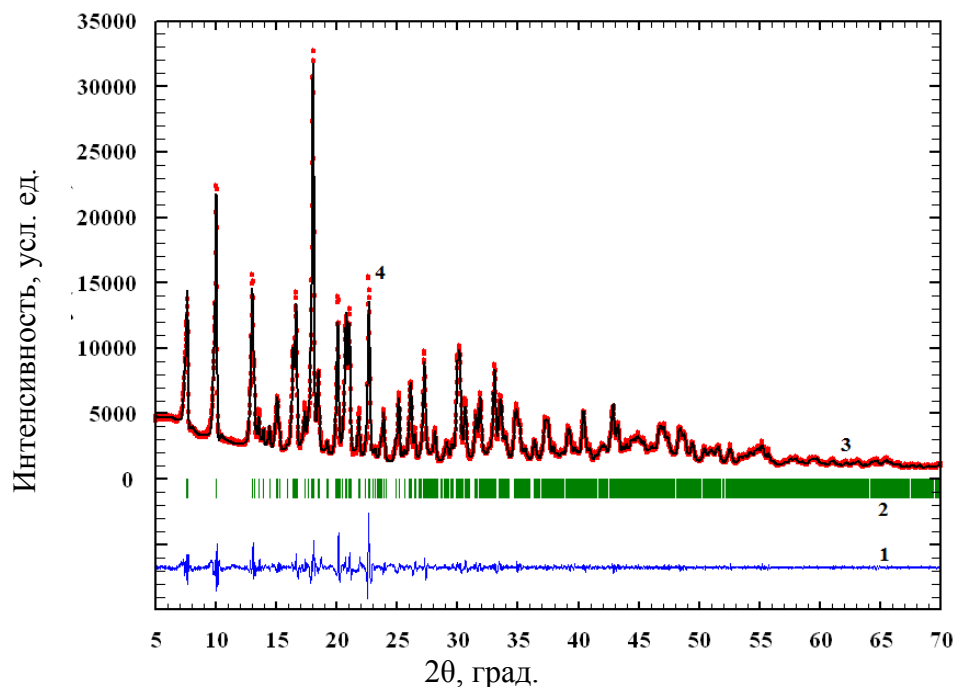


Рисунок 4.20 – Результаты уточнения рентгенограммы образца X по методу Ритвельда (экспериментальная рентгенограмма – 4; вычисленная рентгенограмма – 3; положение линий – 2; разностная кривая ($I_{\text{ЭКСП}} - I_{\text{ВЫЧ}}$) – 1)

4.7. Исследование комплексного соединения нитрата кадмия

Комплексное соединение нитрата кадмия со спирокарбоном представляет собой координационный металлополимер $\{[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2\text{Sk}(\text{H}_2\text{O})]\}_n$ (**XI**). Кристаллы **XI** триклинные: пространственная группа $P\bar{1}$, $a=8,9967(4)$, $b=9,6011(4)$, $c=12,5131(7)\text{\AA}$, $\alpha=76,307(4)$, $\beta=73,465(5)$, $\gamma=63,310(5)^\circ$, $V=918,26(8)\text{\AA}^3$, $d_{\text{выч}}=1,79$ г/см³, $Z=2$, таблица В.1 (приложение В).

В ИК спектре соединения **XI**, рисунок Б.11 (приложение Б), присутствуют следующие полосы валентных колебаний, ($\bar{\nu}$, см⁻¹): 3631, 3544 (H₂O); 3467 (NH); 2974, 2930 (CH₂, CH₃); 1763, 1630 (C=O, амид-I); 1479 (C–N), 1432 см⁻¹ – $\nu_{\text{ас}}(\text{NO}_2)$ монодентатный, 1385, 1050 [32, 201, 216] (N=O), 1030 см⁻¹ – $\nu_{\text{с}}(\text{NO}_2)$ бидентатный, 825 [32, 201, 216] (NO₃⁻).

При сравнении валентных колебаний $\nu(\text{C}=\text{O}$, амид-I) лиганда **I** и **XI** наблюдается смещение на 23 см⁻¹ в дальневолновую область из-за координации молекулы Sk и расщепление синглета амид-I, что возможно при неэквивалентном координировании трёх молекул спирокарбона. Также смещение в ближневолновую область $\nu_{\text{с}}(\text{N}-\text{H})$ и $\nu_{\text{ас}}(\text{N}-\text{H})$ с 3335, 3293, 3218 см⁻¹ до 3467 см⁻¹, что характерно для аминогрупп при координированном карбониле мочевиного фрагмента [200]. В ИК спектре **XI** наблюдаются полосы поглощения при 3631, 3544 см⁻¹ и при 1583 см⁻¹, которые соответствуют валентным и деформационным колебаниям координированной воды, а также набор полос поглощения гетероциклических колец спирокарбона. Линии нитрат-аниона присутствуют при 1432, 1385, 1252, 1050, 1030, 825 см⁻¹. Это значит, что нитрат-анионы координированы одновременно по бидентатно-хелатному и монодентатному типам и входят в состав внутренней сферы.

Согласно данным термогравиметрического исследования **XI** (таблица 4.10), дегидратация происходит в интервале температур 120–245°C, и сопровождается эндотермическим эффектом с минимумом на кривой ДТА при 160°C, наблюдаемая потеря массы 1–5% отвечает удалению 1 молекулы H₂O ($\Delta m_{\text{теор}}=3,6\%$). Сравнительно высокая температура процесса дегидратации соединения говорить о том, что удаляемая вода является координированной в

структуре **XI**, а не сольватированной. Наряду с процессом дегидратации термогравиметрия позволила выявить и изучить процессы термоокислительной деструкции. Так деструкция начинается после 245°C, и сопровождается тремя экзотермическими эффектами с максимумами при 280, 405 и 450°C в интервале температур 245–360°C и 400–600°C, и одним эндотермическим эффектом с минимумом при 360°C в интервале температур 300–400°C, и сопровождается общей потерей 69% массы. Полное разложение и выгорание **XI** завершается при 600°C, форма, остающаяся после полного разложения, отвечает составу CdO.

Таблица 4.10 – Термогравиметрическое исследование **XI**

Интервал температур по ДТА, °С	Экстремум по ДТА, °С	Изменение массы по ТГ, %	Процесс
		эксперимент / расчет	
120–245	160 (-)*	1–5 / 4	дегидратация (-H ₂ O)
245–360	280 (+)	40 / -	термоокислительная деструкция
300–400	360 (-)	53 / -	
400–600	405 (+)	54 / -	
	450 (+)	60–69 / -	полное разложение

Примечание: * (-) – эндотермический эффект, (+) – экзотермический эффект.

По данным РСТА соединение **XI** представляет собой координационный металлополимер, в котором биядерные комплексы ионов кадмия соединены между собой двойными цепочками молекул спирокарбона. Ион кадмия координирован двумя атомами кислорода двух молекул Sk, связанных между собой операцией симметрии [i: 1-x, -y, -z], атомом кислорода O(2) молекулы Sk, связанной с опорной операцией симметрии [ii: -x, -y -z], молекулой воды, бидентантным и монодентантным нитрат-анионами. Координационное число металла равно 7, координационный полиэдр можно описать как сильно искаженную пентагональную бипирамиду в которой атомы O(1), O(1)ⁱ, O(3), O(4) и O(9) лежат в основании бипирамиды (среднеквадратичное отклонение атомов от плоскости 0,29Å), а атомы O(2)ⁱⁱ и O(6) находятся в вершинах бипирамиды (углы OSdO между аксиальными и экваториальными атомами кислорода лежат в диапазоне 82,48(6)–117,54(7)°). Атомы O(1) и O(1)ⁱ являются мостиковыми в

бидерном
фрагменте. При этом
связи Cd–O(1) и Cd–
O(1)ⁱ в значительной
степени
неэквивалентны —
2,3711(15) и
2,5847(16)Å
соответственно
(рисунок 4.21,
таблица Г.16–Г.17
(приложение Г)).

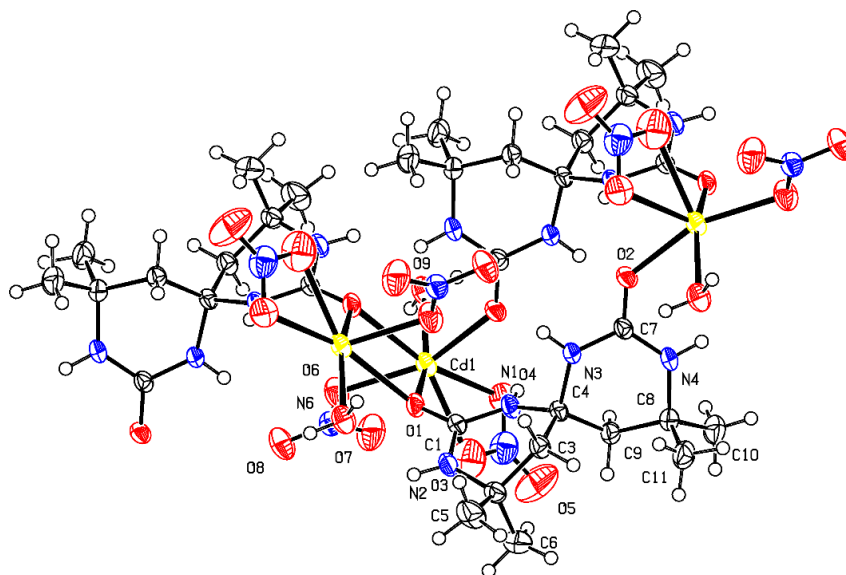


Рисунок 4.21 – Строение соединения **XI** по данным рентгеноструктурного исследования, по данным РСтА

Два шестичленных цикла в спирокарбоне имеют различную конформацию. Цикл, содержащий атом N(1), находится в конформации промежуточной между твист-ванной и софой с практически планарным фрагментом C(1)–N(1)–C(4)–C(3) (торсионный угол 6,9(3)°) и отклонением атомов N(2) и C(2) от этой плоскости на 0,306(4) и 0,802(4)Å. Цикл, содержащий атом N(3), находится в конформации софа с отклонением атома C(9) от плоскости остальных атомов цикла на -0,552(3)°. В молекуле образованы укороченные внутримолекулярные контакты между атомами водорода метиленовых и метильных групп H(3a)...H(11a) 2,08 и H(9d)...H(8c) 2,62Å (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов 2,32Å [209]). Связи C–N в мочевиновых фрагментах неэквивалентны. Связи N(2)–C(1) 1,330(3) и N(4)–C(7) 1,327(3)Å несколько короче связей N(1)–C(1) 1,341(3) и N(3)–C(7) 1,342(3)Å, что указывает на преимущественное сопряжение атомов азота N(2) и N(4) с карбонильными группами.

В металлополимерных цепочках **XI** молекулы дополнительно связаны межмолекулярными ВС: N(1)–H(1)–O(2)ⁱⁱ (H...O 2,16Å, N–H...O 136°); N(2)–H(2)...O(9)ⁱ (H...O 2,34Å, N–H...O 127°) и N(3)–H(3)...O(8)ⁱ (H...O 2,27Å, N–H...O 165°). Также цепочки связаны между собой ВС: N(4)–H(4)...O(1)ⁱⁱⁱ [iii: -1+x, y, z] (H...O 2,14Å, N–H...O 165°); O(9)–H(9a)...O(8)^{iv} [iv: 1-x, 1-y, -z] (H...O 1,95Å,

O–H...O 158°) и O(9)–H(9b)...O(4)^v [*v*: -*x*, 1-*y*, -*z*] (H...O 1,96Å, O–H...O 169°) (рисунок 4.22).

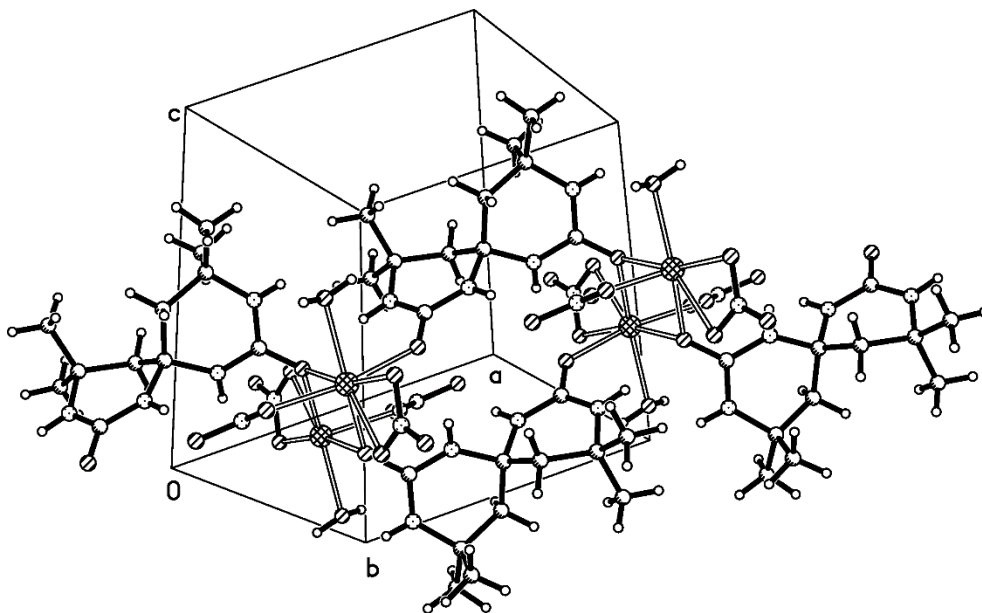


Рисунок 4.22 – Металлополимерные цепочки в кристалле соединения **XI**, по данным РСтА

Проведен РФА образца порошка **XI**. Уточнены параметры решетки, преимущественная ориентировка кристаллитов, профильные параметры, фон и общая тепловая поправка. Результаты уточнения показаны на рисунке 4.23.

Получены следующие значения параметров решетки (T=293K): a=8,9972(4), b=9,6104(4), c=12,5203(4)Å, α=76,373(3), β=73,485(3), γ=73,485(3)°, V=919,80(6)Å³, таблица Д.1 (приложение Д). В скобках указаны стандартные отклонения величин, полученные в результате уточнения, в единицах последней приведенной цифры. Средний размер кристаллитов в порошковом образце составляет 106 нм, микронапряжения практически отсутствуют. На рентгенограмме наблюдается ряд линий, которые не соответствуют основной фазе и не идентифицируются по данным базы PDF-2 [219]. Анализ этих линий показал, что они соответствуют мононитрату спирокарбона (структура **III**), уточнение по методу Ритвельда этой рентгенограммы с учетом обеих фаз показало, что образец содержит 91,4 вес.% основного вещества {[CdSk(H₂O)(NO₃)₂]_n (**XI**) и 8,6 % примеси C₁₁H₂₀N₄O₂·HNO₃ (**III**).

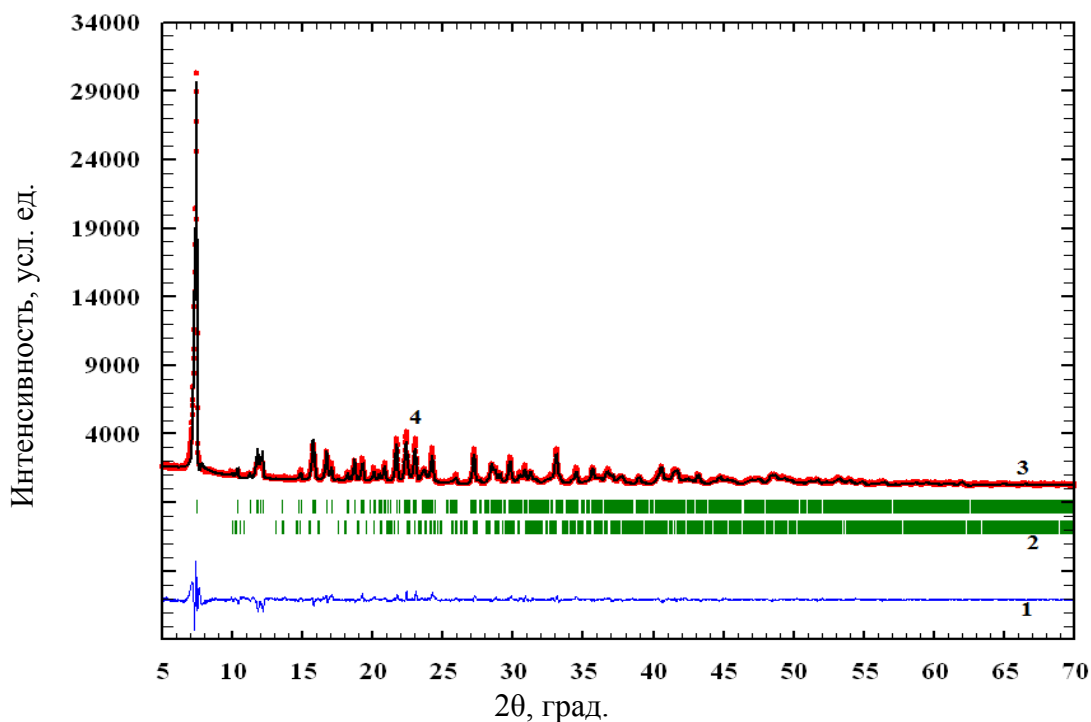


Рисунок 4.23 – Результаты уточнения рентгенограммы образца **XI** по методу Ритвельда (экспериментальная рентгенограмма – 4, вычисленная рентгенограмма – 3, разностная кривая $I_{\text{эксп}} - I_{\text{выч}}$ – 1, 2 – верхний ряд вертикальных штрихов показывает положение линий основной фазы, 2 – нижний ряд штрихов – положение линий примесной фазы)

4.8. Исследование комплексного соединения нитрата лантана

Координационное соединение нитрата лантана со спирокарбоном представляет собой биядерный комплекс $[\text{LaSk}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_3]_2$ (**XII**). Кристаллы **XII** моноклинные: пространственная группа $P2_1/n$, $a=14,2401(2)$, $b=7,38458(11)$, $c=21,0218(4)\text{\AA}$, $\beta=101,9570(15)^\circ$, $V=2162,64(6)\text{\AA}^3$, $d_{\text{выч}}=1,89\text{ г/см}^3$, $Z=2$, таблица В.1 (приложение В).

В ИК спектре соединения **XII**, рисунок Б.12 (приложение Б), наблюдаются следующие полосы валентных колебаний, ($\bar{\nu}$, см^{-1}): 3683 (H_2O); 3419, 3349, 3243 (NH); 3001, 2978, 2934 (CH_2 , CH_3); 1627 ($\text{C}=\text{O}$, амид-I); 1488 ($\text{C}-\text{N}$), 1403 [32, 201, 216] ($\text{N}=\text{O}$), 1505, 1249, 1035, 825, 766 [32, 201, 216] (NO_3^-), 561 [32] ($\text{La} \leftarrow \text{O}=\text{C}$), а также полосы деформационных колебаний – 1537 [25] (HOH). По данным ИКС нитрат-анионы координированы (1505, 1249, 1035, 821, 766, 706 см^{-1}) по бидентатно-хелатному типу.

Также при сравнении валентных колебаний $\nu(\text{C}=\text{O})$, амид-I) спирокарбона и **XII** видно, что происходит смещение на 26 см^{-1} в дальневолновую область из-за координации, и смещение в ближневолновую область $\nu_s(\text{N}-\text{H})$, $\nu_{as}(\text{N}-\text{H})$, что характерно для аминогрупп при координированном карбониле мочевиного фрагмента [200]. В спектре присутствуют полосы поглощения $\nu_s(\text{HOH})$ и $\delta(\text{HOH})$ при 3683 , 1537 и 650 см^{-1} , свидетельствующие о содержании координированной воды.

Термогравиметрическое исследование **XII** (таблица 4.11) показало, что процесс дегидратации происходит в интервале температур $100\text{--}200^\circ\text{C}$, и сопровождается эндотермическим эффектом с минимумом на кривой ДТА при 180°C , наблюдаемая потеря массы 6% отвечает удалению 4 молекул H_2O ($\Delta m_{\text{теор}}=6\%$). Сравнительно высокая температура процесса дегидратации соединения говорит о том, что удаляемая вода является координированной в структуре **XII**, а не сольватированной. Наряду с процессом дегидратации термогравиметрия позволила выявить и изучить процессы термоокислительной деструкции. Так деструкция начинается после 220°C , и сопровождается двумя экзотермическими эффектами с максимумами при 280 и 325°C в интервале температуры $220\text{--}350^\circ\text{C}$, и двумя эндотермическими эффектами с минимумами при 390 и 500°C в интервале температур $350\text{--}570^\circ\text{C}$, и сопровождающееся общей потерей 74% массы. Полное разложение и выгорание **XII** завершается при 570°C , форма, остающаяся после полного разложения, отвечает составу La_2O_3 .

Таблица 4.11 – Термогравиметрическое исследование **XII**

Интервал температур по ДТА, $^\circ\text{C}$	Экстремум по ДТА, $^\circ\text{C}$	Изменение массы по ТГ, %	Процесс
		эксперимент / расчет	
100–200	180 (-)*	6 / 6	дегидратация ($-4\text{H}_2\text{O}$)
220–300	280 (+)	36 / -	термоокислительная деструкция
300–350	325 (+)	55 / -	
350–460	390 (-)	60 / -	
460–570	500 (-)	71–74 / -	полное разложение

Примечание: * (-) – эндотермический эффект, (+) – экзотермический эффект.

Рентгеноструктурное исследование монокристалла **XII** показало, что соединение представляет собой centrosymmetric биядерный комплекс лантана с двумя молекулами спирокарбона, нитрат-анионами и молекулами воды – $[\text{La}(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_3]_2$. В целом строение комплекса аналогично комплексам лантанидов **XIII–XXIV**. Однако координационное число металла, в отличие от исследованных соединений, составляет 10. Атом лантана координирован двумя атомами кислорода двух молекул спирокарбона, связанных операцией симметрии $[1-x, -y, 1-z]$, тремя бидентантными нитрат-анионами и двумя молекулами воды. Координационный полиэдр представляет собой неправильный десятивершинник (рисунок 4.24, таблица Г.18 (приложение Г)). Расстояние $\text{La} \dots \text{La}$ в комплексе составляет $9,54 \text{ \AA}$.

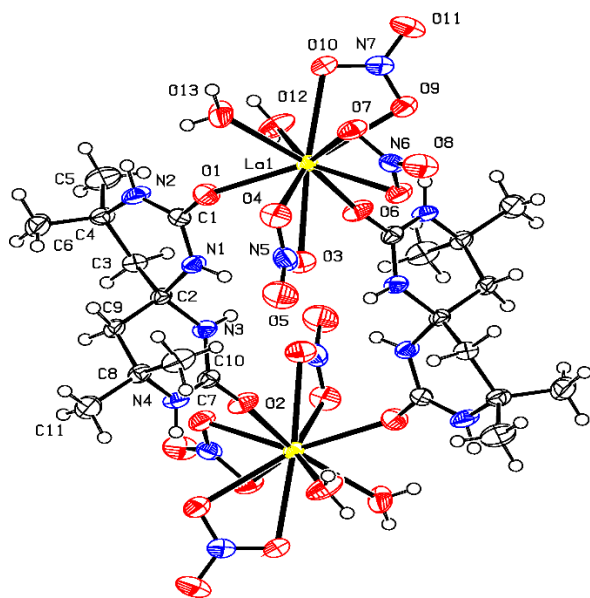


Рисунок 4.24 – Строение соединения **XII** по данным рентгеноструктурного исследования, по данным РСТА

Шестичленные гетероциклы спирокарбона в молекуле **XII** находятся в конформации, промежуточной между софой и твист-ванной. В цикле, содержащем атом $\text{N}(1)$, фрагмент $\text{N}-\text{C}-\text{N}-\text{C}(\text{Me}_2)$ практически плоский (торсионный угол $-3,3(3)^\circ$), а атомы C_{spiro} и $\text{C}(\text{H}_2)$ отклоняются в разные стороны относительно этой плоскости на $0,192(4)$ и $-0,395(4) \text{ \AA}$ соответственно. В цикле, содержащем атом $\text{N}(3)$, атомы $\text{C}(\text{Me}_2)$ и $\text{C}(\text{H}_2)$ отклоняются на $-0,289(4)$ и $0,385(3) \text{ \AA}$, соответственно, от плоскости фрагмента $\text{C}_{\text{spiro}}-\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}$ (торсионный угол $-9,6(3)^\circ$). При такой конформации циклов возникают укороченные внутримолекулярные контакты $\text{H}(3) \dots \text{H}(3b)$ $2,26 \text{ \AA}$ и $\text{H}(6a) \dots \text{H}(9a)$ $2,23 \text{ \AA}$ (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов $2,32 \text{ \AA}$ [209]).

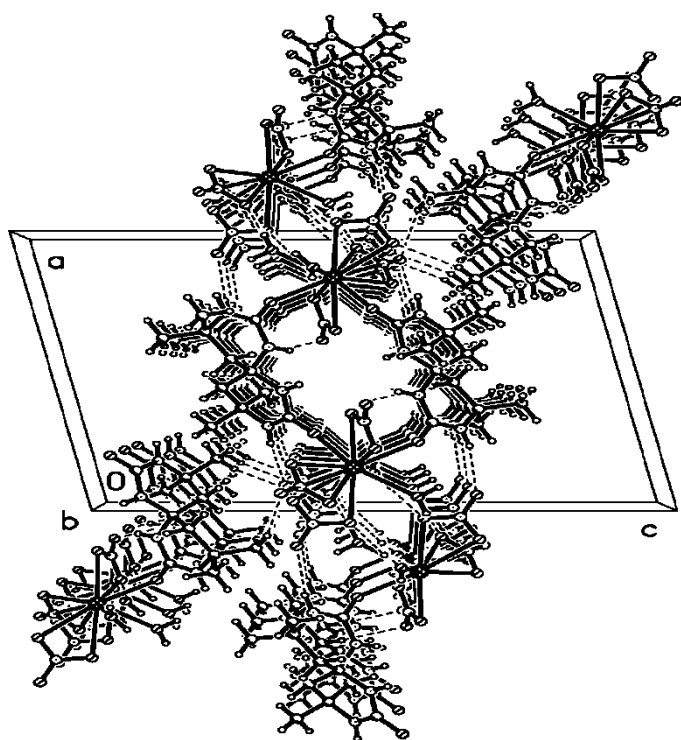


Рисунок 4.25 – Общий вид кристаллической структуры XII, по данным РСТА

Внутри комплекса XII обнаружена слабая межмолекулярная ВС N(1)–H(1)...O(3) (H...O 2,51Å, N–H...O 144°). Между собой комплексы связаны в слои параллельные плоскости [0 0 1] за счет ВС N(2)–H(2)...O(11)ⁱ [i: -x, -y, 1-z] (H...O 2,35Å, N–H...O 162°); N(4)–H(4)...O(8)ⁱⁱ [ii: 1-x, 1-y, 1-z] (H...O 2,23Å, N–H...O 170°); O(12)–H(12a)...O(10)ⁱ (H...O 1,93Å, N–H...O 174°); O(12)–H(12b)...O(4)ⁱⁱⁱ [iii: x, -1+y, z] (H...O 2,04Å, O–H...O 167°); O(13)–H(13a)...O(7)^{iv}

[iv: -x, 1-y, 1-z] (H...O 1,91Å, O–H...O 172°) (рисунок 4.25).

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4

На основании полученных экспериментальных данных можно сформулировать следующее:

1. Синтезированы и исследованы новые представители комплексных металлополимеров нитратов Sc, Mn(II), Co(II), Cu(II), Cd и ZnCl₂ с 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-дионом, а также биядерные комплексы La и Y.

2. С помощью ЭСП показано, что металлополимеры Co(II) и Cu(II) в водной среде не сохраняют геометрию координационного полиэдра, а гидратируются до шестикоординационного состояния.

ГЛАВА 5.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СПИРОКАРБОНА С f-ЭЛЕМЕНТАМИ

Синтезы проведены в системах $\text{Me}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{Sk} \cdot \text{H}_2\text{O} - (\text{CH}_3)_2\text{CO}$, из f-металлов выбраны лантаниды(III): Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb и Lu. Данные металлы выбраны по тем соображениям, что это типичные комплексообразователи за счет вакантных d- и f-орбиталей [220–221], доступности и хорошей растворимости их нитратов в ацетоне [222–223].

Координационные соединения нитратов празеодима(III) **XIII**, неодима(III) **XIV** и гадолиния(III) **XVII** со спирокарбоном представляют собой биядерные комплексы – $[\text{Ln}(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)_2]_2(\text{NO}_3)_2$, кристаллы моноклинные, пространственная группа $P2_1/n$, $Z=2$. Некоторые параметры элементарных ячеек представлены в таблице 5.1 и таблице В.1 (приложение В).

Таблица 5.1 – Параметры элементарных ячеек комплексов **XIII**, **XIV** и **XVII**

Комплекс	XIII	XIV	XVII
Атом лантанида	Pr	Nd	Gd
Параметры ячейки:	Значение		
a , Å	6,5351(3)	6,52298(19)	6,4705(7)
b , Å	15,6937(5)	15,6582(4)	15,6158(17)
c , Å	21,8019(6)	21,7907(6)	21,737(2)
β , град	94,744(3)	94,800(3)	94,697(10)
V , Å ³	2228,32(13)	2217,85(10)	2189,0(4)
d (выч.), г/см ³	1,85	1,87	1,94

Координационные соединения нитратов Sm(III), Eu(III), Tb(III), Dy(III), Ho(III), Er(III), Tm(III), Yb(III) и Lu(III) со спирокарбоном представляют собой биядерные комплексы – $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3\text{Sk}(\text{H}_2\text{O})]_2$ (**XV**, **XVI**, **XVIII–XXIV**), кристаллы моноклинные, пространственная группа $P2_1/c$, $Z=2$, таблица В.1 (приложение В). Некоторые параметры элементарных ячеек представлены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Параметры элементарных ячеек комплексов XV, XVI, XVIII–XXIV

Комплекс	Атом лантанида	Параметры ячейки:					
		<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	β , град	<i>V</i> , Å ³	$d_{\text{выч.}}$, г/см ³
XV	Sm	6,5018(7)	23,265(2)	13,9162(16)	98,976(11)	2079,2(4)	1,90
XVI	Eu	6,48805(16)	23,2586(4)	13,8726(2)	98,8220(19)	2068,65(7)	1,92
XVIII	Tb	6,4688(3)	23,2498(10)	13,8122(5)	98,583(4)	2054,08(16)	1,951
XIX	Dy	6,4519(8)	23,255(2)	13,7905(15)	98,481(11)	2046,5(4)	1,970
XX	Ho	6,4284(3)	23,2266(10)	13,7641(4)	98,363(4)	2033,25(14)	1,99
XXI	Er	6,4201(14)	23,258(5)	13,758(2)	98,144(18)	2033,6(7)	1,998
XXII	Tm	6,4115(3)	23,2278(10)	13,7307(6)	98,186(4)	2024,02(16)	2,01
XXIII	Yb	6,4070(3)	23,2702(11)	13,7234(5)	98,195(4)	2025,18(16)	2,025
XXIV	Lu	6,4143(3)	23,2926(9)	13,7506(6)	97,885(5)	2034,99(16)	2,021

Основные характеристические полосы валентных колебаний в ИК спектрах XIII–XXIV представлены в таблице 5.3 и рисунках Б.13–Б.24 (приложение Б).

Таблица 5.3 – Отнесение полос в ИК спектрах XIII–XXIV

Отнесение	XIII	XIV	XV	XVI	XVII	XVIII	XIX	XX	XXI	XXII	XXIII	XXIV
	$\bar{\nu}$, см ⁻¹											
$\nu_{\text{s+as}}(\text{H}_2\text{O})$	3927, 3736	3902	3929, 3466	3930, 3467	3927, 3471	3931, 3472	3933, 3465	3467	3932, 3479	3749	3677	3748
$\nu_{\text{s+as}}(\text{NH})$	3452, 3391, 3360	3460, 3391, 3361	3392, 3358, 3180	3392, 3357, 3171	3392, 3357, 3170	3392, 3356, 3172	3393, 3356	3394, 3356	3392, 3383, 3355	3382, 3362	3354	3382, 3363
$\nu_{\text{s+as}}(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$	3015, 3004, 2975, 2938	3015, 3005, 2975, 2934	3007, 3015, 2976, 2937	3015, 3007, 2976, 2937	3015, 3007, 2976, 2938	3014, 3008, 2976, 2938	3009, 2976, 2933	3015, 2978, 2939	3008, 2978, 2937, 2886	3008, 2979, 2934, 2888	2978	3008, 2979, 2936, 2887
$\nu(\text{C}=\text{O}, \text{амид I})$ [200]	1646	1646	1642	1646	1644	1645	1641	1641	1645	1652	1643	1652
$\nu(\text{C}-\text{N})$	1481	1481	1483	1484	1485	1486	1486	1488	1488	1489	1490	1489
$\nu(\text{NO}_3)$ [32, 201, 216]	1516, 1385, 1054, 821, 704	1516, 1386, 1055, 1256, 1039, 822, 705	1039, 814, 705	1040, 814, 706	1516, 1386, 1056, 1041, 813, 706	1041, 813, 706	1517, 1041, 813, 706	1517, 1257, 1042, 822, 706	1531, 1257, 1037, 820, 713	1533, 1256, 1036, 814, 827	1519, 1253, 1037, 814, 826	1533, 1255, 1036, 814, 826

Как видно при сравнении валентных колебаний $\nu(\text{C}=\text{O}, \text{амид-I})$, для всех синтезированных соединений происходит смещение на 1–12 см⁻¹ в дальневолновую область из-за координирования молекул Sk атомами лантанидов,

также смещение в ближневолновую область $\nu_s(\text{N-H})$, $\nu_{as}(\text{N-H})$, при координированной карбонильной группы [200]. В ИК спектрах комплексов **XIII**–**XXIV** есть полосы поглощения $\nu_{s+as}(\text{HOH})$, координированной воды, и набор полос поглощения координированного Sk. В соединениях **XIII**, **XIV** и **XVII** присутствуют области при 1386 и 1056 cm^{-1} , соответствующие некоординированным нитрат-анионам. Таковые области в спектрах остальных комплексов лантанидов отсутствуют, но есть нитрат-анионы координированные по бидентатно-хелатному типу [32, 201, 216].

Термогравиметрическое исследование координационных соединений **XIII**, **XIV** и **XVII** ($[\text{Ln}(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)_2]_2(\text{NO}_3)_2$, Ln=Pr, Nd, Gd) (таблица 5.4) показало, что процесс дегидратации для всех комплексов происходит в интервале температур 100–200°C, и сопровождается эндотермическим эффектом с минимумом на кривой ДТА при 160°C для комплекса празеодима, 170°C для комплекса неодима и 160°C для комплекса гадолиния, наблюдаемые потери 8–9% масс отвечают удалению 6 молекул H_2O у всех комплексов. Сравнительно высокие температуры процессов дегидратации соединений говорят о том, что удаляемая вода в структурах **XIII**, **XIV** и **XVII** является координированной. Наряду с процессами дегидратации термогравиметрия позволила выявить и изучить процессы термоокислительной деструкции. Так, деструкция комплекса **XIII** начинается при 180°C и сопровождается сложным характером течения процесса распада и окисления. Полное разложение и выгорание **XIII** завершается при 600°C с общей потерей 74% массы, форма, остающаяся после полного разложения, отвечает составу Pr_2O_3 .

Деструкция комплекса **XIV** начинается при 200°C, также имеет сложный характер, завершается при 660°C с общей потерей 72% массы, форма, остающаяся после полного разложения, отвечает составу Nd_2O_3 .

Деструкция комплекса **XVII** начинается при 200°C имеет сложный характер, завершается при 700°C с общей потерей 71% массы, форма, остающаяся после полного разложения, отвечает составу Gd_2O_3 .

Таблица 5.4 – Термогравиметрическое исследование XIII, XIV и XVII

Интервал температур по ДТА, °С	Экстремум по ДТА, °С	Изменение массы по ТГ, %	Процесс
		эксперимент / расчет	
(XIII)			
110–180	160 (-)*	9 / 9	дегидратация (-6H ₂ O)
180–600	210 (+)	10 / -	термоокислительная деструкция
	280 (+)	53 / -	
	330 (-)	59 / -	
	450 (+)	64 / -	полное разложение
(XIV)			
100–200	170 (-)	9 / 9	дегидратация (-6H ₂ O)
200–660	230 (+)	38 / -	термоокислительная деструкция
	290 (+)	40 / -	
	300 (-)	44 / -	
	470 (+)	68 / -	полное разложение
(XVII)			
100–200	140 (-)	8 / 9	дегидратация (-6H ₂ O)
200–700	240 (-)	54 / -	термоокислительная деструкция
	310 (+)	56 / -	
	420 (-)	60 / -	
	520 (-)	68 / -	полное разложение

Примечание: * (-) – эндотермический эффект, (+) – экзотермический эффект.

Термогравиметрическое исследование координационных соединений XV–XVI, XVIII–XXIV ($[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3\text{Sk}(\text{H}_2\text{O})]_2$, Ln=Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb и Lu), таблицы 5.5–5.6, показало, что процессы дегидратации для всех комплексов сходны и происходят в интервале температур 100–230°C, и сопровождаются эндотермическими эффектами с минимумами на кривой ДТА при 160–190°C, наблюдаемые потери масс отвечают удалению 6 молекул H₂O. Сравнительно высокие температуры процессов дегидратации соединений говорят о том, что удаляемая вода является координированной в структурах XV–XVI, XVIII–XXIV, а не сольватированной. Наряду с процессами дегидратации термогравиметрия

позволила выявить и изучить процессы термоокислительной деструкции. Деструкция комплексов **XV–XVI**, **XVIII–XXIV** начинается при 200–210°C, и сопровождается сложным характером течения процесса распада и окисления. Полное разложение и выгорание всех комплексов завершается при 540–690°C. Формы, остающиеся после полного разложения, отвечают составу Ln_2O_3 . В целом термогравиметрические кривые сходны для всех комплексов.

Таблица 5.5 – Термогравиметрическое исследование **XV** и **XVI**

Интервал температур по ДТА, °С	Экстремум по ДТА, °С	Изменение массы по ТГ, %	Процесс
		Эксперимент / расчет	
(XV)			
130–200	190 (-)*	4 / 3	дегидратация (-2H ₂ O)
200–690	230 (+)	21 / -	термоокислительная деструкция
	250 (-)	36 / -	
	290 (+)	48 / -	
	400 (-)	56 / -	
	470 (+)	62 / -	полное разложение
690 (-)	72 / -		
(XVI)			
100–200	190 (-)	3 / 3	дегидратация (-2H ₂ O)
200–640	230 (+)	48 / -	термоокислительная деструкция
	280 (-)	50 / -	
	310 (+)	51 / -	
	410 (-)	57 / -	
	500 (-)	62 / -	полное разложение
640 (-)	68 / -		

Примечание: * (-) – эндотермический эффект, (+) – экзотермический эффект.

Таблица 5.6 – Термогравиметрическое исследование XVIII–XXIV

Интервал температур по ДТА, °С	Экстремум по ДТА, °С	Изменение массы по ТГ, %	Процесс
		эксперимент / расчет	
(XVIII)			
100–200	190 (-)	3 / 3	дегидратация (-2H ₂ O)
200–540	210 (+)	53 / -	термоокислительная деструкция
	250 (-)	54 / -	
	400 (+)	58 / -	
	540 (-)	67 / -	полное разложение
(XIX)			
100–200	190 (-)	3 / 3	дегидратация (-2H ₂ O)
200–680	220 (+)	44 / -	термоокислительная деструкция
	290 (-)	46 / -	
	340 (-)	53 / -	
	420 (-)	60 / -	
	470 (+)	63 / -	
	520 (-)	67 / -	полное разложение
680 (-)	71 / -		
(XX)			
100–200	190 (-)	3 / 3	дегидратация (-2H ₂ O)
200–680	230 (+)	44 / -	термоокислительная деструкция
	280 (-)	48 / -	
	370 (+)	58 / -	
	680 (-)	68 / -	полное разложение
(XXI)			
100–200	160 (-)	3 / 3	дегидратация (-2H ₂ O)
200–620	220 (+)	52 / -	термоокислительная деструкция
	300 (-)	55 / -	
	370 (+)	58 / -	
	620 (-)	66 / -	полное разложение
(XXII)			
100–200	190 (-)	3 / 3	дегидратация (-2H ₂ O)
200–590	230 (+)	51 / -	термоокислительная деструкция
	300 (-)	54 / -	
	380 (+)	59 / -	
	590 (-)	65 / -	полное разложение
(XXIII)			
100–200	190 (-)	3 / 3	дегидратация (-2H ₂ O)
200–620	230 (+)	49 / -	термоокислительная деструкция
	250 (-)	52 / -	
	400 (+)	57 / -	
	620 (-)	66 / -	полное разложение
(XXIV)			
100–200	190 (-)	3 / 3	дегидратация (-2H ₂ O)
200–620	230 (+)	47 / -	термоокислительная деструкция
	250 (-)	49 / -	
	400 (+)	54 / -	
	620 (-)	66 / -	полное разложение

Примечание: * (-) – эндотермический эффект, (+) – экзотермический эффект.

По данным рентгеноструктурного анализа соединения XV–XVI, XVIII–XXIV [Ln(C₁₁H₂₀N₄O₂)(H₂O)(NO₃)₃]₂ (Ln – Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb и Lu)

изоструктурны, и представляют собой centrosymmetric биядерные комплексы, которые находятся в кристаллах в частном положении на центре инверсии. Атомы лантанидов координированы двумя атомами кислорода O(1) и O(2) двух молекул спирокарбона, связанных между собой операцией симметрии [1-x, -y, 1-z], тремя бидентантными нитрат-анионами и одной молекулой воды. Координационные числа металлов равны 9, координационные полиэдры представляют собой значительно искаженные трехшапочные тригональные призмы в основаниях которых лежат атомы O(1), O(2), O(12) и O(3), O(7), O(9), шестичленные гетероциклы Sk находятся в конформации полукресло, таблицы Б.15–Б.16, Б.18–Б.24 (приложение Б). Описание геометрии полиэдров для **XV–XVI, XVIII–XXIV** приведено в таблице 5.7, рисунок 5.1.

Таблица 5.7 – Некоторые геометрические параметры координационных полиэдров комплексов **XV–XVI, XVIII–XXIV**

Соединение (№)	Угол между основаниями призмы, град.	Угол между средними плоскостями боковых граней, град.	d(Ln...Ln), Å	Отклонение атомов C(3) и C(9) Sk от плоскостей остальных атомов цикла, Å	BC H(3b)...H(10a) и H(5a)...H(9a), Å
[Sm(C ₁₁ H ₂₀ N ₄ O ₂)(H ₂ O)(NO ₃) ₃] ₂ (XV)	18	55–71	9,44	-0,544(16) и - 0,507(16)	2,24 и 2,29
[Eu(C ₁₁ H ₂₀ N ₄ O ₂)(H ₂ O)(NO ₃) ₃] ₂ (XVI)	17	55–71	9,42	-0,513(4) и -0,510(4)	2,22 и 2,17
[Tb(C ₁₁ H ₂₀ N ₄ O ₂)(H ₂ O)(NO ₃) ₃] ₂ (XVIII)	16	55–70	9,36	-0,510(8) и -0,507(9)	2,18 и 2,20
[Dy(C ₁₁ H ₂₀ N ₄ O ₂)(H ₂ O)(NO ₃) ₃] ₂ (XIX)	16	55–70	9,36	-0,49(2) и -0,52(2)	2,03 и 2,16
[Ho(C ₁₁ H ₂₀ N ₄ O ₂)(H ₂ O)(NO ₃) ₃] ₂ (XX)	16	55–70	9,34	-0,513(3) и -0,517(4)	2,21 и 2,17
[Er(C ₁₁ H ₂₀ N ₄ O ₂)(H ₂ O)(NO ₃) ₃] ₂ (XXI)	16	56–71	9,31	-0,51(2) и -0,53(2)	– и 2,29
[Tm(C ₁₁ H ₂₀ N ₄ O ₂)(H ₂ O)(NO ₃) ₃] ₂ (XXII)	16	55–70	9,30	-0,515(6) и -0,518(7)	2,18 и 2,11
[Yb(C ₁₁ H ₂₀ N ₄ O ₂)(H ₂ O)(NO ₃) ₃] ₂ (XXIII)	15	55–69	9,29	-0,513(7) и -0,501(8)	2,19 и 2,16
[Lu(C ₁₁ H ₂₀ N ₄ O ₂)(H ₂ O)(NO ₃) ₃] ₂ (XXIV)	15	55–69	9,30	-0,517(3) и -0,514(3)	2,21 и 2,18

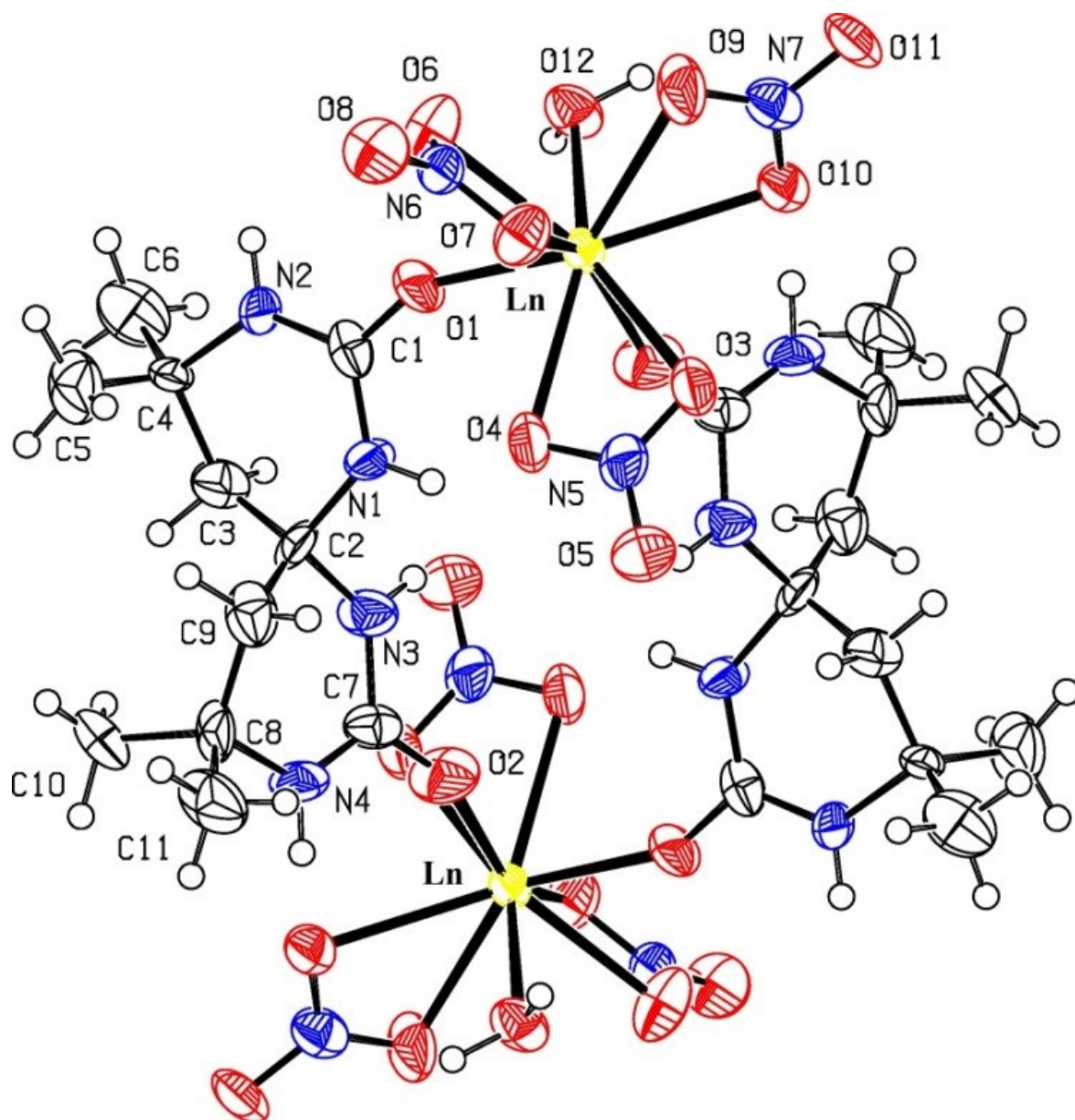


Рисунок 5.1 – Молекулярное строение комплексов **XV–XVI**, **XVIII–XXIV**, по данным РСтА

Внутри комплексов **XV–XVI**, **XVIII–XXIV** образована межмолекулярная ВС N(1)-H(1)...O(4), а также между собой комплексы и координированные нитрат-анионы связаны в слои параллельно плоскости [0 1 0], за счет множественных межмолекулярных ВС, таблица 5.8 и рисунок 5.2. Длины связей и углы структур **XV–XVI**, **XVIII–XXIV** представлены в таблицах Г.21–Г.22, Г.24–Г.30 (приложение Г).

Таблица 5.8 – Межмолекулярные ВС в комплексах XV–XVI, XVIII–XXIV

D–H...A	Операция симметрии	H...A	Угол D–H...A, град.	H...A	Угол D–H...A, град.
		XV		XVI	
N(1)-H(1)...O(4)	-	2,49	132	2,47	136
O(12)-H(12a)...O(11)	1-x, 1-y, 2-z	1,87	171	1,96	171
O(12)-H(12b)...O(7)	1+x, y, z	1,96	174	2,02	171
N(2)-H(2)...O(8)	1+x, y, z	2,38	151	2,34	154
N(3)-H(3)...O(5)	1+x, y, z	2,23	164	2,21	163
N(4)-H(4)...O(11)	x, y, -1+z	2,23	173	2,21	172
		XVIII		XIX	
N(1)-H(1)...O(4)	-	2,45	136	2,42	136
O(12)-H(12a)...O(11)	1-x, 1-y, 2-z	1,94	178	2,02	148
O(12)-H(12b)...O(7)	1+x, y, z	2,03	170	2,05	154
N(2)-H(2)...O(8)	1+x, y, z	2,38	154	2,37	154
N(3)-H(3)...O(5)	1+x, y, z	2,23	162	2,21	164
N(4)-H(4)...O(11)	x, y, -1+z	2,21	173	2,26	171
		XX		XXI	
N(1)-H(1)...O(4)	-	2,42	135	2,35	138
O(12)-H(12a)...O(11)	1-x, 1-y, 2-z	1,97	169	1,96	177
O(12)-H(12b)...O(7)	1+x, y, z	2,06	170	2,07	166
N(2)-H(2)...O(8)	1+x, y, z	2,33	154	2,38	134
N(3)-H(3)...O(5)	1+x, y, z	2,23	163	2,24	160
N(4)-H(4)...O(11)	x, y, -1+z	2,21	172	2,22	173
		XXII		XXIII	
N(1)-H(1)...O(4)	-	2,39	135	2,41	134
O(12)-H(12a)...O(11)	1-x, 1-y, 2-z	1,98	160	1,97	174
O(12)-H(12b)...O(7)	1+x, y, z	2,08	165	2,10	169
N(2)-H(2)...O(8)	1+x, y, z	2,35	154	2,35	153
N(3)-H(3)...O(5)	1+x, y, z	2,24	164	2,24	162
N(4)-H(4)...O(11)	x, y, -1+z	2,21	172	2,21	171
		XXIV			
N(1)-H(1)...O(4)	-	2,39		135	
O(12)-H(12a)...O(11)	1-x, 1-y, 2-z	1,94		173	
O(12)-H(12b)...O(7)	1+x, y, z	2,07		171	
N(2)-H(2)...O(8)	1+x, y, z	2,36		153	
N(3)-H(3)...O(5)	1+x, y, z	2,26		162	
N(4)-H(4)...O(11)	x, y, -1+z	2,23		172	

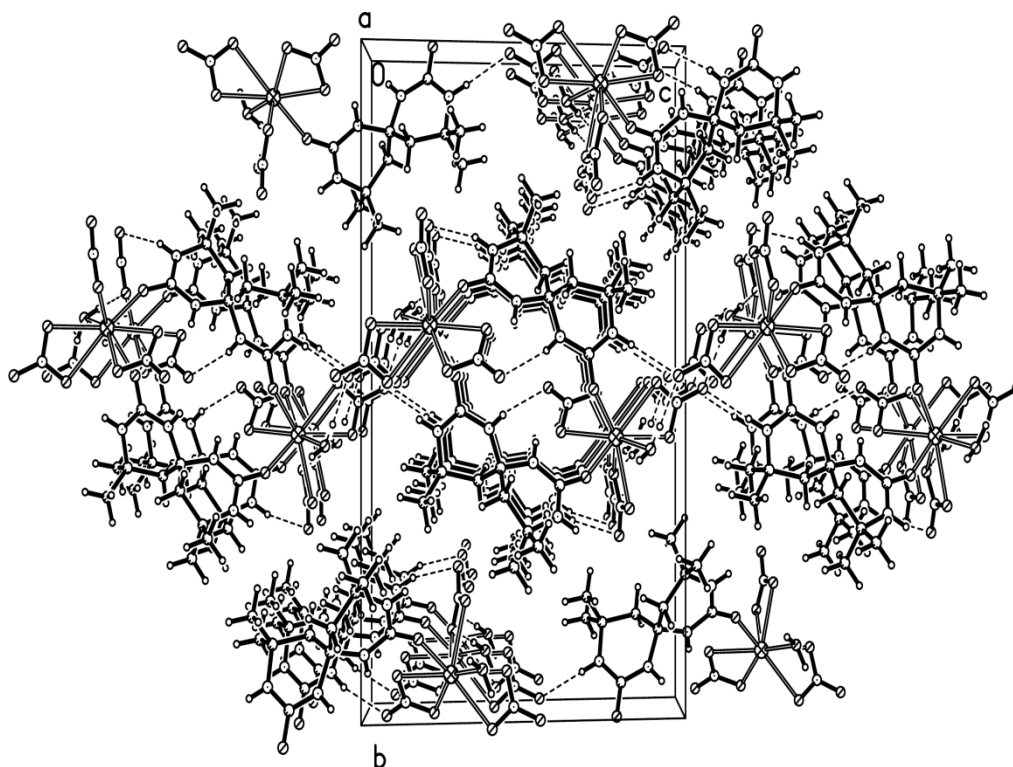


Рисунок 5.2 – Кристаллическое строение комплексов **XV–XVI**, **XVIII–XXIV**, по данным РСтА

Рентгеноструктурное исследование монокристаллов **XIII**, **XIV** и **XVII** показало, что комплексы $[\text{Ln}(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)_2]_2(\text{NO}_3)_2$ ($\text{Ln}=\text{Pr}$, Nd , Gd), биядерные и изоструктурны, находятся в частном положении в центре инверсии. Атом лантанида координирован двумя атомами кислорода двух молекул спирокарбона связанных операцией симметрии $[-x, -y+1, -z+1]$, двумя бидентантными нитрат-анионами и тремя молекулами воды. Одна из нитрогрупп находится во внешней координационной сфере металла. Координационные числа Pr , Nd , Gd равны 9, координационные полиэдры представляют собой значительно искаженную трехшапочную тригональную призму в основаниях которой лежат атомы $\text{O}(1)$, $\text{O}(2)$, $\text{O}(7)$ и $\text{O}(4)$, $\text{O}(5)$, $\text{O}(9)$. Описание геометрии полиэдров для **XIII**, **XIV** и **XVII** приведено в таблице 5.9 и рисунке 5.3, шестичленные гетероциклы Sk в комплексах имеют отличающуюся конформацию. Цикл, содержащий атом $\text{N}(1)$, находится в конформации полукресло с планарным фрагментом $\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}-\text{C}(\text{Me})_2$. Цикл, содержащий атом $\text{N}(3)$, находится в конформации софа с отклонением атома $\text{C}(8)$ от средней плоскости остальных атомов цикла. В такой

конформации цикла наблюдаются укороченные внутримолекулярные контакты Н...Н с участием атомов водорода аксиальных метильных групп.

Таблица 5.9 – Некоторые геометрические параметры координационных полиэдров комплексов XIII, XIV и XVII

Параметр полиэдра	XIII	XIV	XVII
Угол между основаниями призмы, град.	21,2	21,4	22,8
Угол между средними плоскостями боковых граней, град.	53–72	53–72	53–72
$d(\text{Ln}\dots\text{Ln})$, Å	9,21	9,19	9,17
Отклонение атомов C(2) и C(3) Sk от плоскости цикла, Å	-0,228(7) и 0,352(7)	-0,221(6) и 0,361(6)	-0,211(15) и 0,378(16)
Отклонение атома C(8) от средней плоскости остальных атомов цикла, Å	-0,592(5)	-0,589(5)	-0,556(13)
Угол между средними плоскостями циклов, град.	86,28(9)	86,61(9)	87,4(2)
Внутримолекулярные контакты Н(4)...Н(5e) и Н(3c)...Н(10a), Å	2,21 и 2,09	2,19 и 2,07	2,29 и 2,07
Внутримолекулярные контакты N(2)–Н(2)...O(7), Å и град.	2,35 и 146	2,33 и 145	2,28 и 143

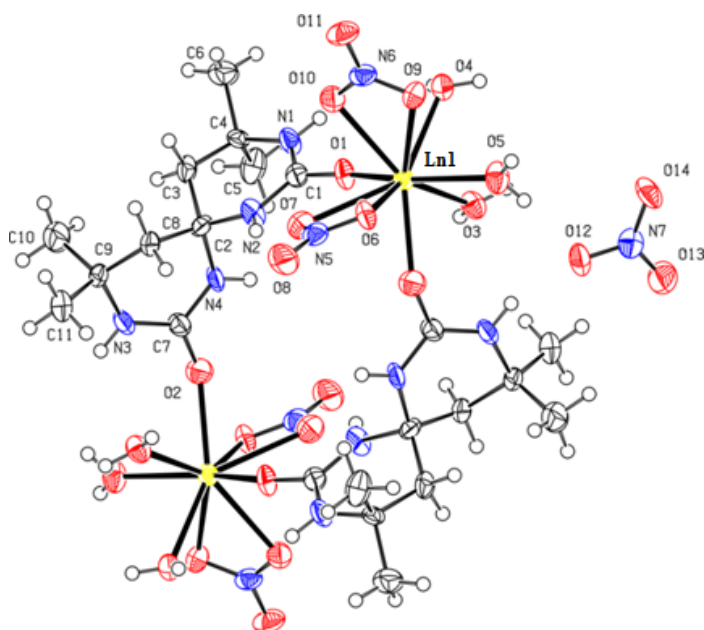


Рисунок 5.3 – Молекулярное строение комплексов XIII, XIV и XVII, по данным РСТА

В молекуле XIV 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 1,35Å [210], что свидетельствует о сильном сопряжении соответствующих карбонильных групп с этими атомами азота.

Между собой молекулы комплексов XIII, XIV и XVII и некоординированные нитрат анионы связаны в слои параллельные плоскости [1 1 0] за счет множественных межмолекулярных ВС (таблица 5.10, рисунок 5.4). Длины связей и углы структур XIII, XIV и XVII представлены в таблицах Г.19–Г.20, Г.23 (приложение Г).

Таблица 5.10 – Водородные связи в структурах XIII, XIV и XVII

D–H...A	Операция симметрии	H...A	Угол D–H...A, град.
[Pr(C₁₁H₂₀N₄O₂)(H₂O)₃(NO₃)₂]₂(NO₃)₂ (XIII)			
N(1)–H(1)...O(11)	-1+x, y, z	2,35	163
N(3)–H(3)...O(12)	-x, 1-y, 1-z	2,13	163
N(4)–H(4)...O(8)	-1+x, y, z	2,41	140
O(3)–H(3a)...O(6)	-1+x, y, z	1,92	169
O(3)–H(3b)...O(14)	-x, 2-y, 1-z	2,87	168
O(4)–H(4a)...O(13)	-x, 2-y, 1-z	2,03	162
O(4)–H(4b)...O(11)	-1+x, y, z	2,11	177
O(5)–H(5a)...O(12)		1,90	170
O(5)–H(5b)...O(14)	1-x, 2-y, 1-z	2,06	157
[Nd(C₁₁H₂₀N₄O₂)(H₂O)₃(NO₃)₂]₂(NO₃)₂ (XIV)			
N(1)–H(1)...O(11)	-1+x, y, z	2,33	163
N(3)–H(3)...O(12)	-x, 1-y, 1-z	2,13	163
N(4)–H(4)...O(8)	-1+x, y, z	2,41	138
O(3)–H(3a)...O(6)	-1+x, y, z	1,92	169
O(3)–H(3b)...O(14)	-x, 2-y, 1-z	1,86	167
O(4)–H(4a)...O(13)	-x, 2-y, 1-z	2,03	162
O(4)–H(4b)...O(11)	-1+x, y, z	2,11	177
O(5)–H(5a)...O(12)		1,88	171
O(5)–H(5b)...O(14)	1-x, 2-y, 1-z	2,07	157
[Gd(C₁₁H₂₀N₄O₂)(H₂O)₃(NO₃)₂]₂(NO₃)₂ (XVII)			
N(1)–H(1)...O(11)	-1+x, y, z	2.29	164
N(3)–H(3)...O(12)	-x, 1-y, 1-z	2.14	157
N(4)–H(4)...O(8)	-1+x, y, z	2.42	139
O(3)–H(3a)...O(6)	-1+x, y, z	1.94	169
O(3)–H(3b)...O(14)	-x, 2-y, 1-z	2.87	166
O(4)–H(4a)...O(13)	-x, 2-y, 1-z	2.05	162
O(4)–H(4b)...O(11)	-1+x, y, z	2.15	176
O(5)–H(5a)...O(12)		1.89	181
O(5)–H(5b)...O(14)	1-x, 2-y, 1-z	2.08	158

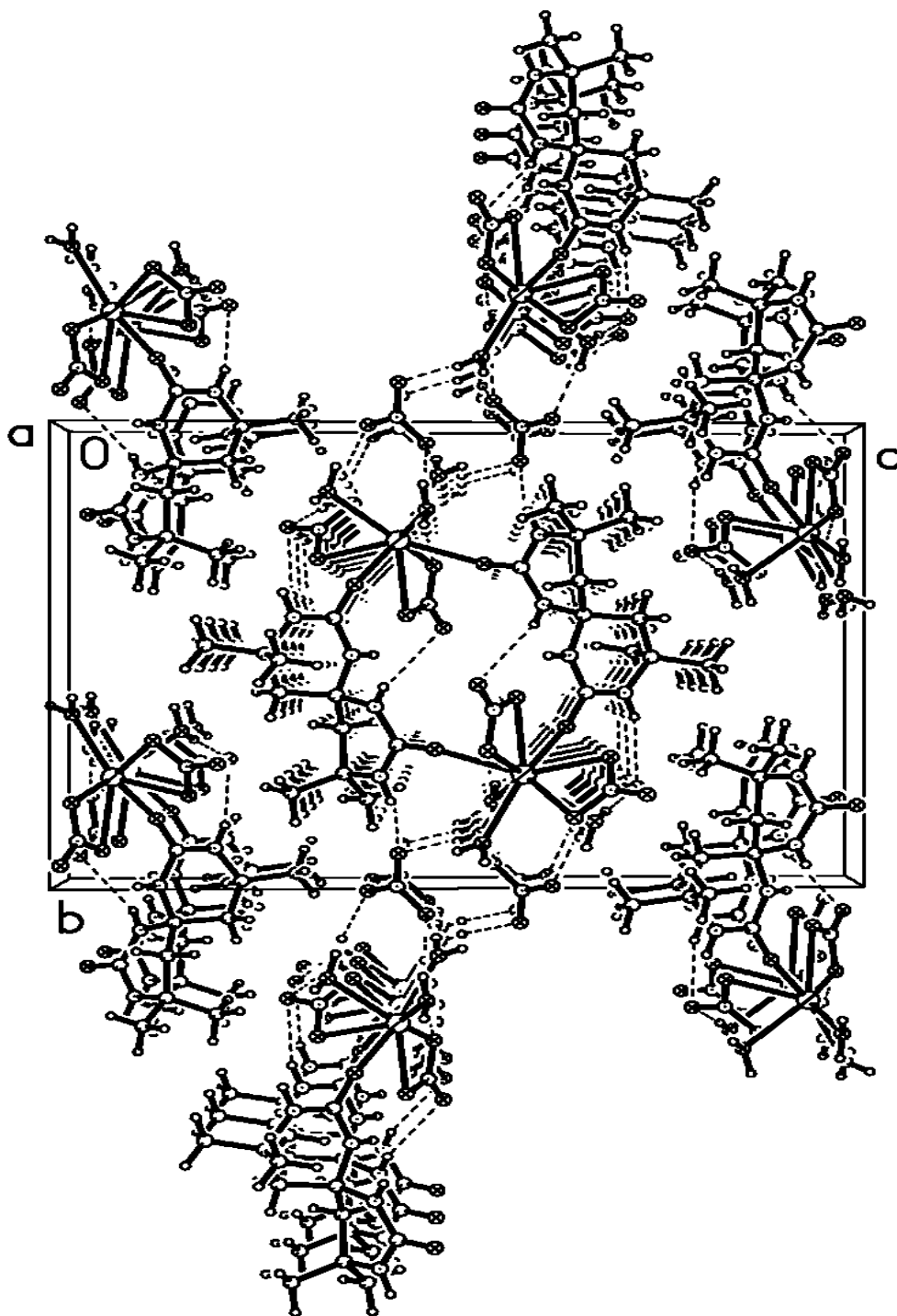


Рисунок 5.4 – Кристаллическое строение комплексов XIII, XIV и XVII, по данным РСтА

Проведен рентгенофазовый анализ порошков XX–XXII и XXIV, уточнены параметры решеток, профильные параметры, фон и общие тепловые поправки при $T=293\text{K}$, таблица Д.1 (приложение Д). Результаты уточнений показаны на рисунках 5.5–5.8.

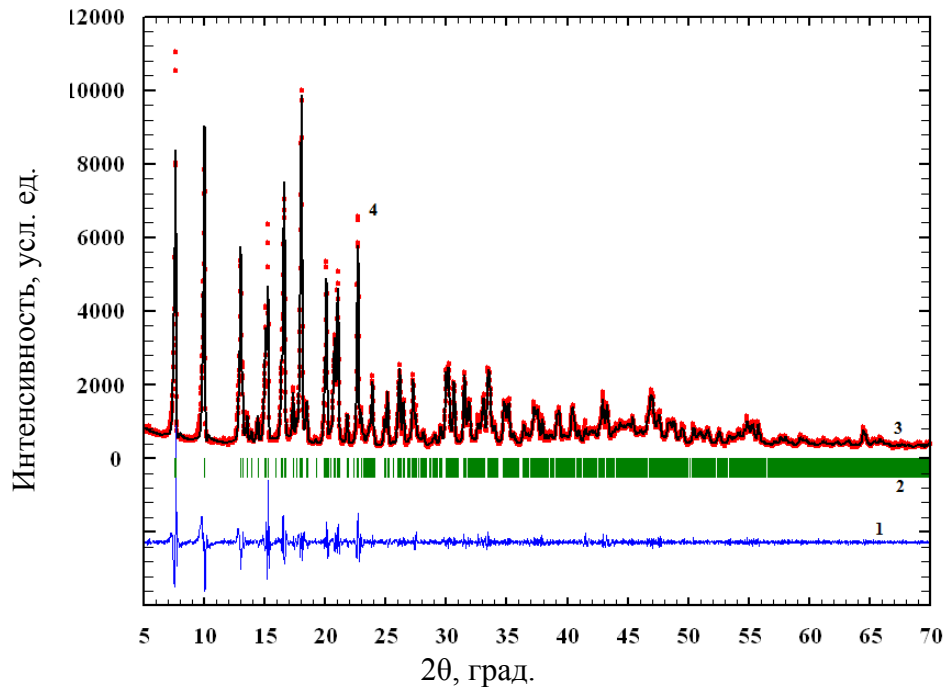


Рисунок 5.5 – Результаты уточнения рентгенограммы образца **XX** по методу Ритвельда (экспериментальная рентгенограмма – 4; вычисленная рентгенограмма – 3; положение линий – 2; разностная кривая ($I_{\text{ЭКСП}} - I_{\text{ВЫЧ}}$) – 1)

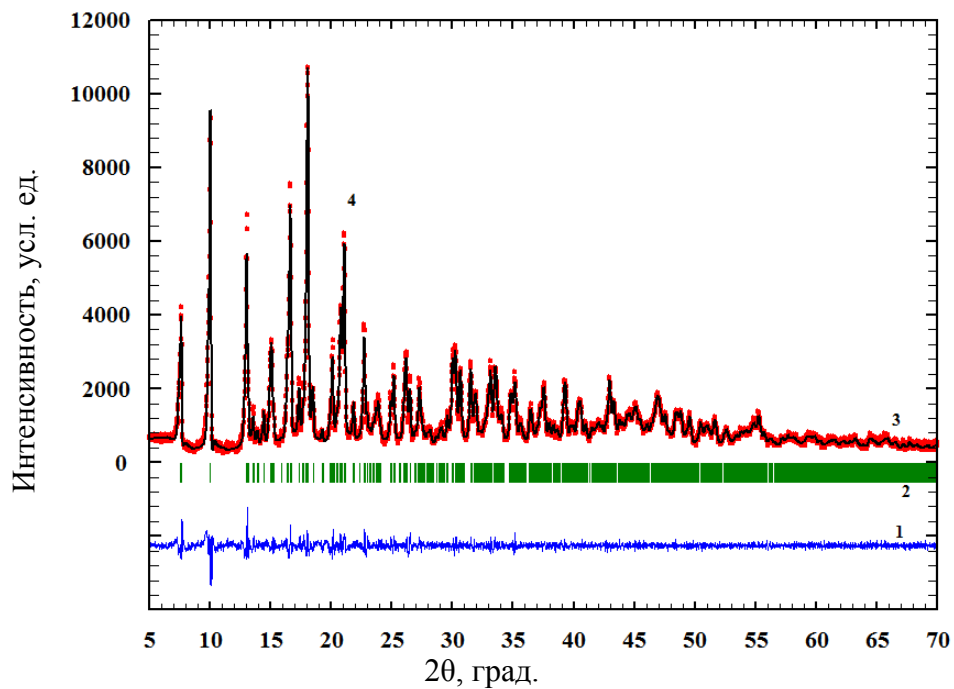


Рисунок 5.6 – Результаты уточнения рентгенограммы образца **XXI** по методу Ритвельда (экспериментальная рентгенограмма – 4; вычисленная рентгенограмма – 3; положение линий – 2; разностная кривая ($I_{\text{ЭКСП}} - I_{\text{ВЫЧ}}$) – 1)

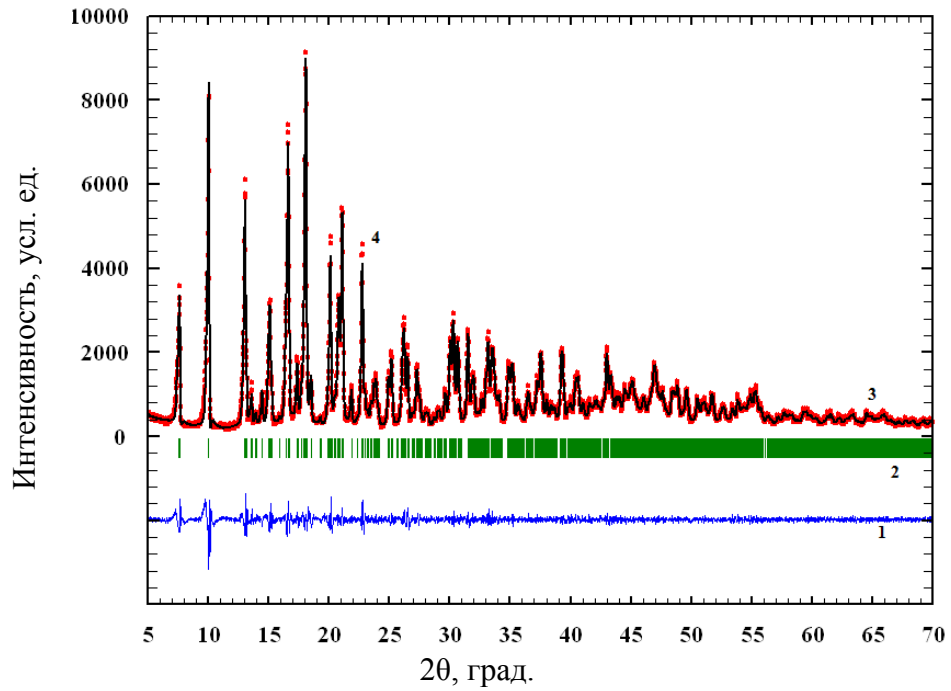


Рисунок 5.7 – Результаты уточнения рентгенограммы образца **XXII** по методу Ритвельда (экспериментальная рентгенограмма – 4; вычисленная рентгенограмма – 3; положение линий – 2; разностная кривая ($I_{\text{эксп}} - I_{\text{выч}}$) – 1)

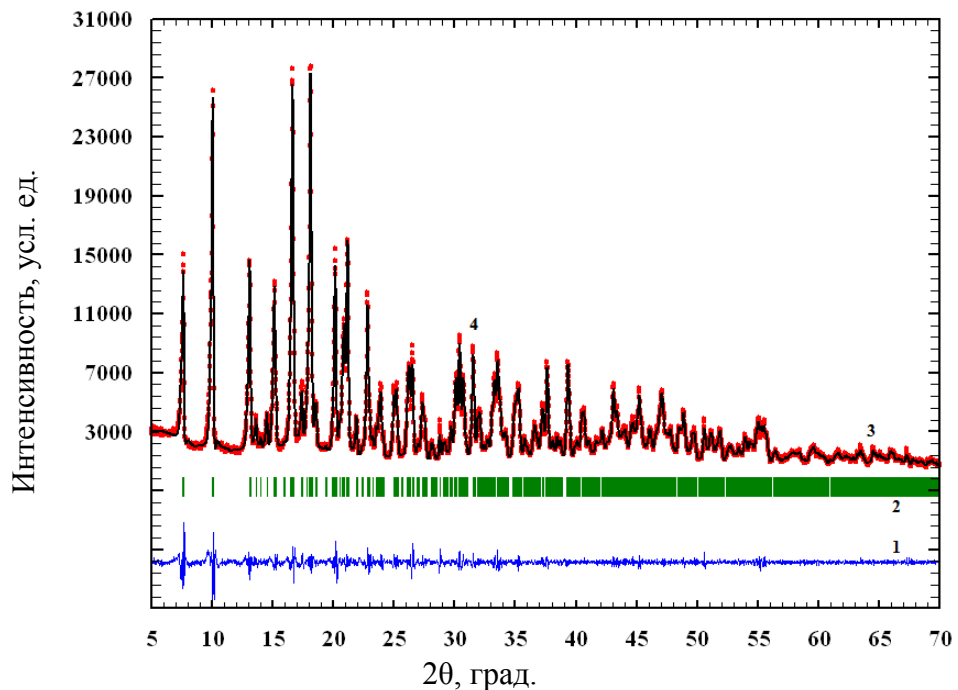


Рисунок 5.8 – Результаты уточнения рентгенограммы образца **XXIV** по методу Ритвельда (экспериментальная рентгенограмма – 4; вычисленная рентгенограмма – 3; положение линий – 2; разностная кривая ($I_{\text{эксп}} - I_{\text{выч}}$) – 1)

Получены следующие значения параметров решеток **XX–XXII** и **XXIV**, таблица 5.11. Все наблюдаемые линии на рентгенограммах соответствуют основным фазам, примесных линий не наблюдается.

Таблица 5.11 – Результаты РФА **XX–XXII** и **XXIV**

Комплекс	Уточненные значения параметров решеток*						
	a, Å	b, Å	c, Å	β , град.	V, Å ³	Средний размер кристаллитов в порошковом образце, нм	Содержание основной фазы в образце, %
XX	6,43520(18)	23,2236(6)	13,7652(4)	98,361(2)	2035,33(9)	135	100±1
XXI	6,4250(2)	23,2298(7)	13,7387(5)	98,269(3)	2029,22(12)	66	100±1
XXII	6,41727(16)	23,2289(5)	13,7204(3)	98,214(2)	2024,26(8)	90	100±1
XXIV	6,3954(3)	23,2287(7)	13,6834(6)	98,098(3)	2012,48(14)	71	100±1

Примечание: * В скобках указаны стандартные отклонения величин, полученные в результате уточнения, в единицах последней приведенной цифры.

С целью определения сохранения геометрии полиэдра в монокристалле и растворе, в синтезированных координационных соединениях **XII–XXIV**, были изучены спектры диффузного отражения порошков и электронные спектры поглощения 10^{-2} М водных растворов, рисунки Е.4–Е.11 (приложение Е) и рисунки Ж.4–Ж.11 (приложение Ж).

Наблюдались следующие полосы, таблицы 5.12–5.13.

Таблица 5.12 – Данные ЭСП и ЭСДО для комплекса **XXI**

ЭСП раствора		ЭСДО порошка	
$\bar{\nu}/\lambda$, см ⁻¹ /нм	Отнесение	$\bar{\nu}/\lambda$, см ⁻¹ /нм	Отнесение
[ErSk(H ₂ O)(NO ₃) ₃] ₂ (XXI)			
24560/407	⁴ I _{15/2} → ² H _{9/2}	24510/408	⁴ I _{15/2} → ² H _{9/2}
22560/443	⁴ I _{15/2} → ⁴ F _{3/2}	22573/443	⁴ I _{15/2} → ⁴ F _{3/2}
22200/450	⁴ I _{15/2} → ⁴ F _{5/2}	22222/450	⁴ I _{15/2} → ⁴ F _{5/2}
20520/487	⁴ I _{15/2} → ⁴ F _{7/2}	20492/488	⁴ I _{15/2} → ⁴ F _{7/2}
19120/523	⁴ I _{15/2} → ² H _{11/2}	19157/522	⁴ I _{15/2} → ² H _{11/2}
18440/542	⁴ I _{15/2} → ⁴ S _{3/2}	18450/542	⁴ I _{15/2} → ⁴ S _{3/2}
18149/551	⁴ I _{15/2} → ⁴ S _{3/2}	18083/553	⁴ I _{15/2} → ⁴ S _{3/2}
15320/653	⁴ I _{15/2} → ⁴ F _{9/2}	15385/650	⁴ I _{15/2} → ⁴ F _{9/2}

Таблица 5.13 – Данные ЭСП и ЭСДО для комплексов XIII–XVI, XIX–XX, XXII

ЭСП раствора		ЭСДО порошка	
$\bar{\nu}/\lambda$, см ⁻¹ /нм	Отнесение	$\bar{\nu}/\lambda$, см ⁻¹ /нм	Отнесение
[PrSk(H₂O)₃(NO₃)₂]₂(NO₃)₂ (XIII)			
22579/443	³ H ₄ → ³ P ₂	22371/448	³ H ₄ → ³ P ₂
21373/468	³ H ₄ → ³ P ₁	21231/471	³ H ₄ → ³ P ₁
20770/481	³ H ₄ → ³ P ₀	20619/485	³ H ₄ → ³ P ₀
16991/589	³ H ₄ → ¹ D ₂	16892/592	³ H ₄ → ¹ D ₂
[TmSk(H₂O)(NO₃)₃]₂ (XXII)			
28040/357	³ H ₆ → ¹ D ₂	21186/472	³ H ₆ → ¹ G ₄
21520/465	³ H ₆ → ¹ G ₄	15060/664	³ H ₆ → ³ F ₂
15129/661	³ H ₆ → ³ F ₂	14493/690	³ H ₆ → ³ F ₃
14640/683	³ H ₆ → ³ F ₃		
[NdSk(H₂O)₃(NO₃)₂]₂(NO₃)₂ (XIV)			
23365/428	⁴ I _{9/2} → ² P _{1/2}	23310/429	⁴ I _{9/2} → ² P _{1/2}
21598/463	⁴ I _{9/2} → ⁴ G _{11/2}	21739/460	⁴ I _{9/2} → ⁴ G _{11/2}
20964/477	⁴ I _{9/2} → ² G _{9/2}	21053/475	⁴ I _{9/2} → ² G _{9/2}
19520/512	⁴ I _{9/2} → ⁴ G _{9/2}	19531/512	⁴ I _{9/2} → ⁴ G _{9/2}
19160/522	⁴ I _{9/2} → ⁴ G _{7/2}	19084/524	⁴ I _{9/2} → ⁴ G _{7/2}
17360/576	⁴ I _{9/2} → ^{2,4} G _{7/2, 5/2}	17241/580	⁴ I _{9/2} → ^{2,4} G _{7/2, 5/2}
15798/633	⁴ I _{9/2} → ² H _{11/2}	16000/625	⁴ I _{9/2} → ² H _{11/2}
15601/641	⁴ I _{9/2} → ² H _{11/2}	15723/636	⁴ I _{9/2} → ² H _{11/2}
14641/683	⁴ I _{9/2} → ⁴ S _{3/2, 7/2}	14815/675	⁴ I _{9/2} → ⁴ S _{3/2, 7/2}
13480/742	⁴ I _{9/2} → ⁴ F _{7/2}	14409/694	⁴ I _{9/2} → ⁴ S _{3/2, 7/2}
		13532/739	⁴ I _{9/2} → ⁴ F _{7/2}
[SmSk(H₂O)(NO₃)₃]₂ (XV)			
24880/402	⁶ H _{5/2} → ⁶ P _{3/2}	24691/405	⁶ H _{5/2} → ⁶ P _{3/2}
24000/417	⁶ H _{5/2} → ⁴ F	23866/419	⁶ H _{5/2} → ⁴ F
22624/442	⁶ H _{5/2} → ⁴ F	22573/443	⁶ H _{5/2} → ⁴ F
21520/465	⁶ H _{5/2} → ⁴ F	21459/466	⁶ H _{5/2} → ⁴ F
20880/479	⁶ H _{5/2} → ⁴ F	20921/478	⁶ H _{5/2} → ⁴ F
20492/488	⁶ H _{5/2} → ⁴ F	20576/486	⁶ H _{5/2} → ⁴ F
19920/502	⁶ H _{5/2} → ⁴ F _{3/2}	19920/502	⁶ H _{5/2} → ⁴ F _{3/2}
19048/525	⁶ H _{5/2} → ⁴ F _{3/2}	18868/530	⁶ H _{5/2} → ⁴ F _{3/2}
17825/561	⁶ H _{5/2} → ⁴ G _{5/2}	17857/560	⁶ H _{5/2} → ⁴ G _{5/2}
[EuSk(H₂O)(NO₃)₃]₂ (XVI)			
21505/465	⁷ F ₀ → ⁵ D ₂	21505/465	⁷ F ₀ → ⁵ D ₂
19048/525	⁷ F ₀ → ⁵ D ₁	19084/524	⁷ F ₀ → ⁵ D ₁
18657/536	⁷ F ₀ → ⁵ D ₀	18727/534	⁷ F ₀ → ⁵ D ₀
17271/579	⁷ F ₀ → ⁵ D ₀	17301/578	⁷ F ₀ → ⁵ D ₀
[DySk(H₂O)(NO₃)₃]₂ (XIX)			
23419/427	⁶ H _{15/2} → ⁴ G _{11/2}	23474/426	⁶ H _{15/2} → ⁴ G _{11/2}
22080/453	⁶ H _{15/2} → ⁴ I	22124/452	⁶ H _{15/2} → ⁴ I
21186/472	⁶ H _{15/2} → ⁴ F _{9/2}	21141/473	⁶ H _{15/2} → ⁴ F _{9/2}
[HoSk(H₂O)(NO₃)₃]₂ (XX)			
23960/417	⁵ I ₈ → ⁵ G ₅	23753/421	⁵ I ₈ → ⁵ G ₅
22160/451	⁵ I ₈ → ⁵ G ₆	22124/452	⁵ I ₈ → ⁵ G ₆
21120/473	⁵ I ₈ → ⁵ G ₆	21053/475	⁵ I ₈ → ⁵ G ₆
20600/485	⁵ I ₈ → ³ K ₂	20534/487	⁵ I ₈ → ³ K ₂
18600/538	⁵ I ₈ → ⁵ F ₄	18519/540	⁵ I ₈ → ⁵ F ₄
15560/643	⁵ I ₈ → ⁵ F ₅	15432/648	⁵ I ₈ → ⁵ F ₅

Наблюдаемые полосы в ЭСП растворов комплексов лантанидов и полосы ЭСДО, полностью совпадают, и соответствуют основным полосам переходов в данных атомах [224]. Полученные данные указывают на то, что координационные соединения сохраняют координационный полиэдр в водном растворе, который соответствует твердому состоянию.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 5

На основании полученных экспериментальных данных можно сформулировать следующее:

1. Синтезированы и исследованы новые представители биядерных комплексов Pr(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III), Ho(III), Er(III), Tm(III), Yb(III), Lu(III) с 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-дионом.

2. С помощью ЭСП и ЭСДО показано, что комплексы сохраняют геометрию координационного полиэдра, а также то, что состав и строение их в водных растворах соответствует твердому состоянию и данным РСтА.

ГЛАВА 6.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА, НАБЛЮДАЕМЫЕ У
КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ СПИРОКАРБОНА6.1. Некоторые закономерности, наблюдаемые в координационных
соединениях спирокарбона

На основании полученных данных [225–250], можно проследить следующее закономерности у полученных КС спирокарбона:

1. Природа центрального атома в полученных координационных соединениях определяет тип образуемого комплекса. Так, для р-металлов характерно образование солей спирокарбона; для d-металлов характерно образование координационных металлополимеров; для f-металлов – биядерных комплексов. Причиной этого, для комплексов d- и f-металлов, является эффективный ионный радиус металлов [251], причем граничным значением является 103 пм. Если ион металла имеет большее значение радиуса, чем 103 пм, то формируется биядерный комплекс, меньшее значение – координационный металлополимер (таблица 6.1).

Таблица 6.1 – Сводные данные по комплексам V–XXIV

Комплекс	$r_{эф}(M^{+x})$, пм	Тип комплекса	Литература
$\{[Sc_2(Sk)_3(H_2O)_6]^{6+} \cdot 6(NO_3^-)\}_n$	74	Металлополимер	[249, 250]
$\{[Mn(Sk)_2(H_2O)_2]^{2+} \cdot 2(NO_3^-)\}_n$	83	Металлополимер	[234, 243]
$\{[Co(Sk)_2(H_2O), Co(Sk)_2(H_2O)_2]^{4+} \cdot 4(NO_3^-)\}_n$	74	Металлополимер	[231, 243]
$\{[Cu(Sk)_2(H_2O)]^{2+} \cdot 2(NO_3^-)\}_n$	65	Металлополимер	[235, 243]
$[ZnSkCl_2]_n$	60	Металлополимер	[225, 244]
$[YSk(H_2O)_3(NO_3)_2]_2(NO_3)_2$	107	Биядерный	[227, 246]
$\{[CdSk(H_2O)(NO_3)_2]\}_n$	103	Металлополимер	[229]
$[LaSk(H_2O)_2(NO_3)_3]_2$	127	Биядерный	[228, 241]
$[PrSk(H_2O)_3NO_3]_2(NO_3)_2$	118	Биядерный	[230, 246]
$[NdSk(H_2O)_3(NO_3)_3]_2$	116	Биядерный	[226, 246]
$[Sm(NO_3)_3Sk(H_2O)]_2$	113	Биядерный	[237, 246]
$[EuSk(H_2O)(NO_3)_3]_2$	112	Биядерный	[237, 246]
$[GdSk(H_2O)_3(NO_3)_2]_2(NO_3)_2$	111	Биядерный	[237, 246]
$[TbSk(H_2O)(NO_3)_3]_2$	109	Биядерный	[237, 246]
$[DySk(H_2O)(NO_3)_3]_2$	108	Биядерный	[237, 246]

Продолжение таблицы 6.1

$[\text{HoSk}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_3]_2$	107	Биядерный	[233, 246]
$[\text{ErSk}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_3]_2$	106	Биядерный	[236, 246]
$[\text{TmSk}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_3]_2$	105	Биядерный	[238, 246]
$[\text{YbSk}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_3]_2$	104	Биядерный	[240, 246]
$[\text{LuSk}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_3]_2$	103	Биядерный	[239, 246]

2. Обращает на себя внимание то, что для синтезированных комплексов f-металлов наблюдается немонотонный характер изменения объема элементарной ячейки, расстояния между атомами лантанидов $Ln...Ln$ и длины связи между атомами Ln и молекулой воды в полученных соединениях XIII–XXIV (рисунки 6.1–6.3).

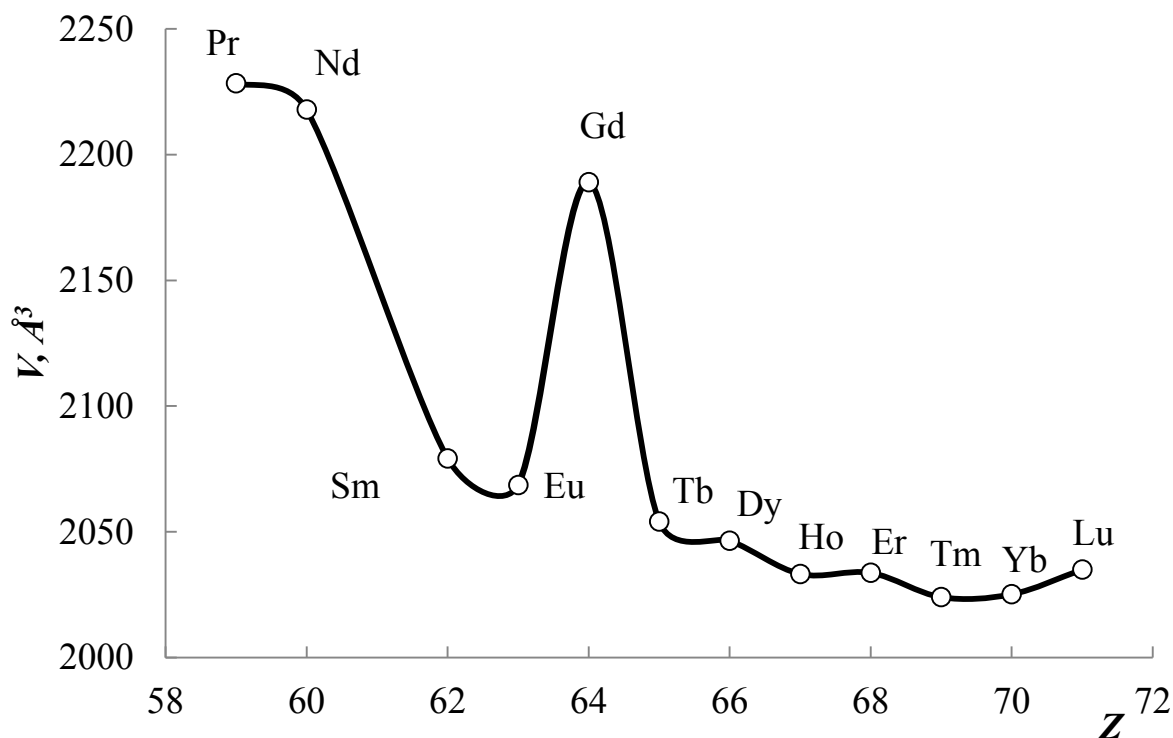


Рисунок 6.1 – Графическая зависимость объема элементарной ячейки $V = f(Z)$ от порядкового номера лантанида в комплексах XIII–XXIV

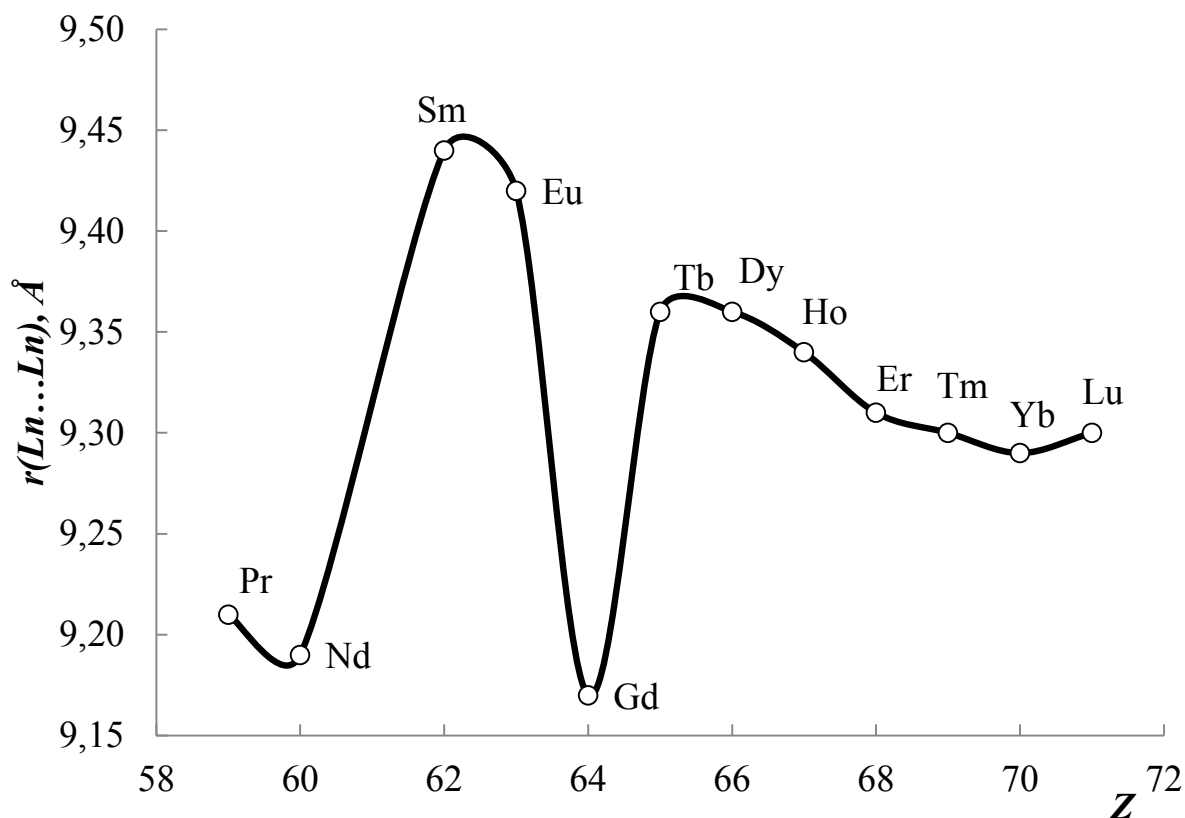


Рисунок 6.2 – Графическая зависимость расстояния $Ln...Ln$ в комплексах XIII–XXIV от порядкового номера лантанида ($r = f(Z)$)

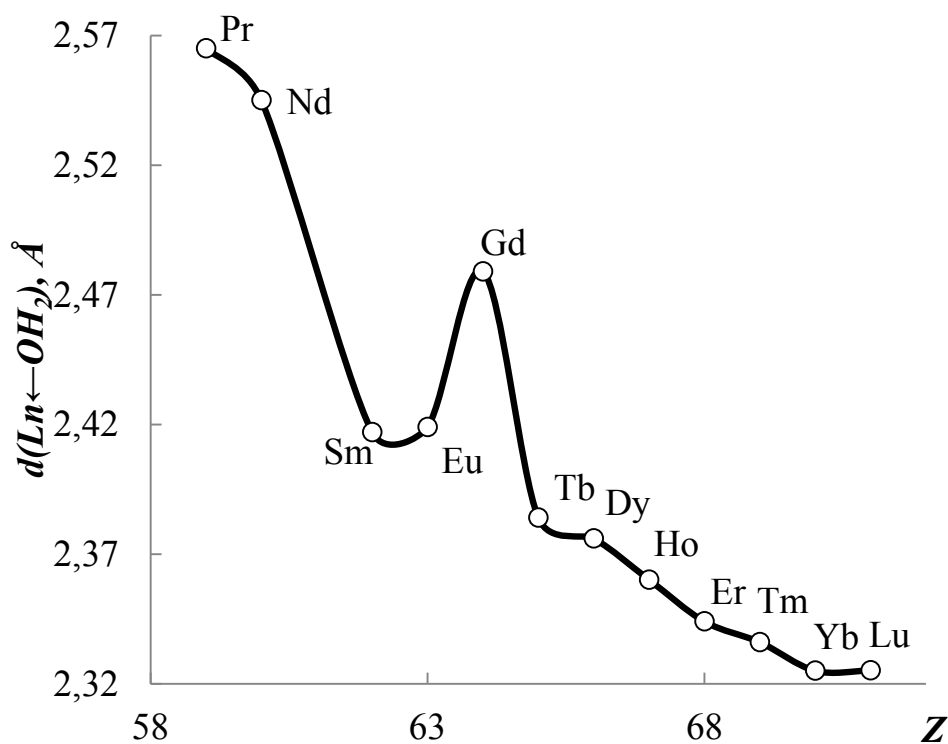


Рисунок 6.3 – Графическая зависимость длины связи $d(Ln \leftarrow OH_2)$, Å в комплексах XIII–XXIV от порядкового номера лантанида ($d = f(Z)$)

Наблюдаемое нарушение монотонности изменения периодических свойств в ряду лантанидов на атоме гадолиния, является следствием проявления вторичной периодичности, называемой тетрад-эффектом [252–253]. Причинами этого эффекта считают: неравномерность скорости заглупления 4f-орбиталей в ряду лантанидов, приводящую к «гадолиниевому излому»; спин-орбитальное взаимодействие, разделяющее весь ряд лантанидов на четыре сегмента; дополнительную стабилизацию кристаллическим полем, максимальную в начале и в конце двух подгрупп семейства лантанидов.

Зависимость объема элементарной ячейки в комплексах XII–XXIV от эффективного ионного радиуса лантанида [251] имеет аналогичный излом, как следствие проявления тетрад-эффекта, рисунок 6.4.

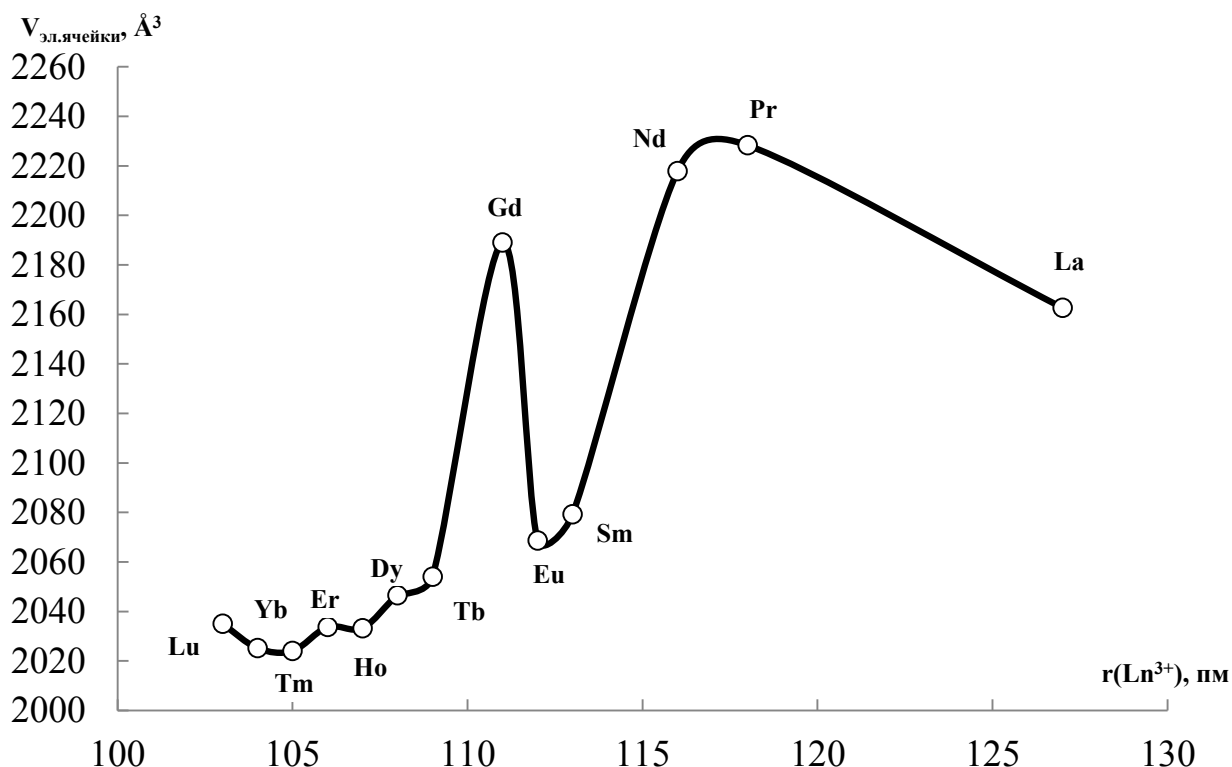
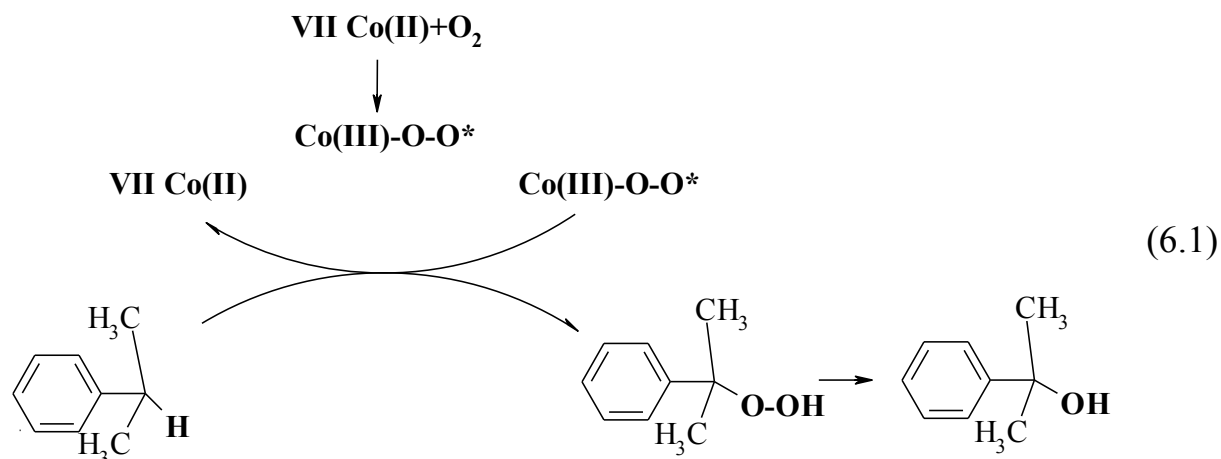


Рисунок 6.4 – Графическая зависимость объема элементарной ячейки в комплексах XII–XXIV от эффективного ионного радиуса ($V = f(r(Ln))$)

6.2. Каталитические свойства комплекса нитрата Co(II) со спирокарбоном

Полученные КС 3d-металлов были исследованы на каталитическую активность в жидкофазной реакции окисления кумола молекулярным кислородом,

с помощью волнометрии [194–195]. Из всех синтезированных КС каталитическую активность проявил комплекс Co(II) в среде ACN (схема 6.1).



Исследование каталитической активности комплекса VII, было проведено при температурах 50, 60, 70, 75°C и концентрации C(VII)=0,005 моль/л. Результаты представлены в таблицах И.1–И.4 (приложение И) и рисунках 6.5–6.8.

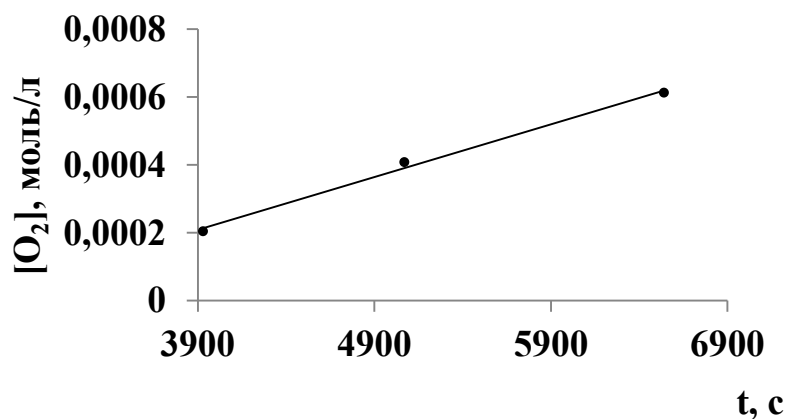


Рисунок 6.5 – Кинетическая кривая окисления кумола при 50°C

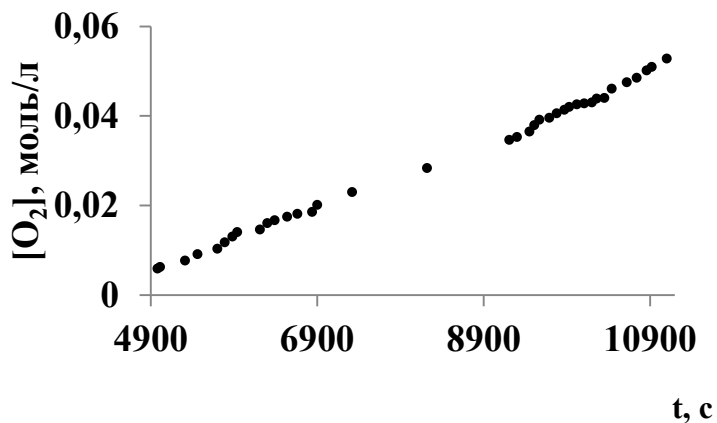


Рисунок 6.6 – Кинетическая кривая окисления кумола при 60°C

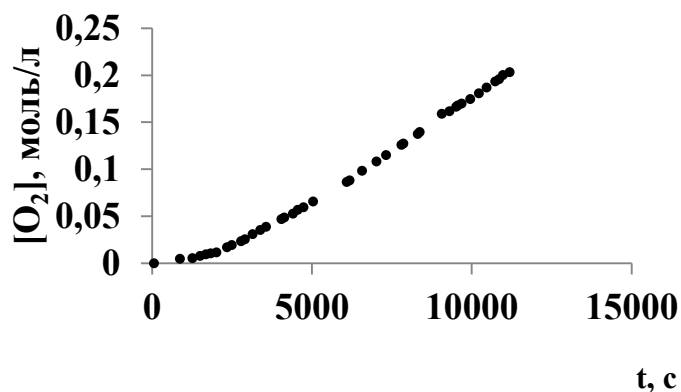


Рисунок 6.7 – Кинетическая кривая окисления кумола при 70°C

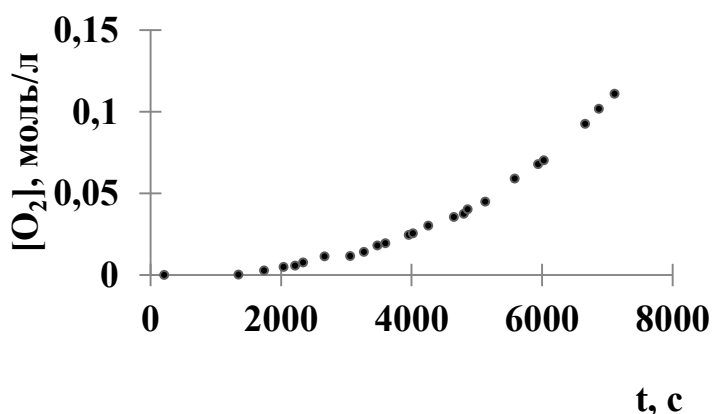


Рисунок 6.8 – Кинетическая кривая окисления кумола при 75°C

По МНК были найдены соответствующие скорости поглощения кислорода: $W(O_2)_{50}=1,55493 \cdot 10^{-7}$ моль/л·с; $W(O_2)_{60}=7,02546 \cdot 10^{-6}$ моль/л·с; $W(O_2)_{70}=2,22689 \cdot 10^{-5}$ моль/л·с; $W(O_2)_{75}=3,33657 \cdot 10^{-5}$ моль/л·с.

Как видно из полученных скоростей, при повышении температуры от 50 до 75°C, скорость поглощения кислорода возрастает в 214,58 раза.

Для выяснения влияния концентрации комплекса VII на кинетику окисления при изотермических условиях (75°C), были исследованы системы с концентрациями VII – 0,01, 0,001, 0,0001 моль/л. Результаты представлены в таблицах И.5–И.7 (приложение И) и рисунках 6.9–6.11.

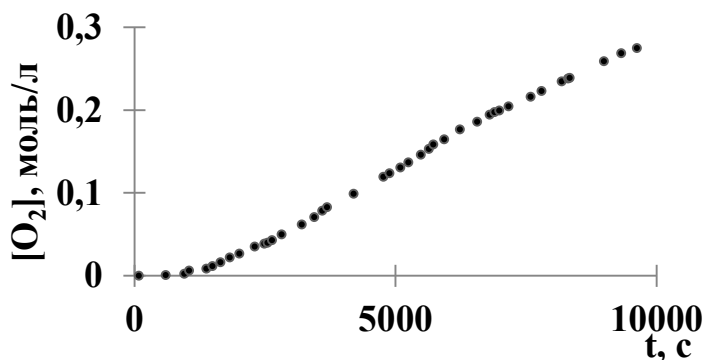


Рисунок 6.9 – Кинетическая кривая окисления кумола при $C(\text{VII})=0,01$ моль/л

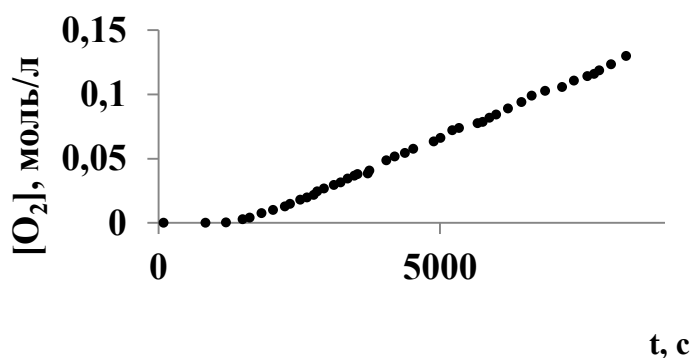


Рисунок 6.10 – Кинетическая кривая окисления кумола при $C(\text{VII})=0,001$ моль/л

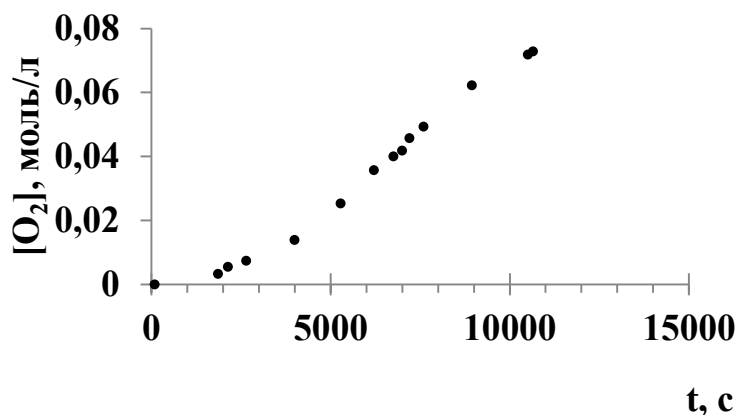
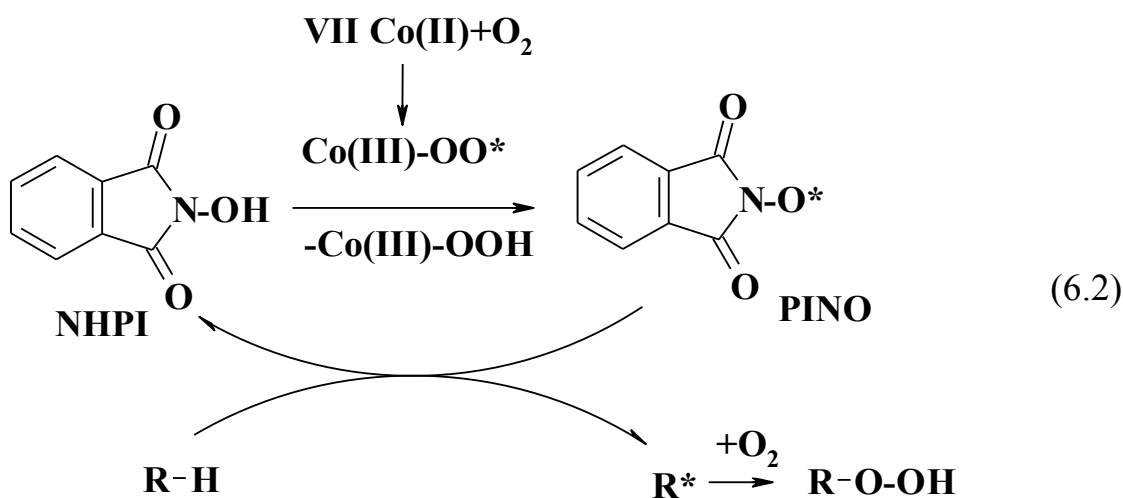


Рисунок 6.11 – Кинетическая кривая окисления кумола при $C(\text{VII})=0,0001$ моль/л

По МНК были найдены соответствующие скорости поглощения кислорода при 75°C : $W(\text{O}_2)_{0,01}=3,36461 \cdot 10^{-5}$ моль/л·с; $W(\text{O}_2)_{0,001}=1,79931 \cdot 10^{-5}$ моль/л·с; $W(\text{O}_2)_{0,0001}=9,72239 \cdot 10^{-6}$ моль/л·с.

Полученные данные показывают, что увеличение концентрации VII от 0,0001 моль/л до 0,01 моль/л, при изотермических условиях (75°C), приводит к возрастанию скорости поглощения кислорода в 3,46 раза.

На данный момент времени широко применяемым катализатором для жидкофазной реакции окисления молекулярным кислородом, является N-гидроксифталимид NHPI [254–258], (схема 6.2).



Для сравнения каталитической активности совместного присутствия NHPI и VII, совместный синергизм, были приготовлены системы при изотермических условиях (75°C), $C(\text{NHPI})=0,02$ моль/л и различной концентрации VII – 0,005 и 0,0025 моль/л. Результаты представлены в таблицах И.8–И.9 (приложение И) и рисунках 6.12–6.13.

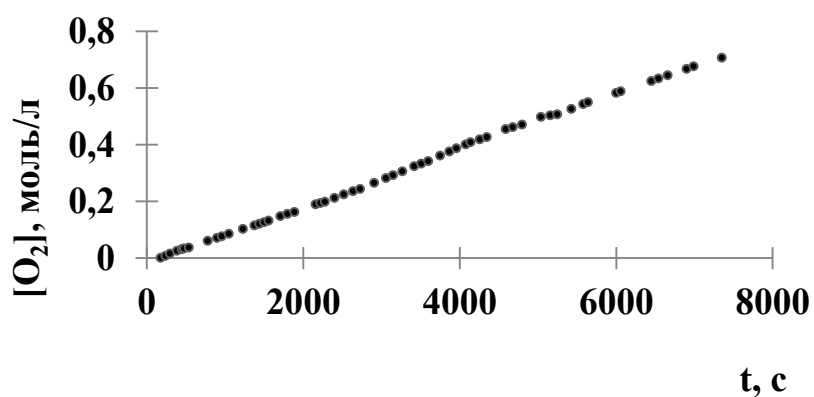


Рисунок 6.12 – Кинетическая кривая окисления кумола при $C(\text{NHPI})=0,02$ моль/л и $C(\text{VII})=0,005$ моль/л

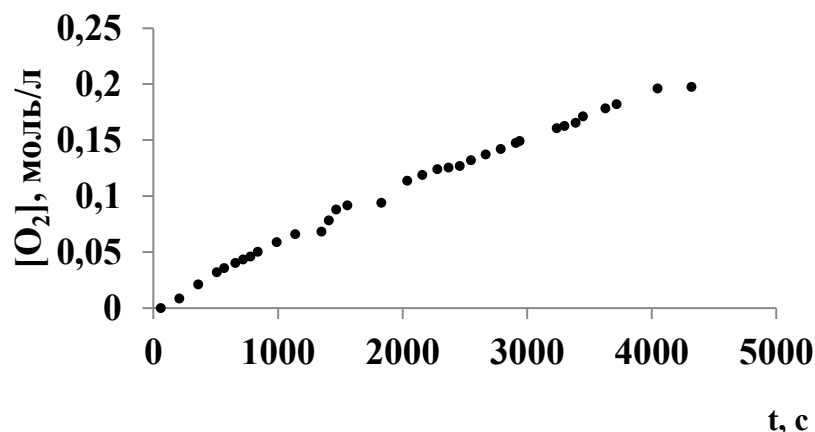


Рисунок 6.13 – Кинетическая кривая окисления кумола при $C(\text{NHPI})=0,02$ моль/л и $C(\text{VII})=0,0025$ моль/л

По МНК были найдены соответствующие скорости поглощения кислорода при 75°C : $W(\text{O}_2)_{0,005}=1,00558 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с; $W(\text{O}_2)_{0,0025}=6,19681 \cdot 10^{-5}$ моль/л·с.

Из полученных данных видно, что скорость окисления при наличии в системе NHPI и введении дополнительного количества второго катализатора, возрастает в 1,62 раза.

6.3. Биологические свойства d-комплексов спирокарбона

6.3.1 Исследование биоактивности d-комплексов спирокарбона на семенах однодольных и двудольных растений

Проведены исследования рострегулирующей активности КС 3d-металлов со спирокарбоном на семенах томатов (*Solanum lycopersicum L.*) сорт Новичок, озимой пшеницы (*Triticum aestivum L.*) сорт Землячка Одесская, подсолнечника (*Helianthus annuus L.*) сорт Лакомка и озимого ячменя (*Hordeum L.*) сорт Достойный [259, 260]. Из КС 3d-металлов со спирокарбоном были выбраны: VI, VII, VIII и IX.

По экспериментальным данным, таблицы К.1–К.12 (приложение К), получены значения биометрических параметров с доверительными интервалами при $n=30$ и с вероятностью 95 % ($p=0,05$). Результаты приведены в таблицах 6.2–6.6.

Таблица 6.2 – Биометрические параметры при проращивании контрольных семян

Исследованный биометрический параметр	Томаты	Пшеница	Ячмень	Подсолнечник
Длина корня, см	4,4±0,04	9,4±0,12	12,8±0,05	9,3±0,21
Высота проростка, см	6,41±0,24	10,4±0,16	10,2±0,28	7,4±0,15

Таблица 6.3 – Биометрические параметры при проращивании после замачивания в 0,1 и 0,01% растворе VI

Исследованный биометрический параметр	Томаты	Пшеница	Ячмень	Подсолнечник
0,1% раствор				
Длина корня, см	0,16±0,003	10,9±0,17	10,2±0,07	5,5±0,09
Высота проростка, см	угнетение	13,9±0,68	17,7±0,07	10,7±0,13
0,01% раствор				
Длина корня, см	0,44±0,02	10,6±0,17	12,3±0,03	7,5±0,11
Высота проростка, см	угнетение	14,6±0,17	17,6±0,07	9,7±0,10

Раствор комплекса марганца действует неоднозначно на исследуемые биометрические параметры. В концентрации 0,1% происходит полное угнетение развитие проростков томатов, у подсолнечника происходит угнетение главного корня и длины корня в целом. В концентрации 0,01% у подсолнечника происходит угнетение главного корня и его длины, а у томатов аналогично концентрации 0,1%. На озимую пшеницу и ячмень раствор комплекса действует, как стимулятор на длину корня и высоту проростка, причем меньшая концентрация более активна.

Таблица 6.4 – Биометрические параметры при проращивании после замачивания в 0,1 и 0,01% растворе VII

Исследованный биометрический параметр	Томаты	Пшеница	Ячмень	Подсолнечник
0,1% раствор				
Длина корня, см	1,3±0,05	9,1±0,16	5,3±0,12	1,1±0,06
Высота проростка, см	7,0±0,05	6,3±0,06	11,6±0,27	5,0±0,08
0,01% раствор				
Длина корня, см	3,70±0,08	13,5±0,04	5,4±0,06	1,8±0,02
Высота проростка, см	6,1±0,03	12,8±0,04	17,9±0,1	7,9±0,09

Раствор комплекса кобальта действует также неоднозначно. В концентрации 0,1% выражена фитогормональная активность для томатов – увеличение высоты побега, и ячменя – высота побега, но на развитие корневой системы у подсолнечника эта концентрация действует угнетающе. В концентрации 0,01% выраженная фитогормональная активность на все биометрические параметры для озимой пшеницы, и высоты побега для озимого ячменя и подсолнечника, угнетающее действие на все параметры томата.

Таблица 6.5 – Биометрические параметры при проращивании после замачивания в 0,1 и 0,01% растворе VIII

Исследованный биометрический параметр	Томаты	Пшеница	Ячмень	Подсолнечник
0,1% раствор				
Длина корня, см	1,09±0,007	угнетение	угнетение	0,53±0,01
Высота проростка, см	1,21±0,011	угнетение	угнетение	1,71±0,01
0,01% раствор				
Длина корня, см	1,5±0,05	1,5±0,05	угнетение	1,8±0,02
Высота проростка, см	3,4±0,06	4,6±0,02	угнетение	9,5±0,19

Раствор комплекса меди действует однозначно, как угнетающее вещество в концентрации 0,1% на все биометрические параметры всех семян растений. В концентрации 0,01% выражено угнетение развития побегов озимого ячменя, так же угнетение развитие главного корня у подсолнечника, но стимуляция высоты побега.

Таблица 6.6 – Биометрические параметры при проращивании после замачивания в 0,1 и 0,01% растворе **IX**

Исследованный биометрический параметр	Томаты	Пшеница	Ячмень	Подсолнечник
0,1% раствор				
Длина корня, см	2,3±0,02	18,3±0,02	5,5±0,14	4,4±0,04
Высота проростка, см	4,1±0,11	14,6±0,17	13,2±0,21	11,5±0,16
0,01% раствор				
Длина корня, см	1,8±0,02	19,2±0,01	6,7±0,06	4,0±0,03
Высота проростка, см	6,2±0,04	14,7±0,15	15,4±0,17	9,3±0,09

Раствор комплекса цинка действует однозначно, как фитогормон на семена озимой пшеницы во всех концентрациях, причем большее воздействие сказывается на корневую систему в виде увеличения числа боковых корешков, и у озимого ячменя на высоту проростка. В концентрации 0,01% более выражена биоактивность.

Отличия полученных результатов от контроля по средним величинам, в процентах, приведены на рисунках 6.14–6.17.

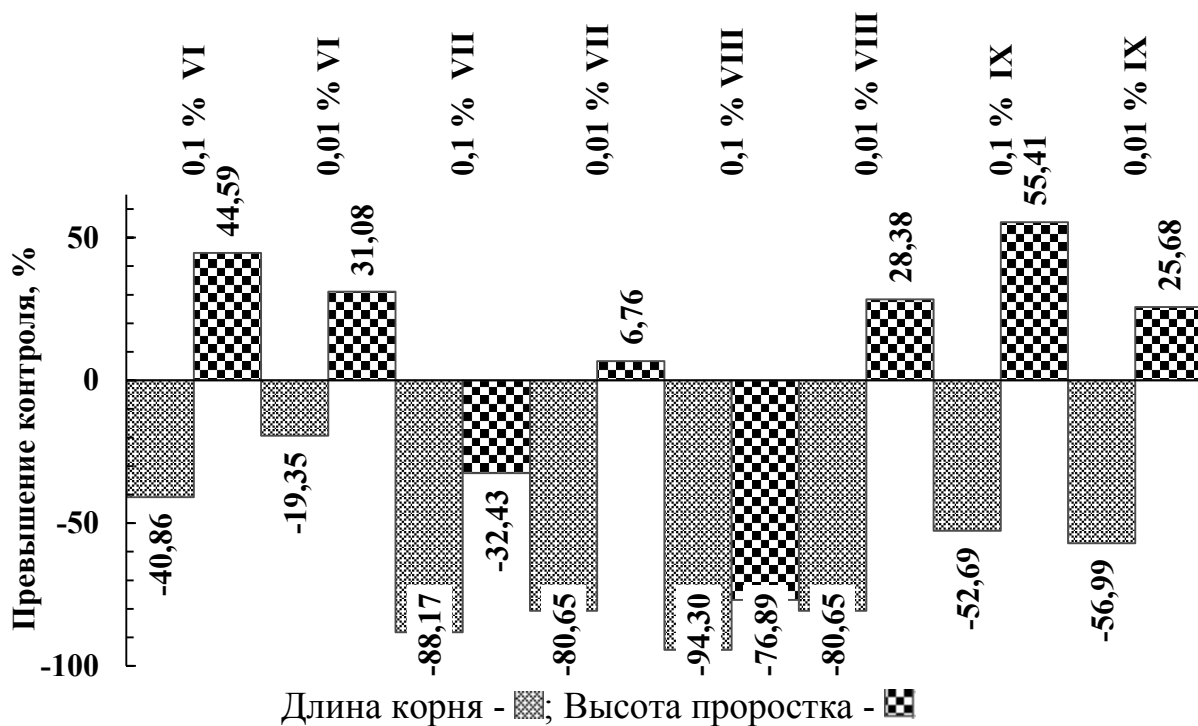


Рисунок 6.14 – Разница от контроля биометрических параметров для семян подсолнечника (*Helianthus annuus L.*), сорт Лакомка

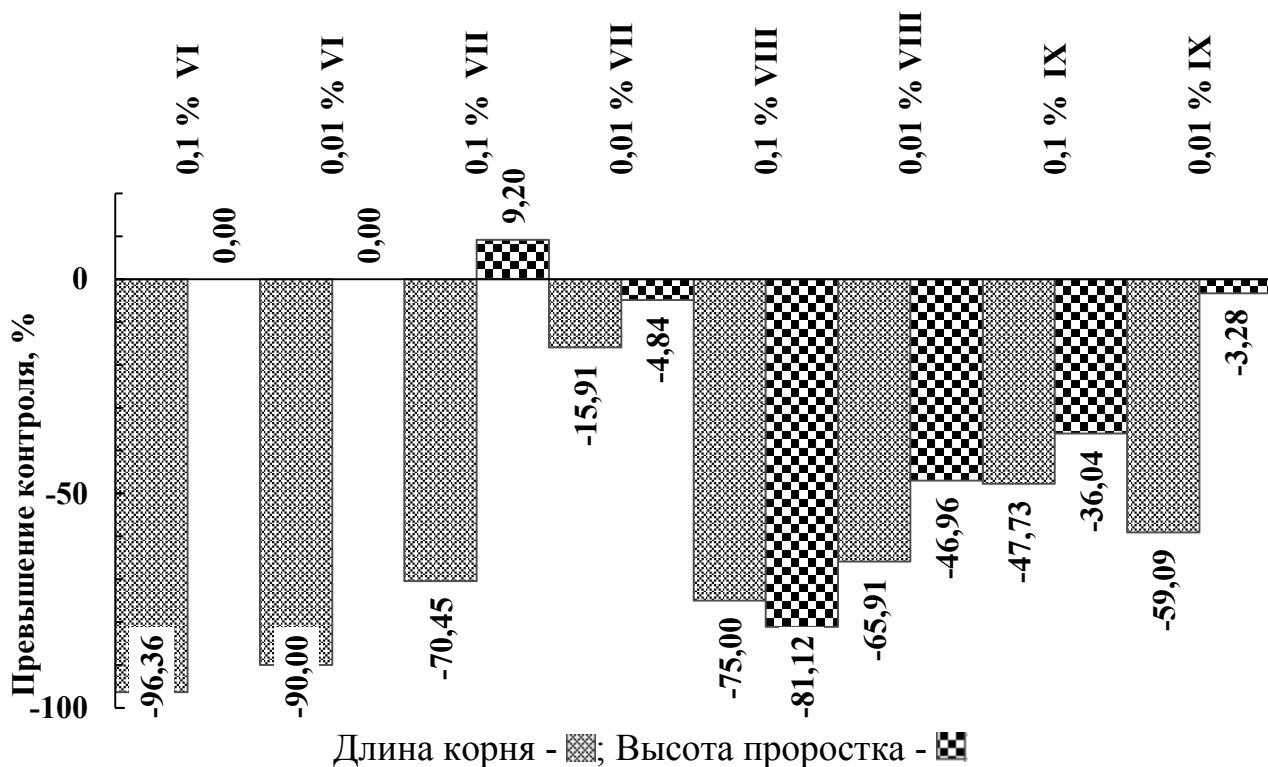


Рисунок 6.15 – Разница от контроля биометрических параметров для семян томатов (*Solanum lycopersicum L.*), сорт Новичок

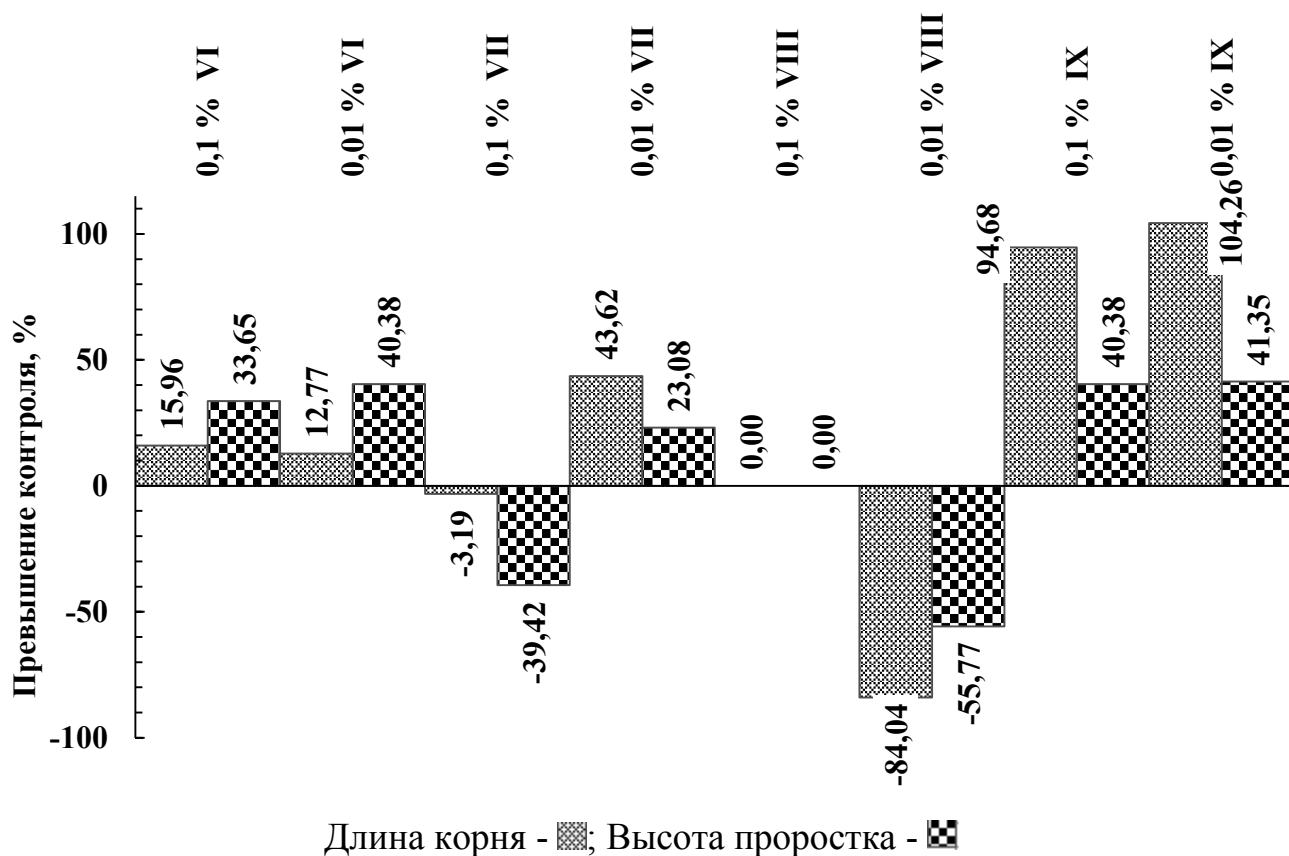


Рисунок 6.16 – Разница от контроля биометрических параметров для семян озимой пшеницы (*Triticum aestivum L.*), сорт Землячка Одесская

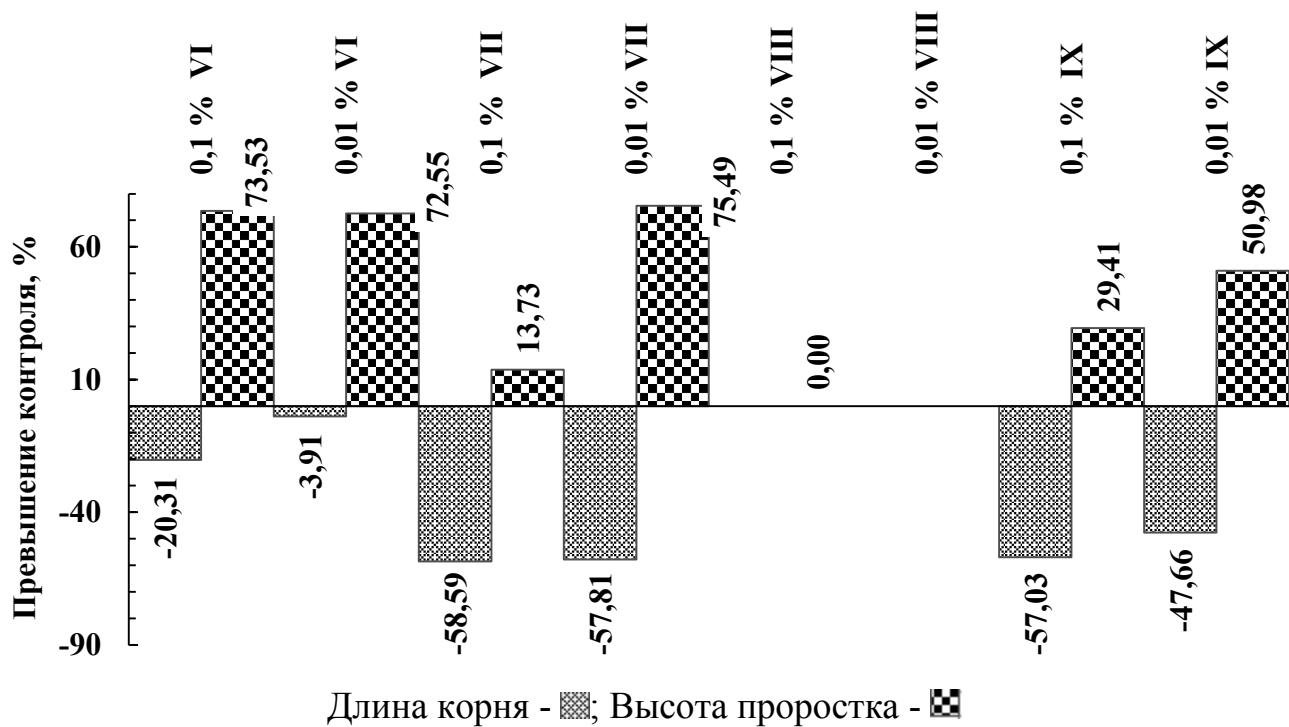


Рисунок 6.17 – Разница от контроля биометрических параметров для озимого ячменя (*Hordeum L.*), сорт Достойный

На основании полученных данных можно сказать, что координационные соединения спирокарбона влияют на исследуемые растения неоднозначно. Более ярко выражено стимулирующее действие на однодольные, чем двудольные растения. Так, при большей концентрации веществ наблюдалось чаще ингибирование роста, чем стимуляция.

На семена и проростки томатов (*Solanum lycopersicum L.*), сорта Новичок, угнетающее действие оказывают практически все координационные соединения спирокарбона, кроме стимуляции роста проростка больше на 9,20% от контроля для 0,1% раствора комплекса кобальта (VII).

На семена и проростки озимой пшеницы (*Triticum aestivum L.*), сорта Землячка Одесская, все растворы КС оказывают стимулирующее воздействие. Угнетающее воздействие на длину корня оказывают: 0,1% раствор VII, 0,01% раствор VIII меньше на -3,19, -84,04% от контроля. Угнетающее действие на высоту проростка оказывают 0,1% раствор VII, 0,01% раствор VIII меньше на -39,42, -55,77% от контроля.

На семена и проростки подсолнечника (*Helianthus annuus L.*), сорта Лакомка, КС оказывают неоднозначное фитогормональное действие. Длина корня практически для всех соединений меньше контроля. Высота проростков максимально стимулируется 0,1% раствором VI, 0,1% раствором IX и превышает контроль на 44,59, 55,41% соответственно. Максимальное ингибирование прорастания замечено для 0,1% раствора VIII и меньше на -76,89% от контроля.

На проростки озимого ячменя (*Hordeum L.*), сорт Достойный, практически все координационные соединения оказывают стимулирующее воздействие на высоту проростков. Максимальное воздействие оказывают 0,1% и 0,01% растворы VI, 0,01% раствор VIII и больше на 73,53, 72,55 и 75,49% от контроля. Длина корня практически меньше для всех соединений от контроля.

6.3.2 Исследование ризогенеза у фасоли обыкновенной (*Phaseolus Vulgaris L.*), сорта Сахарная, под воздействием спирокарбона и его Mn и Zn комплексов

На основании ранее проведенных исследований [259–260], нами было показано, что координационные соединения спирокарбона действуют ауксиноподобно и при большей концентрации ингибируют рост проростков. Так же доцентом И.П. Отуриной [261], было проведено исследование физиологической активности Sk, с помощью метода укоренения стеблевых черенков фасоли обыкновенной (*Phaseolus vulgaris L.*), как тест-объекта. Было установлено, что Sk проявил выраженную ауксиноподобную активность как индуктор образования корней на черенках фасоли (ризогенез). В результате проведенных исследований был сделан вывод, что спирокарбон наряду с производными ауксина может использоваться как эффективный стимулятор и индуктор корнеобразования.

Это послужило целью для нашего последующего исследования, были сформированы следующие системы – стаканчики с 0,01% по массе растворами следуемых веществ и по 8 черенков фасоли: 1 раствор спирокарбон; 2 раствор хлорид цинка; 3 раствор нитрат марганца(II); 4 раствор КС Zn IX; 5 раствор КС MnVI. И для контроля стаканчик с дистиллированной водой.

Через семь суток у черенков определяли интенсивность ризогенеза: число придаточных корней, их суммарную длину, длину укоренённого участка побега. Результаты показаны в таблице 6.7.

Таблица 6.7 – Наблюдаемые средние величины, характеризующие ризогенез у черенков фасоли

Наблюдаемые средние	Контроль	Sk	VI	IX
Длина придаточных корней, см	0,3	0,5	0,7	0,1
Длина зоны ризогенеза от среза, см	0,3	0,4	0,5	0,2 / хлороз
Число придаточных корней, см	5–6	5–6	8–10	1–2

В приведенных данных отсутствуют значения для растворов хлорида цинка и нитрата марганца(II), так как на черенках фасоли начиная со второго дня эксперимента, проявился сильный хлороз. Ожоги стеблей также проявились и усилились к 7 дню эксперимента, что привело в итоге к гибели всех образцов, и невозможности наблюдать ризогенез.

В образцах в растворе координационного соединения хлорида цинка со спирокарбоном также проявился хлороз, но на 5 день эксперимента.

В общем можно сказать, что исследуемые вещества – хлорид цинка и нитрат марганца, а также координационное соединение Zn (IX) проявляют себя, как ингибиторы ризогенеза, вызывая хлороз растений, который проявляется в блокирование обмена железа, что приводит к появлению бурых пятен на стеблях и отмиранию листьев и черенков в целом.

Спирокарбон и его КС VI проявили выраженную ауксинподобную активность, как индукторы образования корней на черенках фасоли (ризогенез): в 0,01% растворе Sk, корни появились на 2–3 сутки укоренения со средней длиной придаточных корней к 7 дню – 0,5 см; в 0,01% растворе VI корни появились также на 2–3 сутки укоренения со средней длиной придаточных корней к 7 дню – 0,7 см. В контрольном варианте укоренение наблюдалось только на 3–4 день со средней длиной придаточных корней к 7 дню – 0,3 см. Наблюдаемая зона ризогенеза в растворе спирокарбона и VI в 1,3–1,6 раза больше по сравнению с контролем. Средняя длина корня для спирокарбона и VI в 1,6–2,3 раза больше по сравнению с контрольными значениями.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 6

На основании полученных экспериментальных данных можно сформулировать следующие выводы:

1. Установлено, что d-металлы, в большинстве случаев, формируют со спирокарбоном комплексные металлополимеры (скандий, марганец(II), кобальт(II), медь(II), кадмий, цинка), а f-металлы – биядерные комплексы (празеодим(III), неодим(III), самарий(III), европий(III), гадолиний(III), тербий(III),

диспрозий(III), гольмий(III), эрбий(III), туллий(III), иттербий(III), лютеций(III)). Критерием формирования типа комплекса является эффективный ионный радиус атома – комплексообразователя, граничным значением является значение 103 пм, если центральный атом имеет большее значение, то формируется биядерный комплекс, меньшее значение – металлополимер.

2. Для биядерных комплексов лантанидов наблюдается тетрад-эффект, выражающийся в гадолиниевом изломе, из-за чего многие кристаллографические и структурные параметры комплекса гадолиния выпадают из монотонности изменения периодических свойств в ряду лантанидов.

3. Анализируя все полученные кинетические данные можно сказать, что координационный металлополимер VII является катализатором в жидкофазной реакции окисления кумола молекулярным кислородом в среде ацетонитрила, и превосходит по активности аналоговый катализатор NHPI.

4. Выявлено, что более выраженное ростостимулирующее действие комплексы спирокарбона оказывают на однодольные, чем на двудольные растения. Причем при концентрации 0,1% водного раствора происходит ингибирование роста и развития проростков, а при концентрации 0,01% раствора – стимуляция роста.

5. Спиروкарбон и его координационные соединения могут использоваться как эффективные стимуляторы и индукторы ризогенеза.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны методы синтеза комплексов с представителем спиро-бициклоундеканового подкласса – 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-дионом (спирокарбоном). Синтезировано 20 новых комплексов нитратов 3d-металлов (Sc, Mn(II), Co(II), Cu(II)); нитратов РЗЭ(III) (Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), Cd(II) и хлорида Zn. Соединения охарактеризованы методами ИК спектроскопии и рентгеновской дифракции.

2. Установлено, что синтезировать КС s- и p-металлов в среде ацетона при прямом взаимодействии лиганда и неорганической соли невозможно. Основными продуктами являются соли спирокарбона и его моногидрат.

3. На основании рентгеноструктурного анализа полученных КС установлено, что комплексы Y и Ln имеют биядерное строение, и состоят из centrosymmetric молекул. Для лантана реализуется КЧ=10, полиэдр – неправильный десятивершинник, для остальных металлов КЧ=9, полиэдр – искаженная трехшапочная тригональная призма. КС нитратов Sc, Mn(II), Co(II), Cu(II), Cd и хлорида цинка имеют координационное металлополи-мерное строение. КС лантанидов имеют биядерное, centrosymmetric строение.

4. Выявлено, что амбидентатный лиганд спирокарбон, является бидентатным лигандом с мостиковой функцией, и координируется только через атомы кислорода карбонильных групп мочевиновых фрагментов.

5. Установлено, что в большинстве случаев d-металлы формируют со спирокарбоном комплексные металлополимеры (Sc, Mn(II), Co(II), Cu(II), Cd и Zn), а f-металлы – биядерные комплексы (Pr(III), Nd(III), Sm(III) – Lu(III)). Критерием формирования типа комплекса является эффективный ионный радиус атома – комплексообразователя, граничным значением является значение 103 пм, если центральный атом имеет меньшее значение, то формируется металлополимер, большее значение – биядерный комплекс.

6. Для КС лантанидов выявлен тетрад-эффект, выражающийся в гадолиниевом изломе, из-за чего многие кристаллографические и структурные параметры комплекса гадолиния выпадают из монотонности изменения периодических свойств.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глущенко Н.Н. Фармацевтическая химия / Н.Н. Глущенко, Т.В. Плетенева, В.А. Попков. – Москва: Академия, 2004. – 382 с.
2. Akyev D. Spatial structure of bicyclic bisureas / D. Akyev, O.V. Lebedev, T.S. Pivina, L.I. Khmel'nitskii // Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science. – 1989. – V. 38, № 9. – P. 1860-1863.
3. Akyev D. Electronic structure of bicyclic bisureas / D. Akyev, O.V. Lebedev, T.S. Pivina, V.A. Shlyapochnikov, L.I. Khmel'nitskii // Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science. – 1989. – V. 38, № 2. – P. 400-401.
4. Suvorova L.I. The chemistry of bicyclic bisureas. 4. Reduction of bicyclic bisureas and their O-alkyl derivatives / L.I. Suvorova, L.V. Epishina, O.V. Lebedev, L.I. Khmel'nitskii, S.S. Novikov // Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science. – 1979. – V. 28, № 10. – P. 2108-2111.
5. Кравченко А.Н. Бициклические бисмочевины, их предшественники и аналоги: синтез, стереохимические особенности и свойства: автореф. Дис. На получение науч. Степени док. Хим. Наук: спец. 02.00.03 „Органическая химия“ / Ангелина Николаевна Кравченко. – Москва, 2007. – 53 с.
6. Даценко И.Б. Потенцирующая психотерапия и медикаментозная коррекция эмоционально-поведенческих расстройств у подростков с мозговой дисфункцией и нарушением формирования личности / И.Б. Даценко, И.В. Харченко // Український вісник Психоневрології. – 2011. – Т. 19, Вип. 4 (69). – С. 69-73.
7. Берлянд А.С. Химико-фармацевтический анализ биологически активного вещества альбикар / А.С. Берлянд, О.В. Лебедев, А.А. Прокопов // Химико-фармацевтический журнал. – 2013. – Т. 47, № 3. – С 52-54.
8. Mahbub A. Biopharmaceutical studies of spirobishexahydropyrimidine / A. Mahbub, H. Fazal, L. Khalid // Indian Journal of Experimental Biology. – 1992. – V. 30. – P. 1181-1183.

9. Старикович Л.С. Дослідження впливу спірокарбону на фізико-хімічні й біохімічні характеристики еритроцитів щурів у нормі та за алкогольної інтоксикації / Л.С. Старикович, К.П. Дудок, Н.О. Сибірна, О.Н. Речицький, В.А. Єресько, І.Й. Влох, Н.М. Гринчишин // Медична хімія. – 2009. – Т. 11, № 1. – С. 58-62.

10. Дудок К.П. Вплив спірокарбону та похідних піролопіримідиндіонів на фізико-хімічні характеристики лігандних форм гемоглобіну *in vitro* / К.П. Дудок, А.М. Федорович, Т.Г. Дудок, О.Н. Речицький, В.А. Єресько, А.В. Шкаволяк, Н.О. Сибірна // Біологічні студії / *Studia Biologica*. – 2009. – Т. 3, № 2. – С. 23-34.

11. Старикович Л.С. Дослідження впливу спірокарбону та похідних піролопіримідиндіонів на лейкозні клітини / Л.С. Старикович, М.О. Старикович, О.Н. Речицький, В.А. Єресько, Т.Ю. Косяк, Н.О. Сибірна // Біологічні Студії / *Studia Biologica*. – 2009. – Т. 3, № 2. – С. 93-98.

12. Дудок К. Роль похідних піролопіримідиндіонів у регуляції фізико-хімічних характеристик гемоглобіну й активності окремих ферментів антиоксидантного захисту крові людей *in vitro* / К. Дудок, Л. Старикович, О. Речицький, А. Шкаволяк, Н. Сибірна // Вісник Львівського університету. Серія біологічна. – 2012. – Вип. 60. – С. 126-136.

13. Мусатов А.Г. Факторы оптимизации формирования продуктивности растений и качества зерна ярового ячменя и овса / А.Г. Мусатов, А.А. Семьяшкина, Р.Ф. Дашевский // Хранение и переработка зерна. – 2007. – № 7. – С. 38-41.

14. Злобин А.И. Морфофизиологические и биохимические изменения у растений ячменя при обработке регуляторами роста: автореф. Дис. На получение науч. Степени канд. Биол. Наук: спец. 03.00.23 „Биотехнология“ / А.И. Злобин. – Москва, 1994. – 18 с.

15. Гуревич А.С. Применение стимуляторов корнеобразования для укоренения черенков декоративных древесных и кустарниковых пород / А.С. Гуревич, В.А. Титов, Э.В. Бабаева [и др.] // «Интродукция, акклиматизация и культивация растений»: Сб. науч. Тр. Калининград: Калинингр. Ун-та. – 1998. – С. 30-50.

16. Хрусталева Л.И. Экзогенные регуляторы роста и их влияние на геном растения: автореф. Дис. На получение науч. Степени докт. Биол. Наук: спец. 03.00.23 „Биотехнология“ / Л.И. Хрусталева. – Москва, 1994. – 41 с.

17. Козичар М.В. Приемы повышения шерстяной продуктивности овец асканийской тонкорунной породы: автореф. Дис. На получение науч. Степени канд. С.-х. наук: спец. 06.02.04 „Технологія виробництва продуктів тваринництва“ / М.В. Козичар. – Херсон, 1998. – 16 с.

18. Каримова Ф.С. Производные мочевины как объекты исследований связи «структура-биологическая активность-токсичность». Структурный анализ и комплексный прогноз потенциальных гербицидно-активных соединений / Ф.С. Каримова, А.В. Кирлан, В.Т. Гильмханова, С.А. Кирлан, А.А. Тюрин, А.М. Колбин, Л.А. Тюрина // Башкирский химический журнал. – 2002. – Т 9, №1. – С. 33-38.

19. Быков Г.В. История органической химии / Георгий Владимирович Быков. – МОСКВА: Химия, 1976. – 360 с.

20. Нейланд О.Я. Органическая химия: Учебник для химических специальностей вузов / Ояр Янович Нейланд. – Москва: Высшая школа, 1990. – 751 с.

21. Зотов А.Т. Мочевина / А.Т. Зотов. – Москва: Госхимиздат, 1963. – 175 с.

22. Муйдинов Р.Ю. Сравнительный анализ кристаллических структур карбамида и тиокарбамида / Р.Ю. Муйдинов, П. М. Зоркий // Структурная химия. – 1999. – Т. 40, № 6. – С. 1149-1159.

23. Paul R.C. Structure of donor-acceptor complexes-IV Infra-red spectral study of Lewis acid complexes with urea / R.C. Paul, S.L. Chadha // Spectrochimica Acta. – 1967. – Vol. 23A. – P. 1243-1248.

24. Канунникова О.М. Исследование структурно-зависимых свойств водных растворов мочевины / О.М. Канунникова, А.Н. Маратканова, А.А. Шаков, М.В. Марьин, С.М. Решетников // Химическая физика и мезоскопия. – 2010. – Т. 12, № 3. – С. 360-367.

25. Баличева Т.Г. Электронные и колебательные спектры неорганических и координационных соединений : [практическое руководство] / Т.Г. Баличева, О.А. Лобанева. – Ленинград: Ленингр. Ун-та, 1983. – 117 с.

26. Сулайманкулов К.С. Атлас диаграмм растворимости тройных водно-солевых карбамидных систем / К.С. Сулайманкулов, К. Абыкеев, В. Мурзубраимов, К. Ногоев. – Фрунзе: Илим, 1980. – 150 с.

27. Савинкина Е.В. Взаимодействие иодидов некоторых переходных элементов с иодом в водной среде при 0 °С / Е.В. Савинкина, Н.С. Рукк, Л.Ю. Аликберова, Б.Д. Степин, И.А. Терентьева // Журн. Неорган. Химии. – 1989. – Т. 34, № 4. – С. 1048-1051.

28. Савинкина Е.В. Уточнение состава и областей кристаллизации полииодидов в четверных системах $MI_2-Ur-I_2-H_2O$ / Е.В. Савинкина, М.Н. Давыдова // Вестник МИТХТ. – 2006. – Т. 1. – С. 66-70.

29. Рукк Н.С. О взаимодействии иодидов некоторых переходных металлов с карбамидом и иодом в водной среде при 0 °С / Н.С. Рукк // Вестник МИТХТ. – 2007. – Т. 2, № 4. – С. 90-91.

30. Савинкина Е.В. Строение и спектры КР полийодидов амидных комплексов переходных элементов / Е.В. Савинкина, Б.Н. Маврин, Д.В. Альбов, В.В. Кравченко, М.Г. Зайцева // Координационная химия. – 2009. – Т. 35, № 2. – С. 98-102.

31. Sisle H.H. Inorganic adduct molecules of oxo-compounds / H.H. Sisle // J. Chem. Educ. – 1964. – V. 41, № 8. – P. 593.

32. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений / Кацуо Накамото. – Москва: Мир, 1966. – 217 с.

33. Penland R.B. Infrared Absolution Spectra of Inorganic Coordination Complexes. X. Studies of Some Metal–Urea Complexes / R.B. Penland, S. Mizushima, C. Curran, J.V. Quagliano // J. Am. Chem. Soc. – 1957. – V. 79, № 7. – P. 1575-1578.

34. Lebioda L. Hexakis Urmagnesium Bromide–Urea (1/4) / Lukasz Lebioda, Katarzyna Stadnicka, Jan Sliwinski // Acta Cryst. – 1979. – B. 35. – P. 157-158.

35. Todorov T. Hexakis(urea-O)magnesium Dichlorate / Todor Todorov, Rosica Petrova, Krasimir Kossev, Josef Macíček, Olyana Angelova // *Acta Cryst.* – 1998. – V. 54. – P. 927-929.
36. Todorov T. Magnesium Sulfate Tetraurea Monohydrate / Todor Todorov, Rosica Petrova, Krasimir Kossev, Josef Macíček, Olyana Angelova // *Acta Cryst.* – 1998. – C. 54. – P. 456-458.
37. Lebioda L. Structure of DiaquatetrakisUrmagnesium Bromide / Lukasz Lebioda, Krzysztof Lewinski // *Acta Cryst.* – 1980. – B. 36. – P. 693-695.
38. Frolova E.A. Crystal Structure of Magnesium(II) Diaquatetracarbamidenitrate / E.A. Frolova, K.K. Palkina, A.N. Kochetov, V.P. Danilov // *Inorganic Chemistry.* – 2012. – V. 57, № 3. – P. 416-419.
39. De Villiers P.R. Crystal structure of a calcium sulfate–urea complex / P.R. De Villiers, J. C. A. Boeyens // *J. Cryst. Mol. Struct.* – 1975. – № 5. – P. 215-226.
40. Taeb A. Strontiumazid–Harnstoff, $\text{Sr}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{OC}(\text{NH}_2)_2$ Darstellung und Kristallstruktur / Abbas Taeb, Harald Krischner, Christoph Kratky // *Monatshefte für Chemie.* – 1987. – № 118. – P. 727-731.
41. Lloyd D.J. Gallium. Part VII. Gallium Perchlorate Hydrates and a Gallium Perchlorate – Urea Complex / D.J. Lloyd, W. Pugh // *Journal of the Chemical Society (Resumed).* – 1943. – P. 76-77.
42. Mooy J.H. Electron spin resonance investigation of the structural phase transitions in $\text{AlUrea}_6(\text{Cl}_4)_3$ and $\text{GaUrea}_6(\text{ClO}_4)_3$ / J.H. Mooy // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1977. – V. 38. – P. 103-113.
43. Lupin M.S. Thermal decomposition of aluminum, iron and manganese complexes of urea / M.S. Lupin, G.E. Peters // *Thermochimica Acta.* – 1984. – V. 73. – P. 79-84.
44. Brigatti M.F. Adsorption of $[\text{AlUr}_6]^{3+}$ and $[\text{CrUr}_6]^{3+}$ complexes in the vermiculite interlayer / M.F. Brigatti, A. Laurora, D. Malferrari, L. Medici, L. Poppi // *Applied Clay Science.* – 2005. – V. 30 – P. 21-32.

45. Sardar K. A simple single-source precursor route to the nanostructures of AlN, GaN and InN / Kripasindhu Sardar, Meenakshi Dan, Birgit Schwenzera, C. N. R. Rao // *J. Materials Chemistry*. – 2005. – V. 15. – P. 2175-2177.
46. Wirth A. Polysulfonylamines. CXIV. Trans-Dimethyltetrakis(urea-O)tin(IV) bis[di(methanesulfonyl)amidate] acetonitrile monosolvate / Andreas Wirth, Oliver Moers, Peter Jones, Armand Blaschette // *Acta Cryst.* – 1999. – C. 57. – P. 2033-2035.
47. Qiu Y. Metal–Urea Complex–A Precursor to Metal Nitrides / Yu Qiu, Lian Gao // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2004. – V. 87, № 3. – P. 352-357.
48. Еркасов Р.Ш. Растворимость в системе $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\text{--CO}(\text{NH}_2)_2\text{--HNO}_3\text{--H}_2\text{O}$ при 25 °С / Р.Ш. Еркасов, Г.Г. Абдуллина, Р.Г. Рыскалиева // *Вестник ПГУ. Серия Химико–биологическая*. – 2008. – № 1. – С. 76-85.
49. Абдуллина Г.Г. Растворимость в системе $\text{CoBr}_2\text{--CO}(\text{NH}_2)_2\text{--HBr--H}_2\text{O}$ при 25 °С / Г.Г. Абдуллина, Р.Ш. Еркасов, Р.Г. Рыскалиева, Р.С. Оразбаева // *Вестник ПГУ. Серия Химико-биологическая*. – 2008. – № 1. – С. 18-27.
50. Абдуллина Г.Г. Взаимодействие в системе $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2\text{--CO}(\text{NH}_2)_2\text{--HClO}_4\text{--H}_2\text{O}$ при 25 °С / Г.Г. Абдуллина, Р.Ш. Еркасов, Р.Г. Рыскалиева, Б.З. Кокжалова // *Вестник КарГУ. Серия Химия*. – 2008. – Т. 50, № 2. – С. 28-34.
51. Абдуллина Г.Г. Взаимодействие в системе $\text{NiBr}_2\text{--CO}(\text{NH}_2)_2\text{--HBr--H}_2\text{O}$ при 25 °С / Г.Г. Абдуллина, Р.Ш. Еркасов, Р.Г. Рыскалиева, Р.С. Оразбаева // *Вестник КазНУ. Серия Химическая*. – 2008. – Т. 49, № 1. – С. 216-220.
52. Абдуллина Г.Г. Взаимодействие в системе $\text{NiI}_2\text{--CO}(\text{NH}_2)_2\text{--HI--H}_2\text{O}$ при 25 °С / Г.Г. Абдуллина, Р.Ш. Еркасов, Р.Г. Рыскалиева, М.И. Байкенов // *Вестник КарГУ. Серия Химия*. – 2008. – Т. 51, № 3. – С. 57-63.
53. Zhao S. Preparation of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanopowders by direct thermal decomposition of Fe–urea complex: reaction mechanism and magnetic properties / S. Zhao, H.Y. Wu, L. Song, O. Tegus, S. Asuha // *Mater Sci.* – 2009. – V. 44. – P. 926-930.
54. Asuha S. One step synthesis of maghemite nanoparticles by direct thermal decomposition of Fe–urea complex and their properties / S. Asuha, S. Zhao, H.Y. Wu, L. Song, O. Tegus // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – V. 472. – P. 23-25.

55. Asuha S. Direct synthesis of Fe_3O_4 nanopowder by thermal decomposition of Fe–urea complex and its properties / S. Asuha, B. Suyala, X. Siqintana, S. Zhao // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2011. – V. 509. – P. 2870-2873.
56. Baker J. The Magnetic Behaviour of Titanium and Vanadium Hexaurea Salts at Low Temperatures / J. Baker, B.N. Figgis // *Aust. J. Chem.* – 1980. – V. 33. – P. 2377-2385.
57. Savinkina E.V. Iodine networks in polyiodides of M(III) urea complexes: Crystal structures of $[\text{V}(\text{Ur})_6][\text{I}_3]_3$ and $[\text{Dy}(\text{Ur})_8][\text{I}_5][\text{I}_3]_2[\text{I}_2]$ / E.V. Savinkina, D.V. Golubev, M.S. Grigoriev, D.V. Albov // *Polyhedron*. – 2013. – V. 54. – P. 140–146.
58. Prior T.J. Pseudosymmetry in $\text{CrUr}_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 3\text{NO}_3$ / T.J. Prior, R.L. Kift // *Chem. Crystallogr.* – 2011. – V. 41. – P. 1616-1623.
59. Porter G.B. Emission Spectra of the Chromium(III) Hexa Urea Complex / G.B. Porter, H.L. Schläfer // *Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge*. – 1963. – B. 37. – S. 109-114.
60. Figgis B.N. Department of Physical and Crystal Structure of HexakisUrchromium(III) Hexacyanochromate(III) Bis(dimethylsulfoxide) Bis(ethanol) / B.N. Figgis, E.S. Kucharski, J.M. Patrick, A.H. White // *Aust. J. Chem.* – 1984. – V. 37. – P. 265-271.
61. Ibrahim O.B. Chemical Studies on the Uses of Urea Complexes to Synthesize Compounds Having Electrical and Biological Applications / O.B. Ibrahim, M.S. Refat, Mahmoud Salman, M.M. Al-Majthoub // *International Journal of Material Science*. – 2012. – V. 2, № 3. – P. 67-82.
62. Реми Г. Курс неорганической химии, Т. 2 / Г. Реми. – Москва: Мир, 1966. – 836 с.
63. Li J. Urea Coordinated Titanium Trichloride $\text{Ti}^{\text{III}}[\text{OC}(\text{NH}_2)_2]_6\text{Cl}_3$: A Single Molecular Precursor Yielding Highly Visible Light Responsive TiO_2 Nanocrystallites / Ji-Guang Li, Xiaojing Yang, Takamasa Ishigaki // *J. Phys. Chem. B*. – 2006. – V. 110, № 30. – P. 14611-14618.

64. Figgis B.N. Crystal Structure of Hexaurea Salts of Trivalent Metals. I. $\text{TiUr}_6(\text{ClO}_4)_3$ at Room Temperature / B.N. Figgis, L.G. B. Wadley // *Acta Cryst.* – 1972. – B. 28. – P. 187-192.
65. Davis P.H. The Crystal and Molecular Structure of HexakisUrtitanium(III) Iodide / P.H. Davis, J.S. Wood // *Inorganic Chemistry.* – 1970. – V. 9, № 5. – P. 1111-1116.
66. Drakopoulou L. Synthesis, X-Ray Structure, and Characterization of a Complex Containing the HexakisUrcobalt(II) Cation and Lattice Urea Molecules / Labrini Drakopoulou, Constantina Papatriantafyllopoulou, Aris Terzis, Spyros P. Perlepes, Evy Manessi-Zoupa, Giannis S. Papaefstathiou // *Bioinorganic Chemistry and Applications.* – 2007. – V. 2007. – P. 1-7.
67. Askalani P. Some substituted urea and thiourea complexes of Co(II), Mn(II), and Cr(III) / P. Askalani, R.A. Bailey // *Canadian Journal of chemistry.* – 1969. – V. 47. – P. 2275-2282.
68. Gentile P.S. The Preparation of the Bidentate Urea Complex $[\text{CoUr}_4](\text{NO}_3)_2$ / P.S. Gentile, P. Carfagno, S. Haddad, L. Campisi // *Inorganica Chimica Acta.* – 1957. – V. 6, № 2. – P. 296-298.
69. Carp O. Thermal behavior of the coordination compound $[\text{CoUr}_6](\text{NO}_3)_2$ / O. Carp, L. Patron, A. Reller // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.* – 2003. – V. 73. – P. 867-876.
70. Борина А.Ф. Связь формы изотермы растворимости в системе $\text{NiCl}_2\text{--CO}(\text{NH}_2)_2\text{--H}_2\text{O}$ со структурными особенностями насыщенных растворов / А.Ф. Борина, В.Т. Орлова, С.А. Нопова // *Неорганическая химии.* – 1991. – Т. 26, № 10. – С. 2617-2622.
71. Шевчук Т.С. Изучение комплексообразования в системе $\text{NiCl}_2\text{--CO}(\text{NH}_2)_2\text{--H}_2\text{O}$ методом электронной спектроскопии путем разложения спектральных контуров на аддитивные составляющие / Т.С. Шевчук, А.Ф. Борина, В.В. Волков // *Неорганическая химии.* – 1992. – Т. 37, № 6. – С. 1355-1361.
72. Сулейманов Х. Клатратно-координационное строение соединений карбамида при большом процентном содержании карбамида.

Рентгеноструктурное и нейтронографическое исследование кристаллической структуры декакарбамида бромиды кобальта(II) / Х. Сулейманов, А.С. Анцышкина, В.Я. Дударев, Л.В. Фыкин, М.Л. Порай–Кошиц // Координационная химия. – 1984. – Т. 10, № 9. – С. 1271-1278.

73. Сулейманов Х. Клатратно-координационное строение кристаллов декакарбамида иодида никеля / Х. Сулейманов, М.Л. Порай–Кошиц, А.С. Анцышкина, К. Сулайманкулов // Неорганическая химии. – 1971. – Т. 16, № 12. – С. 3394-3396.

74. Просанов И.Ю. Влияние мочевины на формирование надмолекулярной структуры поливинилового спирта / И.Ю. Просанов, А.А. Матвиенко, Б.Б. Бохонов // Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53, № 6. – С. 1234-1238.

75. Lebioda L. On the Geometry of Urea–Cation Bonding in Crystalline Urea Adducts / Lukasz Lebioda // Acta Crystallogr. – 1980. – Sect. B, № 36. – P. 271-275.

76. Абдылдаева К.Ш. Высокотемпературная теплоемкость и термодинамические функции кристаллического аддукта $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ / К.Ш. Абдылдаева, Г.А. Березовский // Физическая химии. – 1996. – V. 70, № 5. – С. 953-956.

77. Carlin R.L. Structural and magnetic properties of $\text{CoU}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: A two-dimensional Ising system with hidden canting / R.L. Carlin, K.O. Joungh, A. Van der Bilt, H. den Adel, C.J. O'Connor, E. Sinn // J. Chem. Phys. – 1981. – № 1. – P. 431-439.

78. Birchall T. Mössbauer and infrared spectra of octahedral complexes of Iron(II) halides with amides and related ligands / T. Birchall, M.F. Morris // Can. J. Chem. – 1972. – V. 50, № 2. – P. 201-210.

79. Russo U. Mössbauer characterization of some new high–spin iron complexes with urea and thiourea derivatives / U. Russo, S. Calogero, N. Burriesci, M. Petrera // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1979. – V. 41, № 1. – P. 25-30.

80. Сулейманов Х.Т. Псевдоклатратнокоординационное строение октакарбамида роданида никеля / Х.Т. Сулейманов, Т.Т. Омаров // Вестн. АН КазССР. – 1988. – № 4. – С. 44-50.

81. Krawczuk A. Hydrogen bonding in diaquatetrakis(urea- κ O)M^{II} dinitrates, with M = Ni and Co / Anna Krawczuk, Katarzyna Stadnicka // *Acta Crystallographica*. – 2007. – Sec. C, № 63. – P. 448-450.
82. Фурманова Н.Г. Кристаллическая структура хлорида кадмия с карбамидом $\text{CdCl}_2 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ / Н.Г.Фурманова, Д.К. Сулайманкулова, В.Ф. Реснянский и др. // *Кристаллография*. – 1996. – Т. 41, № 24. – С. 669-672.
83. Cvalca L. Complessi del cadmio con le amidi alifatiche / L. Cvalca, M. Nardelli, L. Yoghi // *Ricerca Scient.* – 1957. – V. 27. – С. 2144-2149.
84. Фурманова Н.Г. Кристаллическая структура йодида кадмия с карбамидом $\text{CdI}_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ / Н.Г.Фурманова, Д.К. Сулайманкулова, В.Ф. Реснянский и др. // *Кристаллография*. – 1997. – Т. 42, № 3. – С. 467-470.
85. Савинкина Е.В. Взаимодействие йодида железа с карбамидом и иодом в водной среде при 0 °С / Е.В. Савинкина, Л.Ю. Аликберова, Б.Д. Степин // *Неорганическая химии*. – 1988. – Т. 33, № 10. – С. 2665-2668.
86. Srivastava P.C. Studies on the structure and thermal character of the Mn–Urea complex / P.C. Srivastava, B.N. Singh, C. Aravindakshan // *Thermochimica Acta*. – 1983. – V. 71. – P. 227-236.
87. Keuleers R. Comparative study of the metal–ligand bond strength in Mn^{II}/X/U complexes (X = Cl, Br, I; U = urea) / R. Keuleers, G.S. Papaefstathiou, C.P. Raptopoulou, S.P. Perlepes, H.O. Desseyn // *Journal of Molecular Structure*. – 2000. – V. 525. – P. 173-183.
88. Фурманова Н.Г. Кристаллическая структура комплекса йодида цинка с карбамидом $\text{ZnI}_2 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ / Н.Г. Фурманова, В.Ф. Реснявский, Д.К. Сулайманкулова, Ш.Ж. Жоробекова, К.С. Сулайманкулов // *Кристаллография*. – 2001. – Т. 46, № 1. – С. 58-62.
89. Furmanova N.G. Crystal structure of the zinc chloride complex with carbamide, $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ / N.G. Furmanova, V.F. Resnyanski, K.S. Sulaimankulov, D. K. Sulaimankulova, Sh. Zh. Zhorobekova // *Crystallography Reports*. – 1998. – V. 43, № 2. – P. 234-236.

90. Yar O. Bis(145haract-O)bis(urea-O)zinc(II), $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{NCONH}_2)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ / O. Yar, L. Lessinger // *Acta Cryst. Sec. C* – 1995. – V. 51, № 11. – P. 2282-2285.
91. Ridwan A. Extensive structural investigations of $\text{M}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (M = Mg, Mn, Zn, Co and Cd) in view of two-dimensional magnetic interactions / A. Ridwan // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1992. – V. 31. – P. 3559-3563.
92. Györyová K. Thermal stability of zinc formate complex compounds containing urea, thiourea and caffeine / K. Györyová, V. Balek, V. Zeleňák // *Thermochimica Acta.* – 1994. – V. 234. – P. 221-232.
93. Smeets S. Hexakis(urea-κO)zinc(II) dinitrate at 110 and 250 K: uniaxial negative thermal expansion / Stef Smeets, Martin Lutz // *Acta Cryst. Sec. C.* – 2011. – V. 67. – P. 50-55.
94. Prior T.J. Synthesis and Crystal Structures of Two Metal Urea Nitrates / T.J. Prior, R.L. Kift // *J. Chem. Crystallogr.* – 2009. – V. 39. – P. 558-563.
95. Naumov D.Y. A urea complex of copper(II) hypophosphite at 293, 100 and 15 K / D.Y. Naumov, D.S. Yufit, E.V. Boldyreva, A.K. Howard // *Acta Cryst. Sec. C.* – 2001. – V. 57. – P. 790-792.
96. Srivastava P.C. Thermal decomposition and kinetic studies on a binuclear Copper(II)–Urea complex / P.C. Srivastava, B.N. Singh, S.K. Ghosh, N.C. Ganguly // *Journal of Thermal Analysis.* – 1986. – V. 31. – P. 1153-1160.
97. Yawney B.W. The Crystal and Molecular Structure of Copper(II) Formate Monourea / B.W. Yawney, R.J. Doedens // *Inorganic Chemistry.* – 1970. – V. 9, № 7. – P. 1626-1632.
98. Stojceva Radovanovic B.C. Thermal 145haracte of Cu(II)–Urea complex / B.C. Stojceva Radovanovic, P.I. Premovic // *Journal of Thermal Analysis.* – 1992. – V. 38. – P. 715-719.
99. Sagatys D.S. The preparation and crystal structure of a polymeric (1:1) Silver nitrate–Urea complex, $[(\text{AgNO}_3)_2(\text{CH}_4\text{N}_2\text{O})_2]_n$ / D.S. Sagatys, R.C. Bott, G. Smith // *Polyhedron.* – 1992. V. 11, № 1. – P. 49-52.

100. Sadeek A.S. Synthesis, infrared spectra and thermal investigation of gold(III) and zinc(II) urea complexes. A new procedure for the synthesis of basic zinc carbonate / S.A. Sadeek, R.S. Moamen // *Journal of Coordination Chemistry*. –2005. – V. 58, № 18. – P. 1727-1734.

101. Lewinski K. Structure of Urmercury(II) Chloride and the Effects of Strain on Ligand Properties of Urea / K. Lewinski, J. Sliwinski, L. Lebioda // *Inorganic Chemistry*. – 1983. – V. 22, № 16. – P. 2339-2342.

102. Кусков В.И. Кристаллическая структура бикарбамида ацетата лантана $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ / В.И. Кусков, Е.И. Треушников, Л.В. Соболева, В.В. Илюхин, Н.В. Белов // *Доклады Академии наук СССР*. – 1978. – Т. 239, № 3. – С. 594-597.

103. Mioduski T. IUPAC–NIST Solubility Data Series. 94. Rare Earth Metal Iodides and Bromides in Water and Aqueous Systems. Part 1. Iodides / T. Mioduski, C. Gumiński, D. Zeng // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. – 2012. – V. 41, № 1. – P. 1-63.

104. Голубев Д.В. Структурные особенности кристаллических комплексов иодидов некоторых редкоземельных элементов с карбамидом и ацетамидом / Д.В. Голубев, Д.В. Альбов, В.В. Кравченко, Л.Ю. Аликберова, Н.С. Рукк // *Координационная химия*. – 2010. – Т. 36, № 11. – С. 831-838.

105. Аликберова Л.Ю. Синтез и строение комплексных соединений йодидов гадолиния и эрбия с карбамидом / Л.Ю. Аликберова, Д.В. Альбов, Д.В. Голубев, В.В. Кравченко, Н.С. Рукк // *Координационная химия*. – 2008. – Т. 34, № 7. – С. 549-552.

106. Аликберова Л.Ю. Синтез и свойства комплексных соединений иодидов лантаноидов с карбамидом и йодом / Л.Ю. Аликберова, Н.Н. Мишин, А.И. Мытарева, Н.С. Рукк // *Вестник МИТХТ. Серия «Химия и технология неорганических веществ»*. – 2008. – Т. 3, № 3. – С. 60-63.

107. Фурманова Н.Г. Кристаллическая структура комплекса нитрата тулия с карбамидом / Н.Г. Фурманова, Д.Н. Сулайманкулова, Н.Б. Худайбергенова, В.Ф. Реснянский, К.С. Сулайманкулов // *Кристаллография*. – 1995. – Т. 40, № 6. – С. 999-1003.

108. Alikberova L.Yu. Carbamide-containing complexes of lanthanides: competition of hydrogen bonding and polyiodide ion formation / L.Yu. Alikberova, K.A. Lyssenko, N.S. Rukka, A.I. Mytareva // J. Mendeleev Commun. – 2011. – V. 21. – P. 204-205.

109. Романенко Г.В. Кристаллическая структура гидрата трикарбамида ацетата празеодима $[\text{Pr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot 2\text{OC}(\text{NH}_2)_2] \cdot \text{OC}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ / Г.В. Романенко, Н.В. Подберезская, В.В. Бакакин // Доклады Академии наук СССР. – 1979. – Т. 248. – С. 1337-1341.

110. Кириллова Н.И. Кристаллическая структура $[\text{Nd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot 2\text{OC}(\text{NH}_2)_2] \cdot \text{OC}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ / Н.И. Кириллова, А.И. Гусев, Н.Г. Фурманова, Л.В. Соболева, Д.Е. Егорбеков // Кристаллография. – 1983. – Т. 28, № 5. – С. 886-888.

111. Рукк Н.С. Образование полииодоидат-ионов в системах, содержащих иодиды лантана и иттрия / Н.С. Рукк, Е.В. Савинкина, В.В. Кравченко, Л.Ю. Аликберова // Координационная химия. – 1997. – Т. 23, № 3. – С. 226-228.

112. Аликберова Л.Ю. О продуктах взаимодействия иодидов некоторых лантаноидов с мочевиной и иодом в водных растворах / Л.Ю. Аликберова, М.Г. Зайцева, Л.Ф. Ястребова, Б.Д. Степин // Неорганическая химии. – 1975. – Т. 20, № 1. – С. 264-266.

113. Чернова О.П. Взаимодействие иодида гадолиния с мочевиной и иодом в водном растворе при 0 °С / О.П. Чернова, Л.Ю. Аликберова, Л.Ф. Ястребова, Б.Д. Степин // Неорганическая химии. – 1975. – Т. 20, № 9. – С. 2579-2580.

114. Аликберова Л.Ю. Взаимодействие иодидов некоторых лантаноидов с карбамидом и иодом в водном растворе / Л.Ю. Аликберова, Л.Ф. Ястребова, Б.Д. Степин // Неорганическая химии. – 1977. – Т. 22, № 7. – С. 1989-1993.

115. Аликберова Л.Ю. Взаимодействие карбамидных комплексов тяжелых лантаноидов с иодом при 0 °С / Л.Ю. Аликберова, Н.С. Рукк, Р.Г. Несмачных, Б.Д. Степин // Неорганическая химии. – 1986. – Т. 31, № 3. – С. 797-800.

116. Аликберова Л.Ю. Изучение системы $[\text{Yb}(\text{Ur})_5]\text{I}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ методом определения удельной электропроводности / Л.Ю. Аликберова, Н.С. Рукк, Б.Д.

Степин, М.А. Щербакова // Неорганическая химии. – 1986. – Т. 31, № 11. – С. 2993-2995.

117. Аликберова Л.Ю. О комплексных соединениях бромида самария с карбамидом / Л.Ю. Аликберова, Д.В. Альбов, А.С. Бушмелева, Г.А. Федорова, В.В. Кравченко, Н.С. Рукк // Вестник МИТХТ. Серия «Химия и технология неорганических веществ». – 2012. – Т. 7, № 1. – С. 19-23.

118. Dalley N.K. A Neutron Diffraction Study of Monoaquatetraauroxouranium(VI) Nitrate / N.K. Dalley, M.H. Mueller, S.H. Simonsen // Inorganic Chemistry. – 1972. – V. 11, № 8. – P. 1840-1845.

119. Zalkin A. Structure of PentakisUrdioxouranium(VI) Nitrate, $[\text{UO}_2(\text{OC}(\text{NH}_2)_2)_5](\text{NO}_3)_2$ / A. Zalkin, H. Ruben, D.H. Templeton // Inorganic Chemistry. – 1979. – V. 18, № 2. – P. 519-521.

120. Spitsyn V.I. Synthesis, structure, and thermolysis of compounds of uranyl acetate with some amides / V.I. Spitsyn, V.V. Kolesnik, V.É. Mistryukov, I.A. Yuranov, Yu.N. Mikhailov, K.M. Dunaeva // Translated from Izvestiya Akademii Nauk SSSR. Seriya Khimicheskaya. – 1981. – № 4. – P. 812-818.

121. Alcock N.W. Actinide Structural Studies. 19.* Structure of *af*-Dinitrato-*bd*-dioxo-*ce-bis*Ururanium(VI) / N.W. Alcock, T.J. Kemp, J. Leciejewicz, Z. Trzaska-Durski // Acta Cryst. Sec. C. – 1990. – V. 46. – P. 981-983.

122. Gentile P.S. Uranyl nitrate–Urea complexes / P.S. Gentile, L.S. Campisi // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1965. – V. 27. – P. 2291-2300.

123. Habash J. Structure of Aquabis(sulfato)tetrakisUrthorium(IV) Dihydrate / J. Habash, R.L. Beddoes // Acta Cryst. Sec. C. – 1991. – V. 47. – P. 1595-1597.

124. Budantseva N.A. Pentakis(carbamide)dioxoneptunium(V) Nitrate $[\text{NpO}_2\{\text{OC}(\text{NH}_2)_2\}_5](\text{NO}_3)$: Synthesis, Crystal Structure, and Some Properties / N.A. Budantseva, G.B. Andreev, N.N. Krot, M.Yu. Antipin // Russian Journal of Coordination Chemistry. – 2003. – V. 29, № 3. – P. 222-225.

125. Grigor'ev M.S. Synthesis and Structure of Complexes of Np(V) Perchlorate and Np(V) Chloride with Urea / M.S. Grigor'ev, M.Yu. Antipin, N.N. Krot, A.Yu. Garnov // Radiochemistry. – 2002. – V. 44, № 5. – P. 458-462.

126. Пирсон Р.Дж. Жесткие и мягкие кислоты и основания / Р.Дж. Пирсон // Успехи химии. – 1971. – Т. XL, № 7. – С. 1259-1282.

127. Perez–Folch J. Polar structure of N,N'-dimethylurea crystals / J. Perez–Folch, J.A. Subirana, J. Aymami // Journal of Chemical Crystallography. – 1997. – V. 27, № 6. – С. 367-369.

128. Luo S.J. Mechanism of Linear and Nonlinear Optical Properties of the Urea Crystal Family / S.J. Luo, J.T. Yang, W.F. Du, A. Laref // J. Phys. Chem. – 2011. – V. 115. – P. 5192-5200.

129. Boudalis A.K. Hydrogen–Bonded Networks Featuring Yttrium(III) Complexes of N,N'-Dimethylurea (DMU): Preparation and Characterization of $[Y(DMU)_6][YCl_6]$ and $[Y(NO_3)_3(DMU)_3]$ / A.K. Boudalis, V. Nastopoulos, C.P. Raptopoulou, A. Terzisa, S.P. Perlepes // Journal of Chemical Sciences. – 2005. – V. 60b. – P. 363-372.

130. Delaunay J. Dibromotris(N,N'-dimethylurea)manganese(II), a Pentacoordinated High–Spin Manganese Complex with Monodentate Ligands: Structure and Spectral Properties / J. Delaunay, R.P. Hugel // Inorg.Chem. – 1986. – V. 25. – P. 3957-3961.

131. Keuleers R. Tris(N,N'-dimethylurea)*bis*(nitrate-O,O')manganese(II), the first example of a seven–coordinate manganese(II) complex with a monodentate organic ligand / R. Keuleers, G.S. Papaefstathiou, C.P. Raptopoulou, V. Tangoulis, H.O. Desseyn, S.P. Perlepes // Inorganic Chemistry Communications. – 1999. – V. 2. – P. 472-475.

132. Keuleers R. Hydrogen–bonded networks based on manganese(II), nickel(II), copper(II) and zinc(II) complexes of N,N'-dimethylurea / R. Keuleers, H.O. Desseyn // Transition Metal Chemistry. – 2003. – V. 28. – P. 548-557.

133. Papaefstathiou G.S. The Hexakis(N,N'-dimethylurea)cobalt(II) Cation: A Flexible Building Block for the Construction of Hydrogen Bonded Networks / G.S. Papaefstathiou, R. Keuleers, C.J. Milios, C.P. Raptopoulou, A. Terzis, H.O. Desseyn, S.P. Perlepes // Z. Naturforsch. – 2003. – V. 58b. – P. 74-84.

134. Bailey R.A. Nickel(II) complexes with substituted ureas / R.A. Bailey, I.R. Feins, T.R. Peterson // *Canadian Journal of chemistry*. – 1969. – V. 47, № 2. – P. 171-176.

135. Savinkina E.V. Zinc Iodide Complexes of Propanamide, Benzamide, Dimethylurea, and Thioacetamide: Syntheses and Structures / E.V. Savinkina, E.A. Buravlev, I.A. Zamilatskov, D.V. Albov, V.V. Kravchenko, M.G. Zaitseva, B.N. Mavrin // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2009. – V. 635. – P. 1458-1462.

136. Zamilatskov I.A. Tris(1,3-dimethylurea)diodidocadmium(II) / I.A. Zamilatskov, D.V. Albov, M.G. Zaitseva, V.V. Kravchenko, E.V. Savinkina // *Acta Cryst. Sec. E*. – 2007. – V. 63. – P. 1335-1336.

137. Galeazzi G. Mössbauer study of some Iron(III) Complexes with Urea Type Ligands and the Crystal Structure of Hexakisdimethylureairon(III) Perchlorate / G. Galeazzi, U. Russo, G. Valle, S. Calogero // *Transition Met. Chem.* – 1981. – V. 6. – P. 325-328.

138. Diamantopoulou E. Hydrogen bonded networks based on lanthanide(III) complexes of N,N'-dimethylurea (DMU): preparation, characterization, and crystal structures of $[\text{Nd}(\text{DMU})_6][\text{NdCl}_6]$ and $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_3(\text{DMU})_3]$ / E. Diamantopoulou, G.S. Papaefstathiou, A. Terzis, C.P. Raptopoulou, H.O. Desseyn, S.P. Perlepes // *Polyhedron*. – 2003. – V. 22. – P. 825-835.

139. Mattos M.C. Structure Cristalline du Perchlorate d'Aqua Hexakis(dimethyl-1,3-uree) Erbium(III) $\{\text{Er}[\text{CO}(\text{NHCH}_3)_2]_6\text{H}_2\text{O}\}(\text{ClO}_4)_3$ / M.C. Mattos, E. Surcouf, J.-P. Mornon // *Acta Cryst. Sec. B*. – 1977. – V. 33. – P. 1855-1861.

140. Шилова М.Ю. Синтез и строение $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\{\text{CONH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\}_2]$ / М.Ю. Шилова, А.В. Вологжанина, Л.Б. Сережкина, В.Н. Сережкин // *Координационная химия*. – 2009. – Т. 35, № 2. – С. 155-157.

141. Drakopoulou L. Hydrogen-Bonded Networks Based on Cobalt(II), Nickel(II), and Zinc(II) Complexes of N,N'-Diethylurea / L. Drakopoulou, C.P. Raptopoulou, A. Terzis, G.S. Papaefstathiou // *Bioinorganic Chemistry and Applications*. – 2010. – V. 2010, Art. ID 618202, – P. 1-12.

142. Delaunay J. Molecular Structure of Hexakis(N,N'-diethylurea)manganese(II) Tetrabromomanganate(II) / J. Delaunay, R.P. Hugel // Inorg. Chem. – 1989. – V. 28. – P. 2482-2485.

143. Акыев Д. Пространственное и электронное строение бициклических бисмочевин и их комплексов : автореф. Дис. На соискание науч. Степени канд. хим. наук : спец. 02.00.03 «Органическая химия», 02,00.04 «Физическая химия» / Д. Акыев. – Москва, 1990. – 24.

144. Плетнев В.З. Пространственная структура психотропно-активных соединений ряда N-полиалкилпроизводных 2,4,6,8-тетразабицикло[3.3.0]октандиона-3,7 в кристалле по данным рентгеноструктурного анализа / В.З. Плетнев, И.Ю. Михайлова, А.Н. Соболев и др. // Биоорганическая химия. – 1993. – Т. 19, № 6. – С. 671-681.

145. Каримов А.У. Клиника и терапия тревожно-фобических невротических расстройств у больных шизофренией с явлениями госпитализма / А.У. Каримов // Социальная и клиническая психиатрия. – 2007. – Т. 17, № 4. – С. 9-16.

146. Маннанов А. М. Адаптол в комплексной терапии псориаза у детей / А.М. Маннанов, Т.Т. Шахабиддинов, К.Н. Хаитов // Педиатрия. – 2010. – Т. 89, № 6. – С. 127-130.

147. Федорович С.В. Психоиммунокоррекция у лиц, страдающих бронхиальной астмой / Федорович С.В., Арсентьева И.Л. // Аллергология и иммунология. – 2007. – Т. 8, № 1. – С. 54-62.

148. Лапшина Л.А. Коррекция адаптолом психопатологических проявлений и оксидативного стресса у больных, перенесших инфаркт миокарда / Л.А. Лапшина, П.Г. Кравчун, О.С. Шевченко // Врачебная практика. – 2008. – Т. 61, № 1. – С. 23-30.

149. Стаценко М.Е. Терапевтические возможности адаптола в раннем постинфарктном периоде у больных с тревожными расстройствами / М.Е. Стаценко, О.Е. Спорова, Н.Н. Шилина, Е.Д. Евтерева, Б.А. Лемперт // Кардиология и сердечно-сосудистая хирургия. – 2011. – № 4. – С. 41-47.

150. Скрыпник И.Н. Оценка эффективности адаптола в комплексном лечении больных с заболеваниями органов пищеварения в сочетании с соматоформной вегетативной дисфункцией / И.Н. Скрыпник, А.В. Невойт, О.В. Берук // Вісник проблем біології і медицини. – 2007. – Вип. 4. – С. 151-154.

151. Свінцицький А.С. Застосування адаптолу в лікуванні передменструального синдрому / А.С. Свінцицький, В. П. Лакоташ // Ліки. – 2003. – № 1–2. – С. 121-127.

152. Ivanov E.V. D₂O–H₂O Solvent Isotope Effects on the Apparent Molar Volumes of Tetramethyl-bis-urea (Mebicarum) Solutions / E.V. Ivanov, V.K. Abrosimov // J. Solution Chem. – 2007. – V. 36. – P. 313-325.

153. Suvorova L.I. The chemistry of bicyclic bisureas. 3. The synthesis and hydrolytic stability of the difluoroborate salts of 3,7-diethoxy-2,6-diaza-4,8-diazoniabicyclo[3.3.0]octane-3,7-dienes and 3,7-diethoxy-2,6-diaza-4,8-diazoniabicyclo[3.3.1]non-ane-3,7-dienes / L.I. Suvorova, L.V. Epishina, O.V. Lebedev, L.I. Khmel'nitskii, S.S. Novikov // Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science. – 1979. – V. 28, № 10. – P. 2104-2107.

154. Chegaev K.Yu. N-Silylation of 2,4,6-trialkyl-2,4,6,8-tetraazabicyclo[3.3.0]octane-3,7-diones / K.Yu. Chegaev, A.N. Kravchenko, O.V. Lebedev, Y.A. Strelenko, P.A. Belyakov // Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 2002. – V. 38, № 10. – P. 1250-1252.

156. Suvorova L.I. The chemistry of bicyclic bisureas – 2. N-alkylation of bicyclic bisureas / L.I. Suvorova, V.A. Eres'ko, L.V. Epishina // Russian Chemical Bulletin, International Edition. – 1979. – V. 28, № 6. – P. 1222-1227.

157. Цивадзе А.Ю. Координационные соединения Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{II} с 2,4,6,8-тетраметил-2,4,6,8-тетраазобисцикло[3,3,0]октандионом-3,7 (Мебикаром) / А.Ю. Цивадзе, И.С. Иванова, И.К. Киреева // Журнал неорганической химии. – 1986. – Т. 31, № 7. – С. 1780-1788.

158. Цивадзе А.Ю. Колебательные спектры и строение координационных соединений Cd, Zn, Ca, Cu^{II} с 2,4,6,8-тетраметил-2,4,6,8-

тетраазобицикло[3,3,0]октандионом-3,7 / А.Ю. Цивадзе, И.С. Иванова, И.К. Киреева // Журнал неорганической химии. – 1987. – Т. 32, № 8. – С. 1876-1887.

159. Kravchenko A.N. Synthesis of new chiral mono, di, tri, and tetraalkylglycolurils / A.N. Kravchenko, A.S. Sigachev, E.Yu. Maksareva // Russian Chemical Bulletin, International Edition. – 2005. V. 54, № 3. – P. 691-704.

160. Shamuratov E.B. Three-dimensional structures and spectra of 2,6- and 2,8-diethyl-2,4,6,8-tetraazabicyclo[3.3.0]octane-3,7-diones / E.B. Shamuratov, A.S. Batsanov, Yu.T. Struchkov // Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 1991. – V. 27, № 7. – P. 745-749.

161. Kravchenko A.N. Synthesis of 2-monofunctionalized 2,4,6,8-tetraazabicyclo[3.3.0]octane-3,7-diones / A.N. Kravchenko, E.Yu. Maksareva, P.A. Belyakov // Russian Chemical Bulletin, International Edition. – 2003. – V. 52, № 1. – P. 192-197.

162. Koppes W.M. Synthesis and Structure of Some Peri-Substituted 2,4,6,8-Tetraazabicyclo[3.3.0]octanes / W.M. Koppes, M. Chaykovsky, H.G. Adolph // J. Org. Chem. – 1987. – V. 52 – P. 1113-1119.

163. Цинцадзе М.Г. Координационные соединения щёлочноземельных металлов с 2,6-диэтил-2,4,6,8-тетраазобицикло[3,3,0]октандионом-3,7 / М.Г. Цинцадзе, А.Ю. Цивадзе, О.В. Лебедев, Т.М. Маркова // Журнал неорганической химии. – 1987. – Т. 32, № 8. – С. 1821-1828.

164. Цинцадзе М.Г. Координационные соединения цинка и кадмия с 2,6-диэтил-2,4,6,8-тетраазобицикло[3,3,0]октандионом-3,7 / М.Г. Цинцадзе, А.Ю. Цивадзе, О.В. Лебедев, Т. М. Маркова // Журнал неорганической химии. – 1987. – Т. 32, № 3. – С. 700-705.

165. Rybakov V.A. Crystal structure and vibration spectra of dichloro(2,6-diethyl-2,4,6,8-tetranitrobicyclo[3.3.0]octane-3,7-dione) monoaquazinc / V.A. Rybakov, L.A. Aslanov, M.G. Tsintsadze, A.Yu. Tsivadze // Journal of Structural Chemistry. – 1989. – V. 30, № 1. – P. 151-154.

166. Akyev D. Geometrical aspects of complex formation by bicyclic bisureas / D. Akyev, T.S. Pivina, O.V. Lebedev // Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science. – 1990. – V. 39, № 9. – P. 1817-1822.

167. Миначева Л.Х. Кристаллическая структура и колебательные спектры дибромида бис- μ (2,6-диэтил-2,4,6,8-тетраазобицикло[3,3,0]октандион-3,7) тетраакводилития / Л.Х. Миначева, В.Г. Сахарова, И.С. Иванова, И.К. Киреева, А.Ю. Цивадзе, М.А. Порай–Кошиц // Журнал неорганической химии. – 1988. – Т. 33, № 2. – С. 281-288.

168. Ильясов С.Г. Исследование взаимодействия моноалкилмочевин с глиоксалем и нитрование продуктов их конденсации / С.Г. Ильясов, М.В. Чикина // Ползуновский вестник. – 2009. – № 3. – С. 11-13.

169. Газиева Г.Г. Кристаллическая структура, ИК и ЯМР ^1H спектры тетранитрато-бис[μ -(2,4,6,8-тетраэтил-2,4,6,8-тетраазобицикло[3.3.0]октан-дион-3,7-О,О') диэтанолодикадмия / Г.А. Газиева, Д.Г. Голованов, П.В. Ложкин, К.А. Лысенко, А.Н. Кравченко // Журнал неорганической химии. – 2007. – Т. 52, № 9. – С. 1539-1543.

170. Weinschenk A. Ueber eine Condensation von Aceton mit Harnstoff / Arthur Weinschenk // Chem. Ber. – 1901. – V. 34, № 2. – P. 2186-2187.

171. Zigeuner G. Über Heterocyclen, 8. Mitt.: Über 6,6'-Spiribis-(2-oxo-bzw. 2-thionohexahydropyrimidinr) / G. Zigeuner, E. Fuchs, H. Brunnetti, H. Sterk // Monatsh. Chem. – 1966. – B. 97, № 1. – P. 36-42.

172. Lipnick R.L. Rearrangement of 3,4-Dihydro-4-methyl-5- (ureidocarboxy)-1H-pyrimidin-2-one to Uracils via an Intramolecular Diastereoface Differentiating Reaction / R.L. Lipnick, J.D. Fissekis // J. Org. Chem. – 1979. – V. 44, № 26. – P. 4867-4871.

173. Mamaev V.P. 6,6'- spirobishexahydropyrimidines / V.P. Mamaev, V.F. Sedova // Khimiya Geterotsiklicheskikh Soedinenii. – 1967. – V. 3, № 3. – P. 571-572.

174. Hatt H.H. The condensations of urea with acetone, mesityl oxide, and phorone / H.H. Hatt, G.D. Liohtenwalter, G.H. Riesser // Aust. J. Chem. – 1970. – V. 23. – P. 561-575.

175. Butler A.R. Mechanistic Studies in the Chemistry of Urea. Part 6.¹ Reaction of Urea, 1-Methylurea, and 1,3-Dimethylurea with Acetophenone in Acid Solution / A.R. Butler, I. Hussain // *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* – 1980. – V. 2. – P. 229-231.

176. Butler A. R. Mechanistic Studies in the Chemistry of Urea. Part 7.¹ Reaction with Acetone and Mesityl Oxide / A.R. Butler, I. Hussain // *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* – 1980. – V. 2. – P. 232-234.

177. Sedova V.F. Pyrimidines XV. Substituted 2,2'-Dioxo-6,6'-spirobishexahydropyrimidines / V.F. Sedova, V.M. Mamaev // *Khimiya Geterotsiklieskikh Soedinenii.* – 1968. – V. 4, № 5. – P. 921-926.

178. Hatt H.H. The Condensation of Acetone with Urea: The Formation of a Spirobishexahydropyrimidine / H.H. Hatt, A.C. K. Triffett // *Chemical Communications.* – 1965. – № 19. – P. 439-440.

179. Федоренко А. М. Метод относительной растворимости, теория и практика : дис. ... доктора хим. Наук : 02.00.01 / Федоренко Александр Михайлович. – Киев, 1992. – 259 с.

180. Kaftory M. Role of Hydrogen Bonding in Determining the Crystal Structures of the Adducts between Acetone and Urea Derivatives / M. Kaftory, M. Kapon, M. Botoshansky // *Chem. Mater.* – 1994. – V. 6. – P. 1245-1249.

181. Синтез спірокарбону та його похідних, дослідження їх біологічної активності / І.В. Іващенко, В.В. Камінський, В.В. Фещук // *Сучасні проблеми природничих наук : матеріали VII Всеук. Студ. Наук. Конф. 21-22 березня 2012 р., Ніжин, 2012.* – С. 96-97.

182. Речицький О.Н. Дослідження на рослинних об'єктах рістрегулюючої активності спірокарбону та його похідних / О.Н. Речицький, Л.Л. Пилипчук, Т.А. Косяк, В.І. Єзіков // *Чорноморськ. Бот. Ж.* – 2010. – Т. 6, № 1. – С. 89-94.

183. Синтез 6,6,6',6'-тетраметил-2,2'-діоксо-4,4'-Спіробі(Гексагідрогенпіримідину) реакцією конденсації сечовини з ацетоном та синтез металорганічних похідних Спірокарбону з солями кальцію та магнію / Т.А. Косяк // *Сучасні проблеми природничих наук : матеріали III Всеук. Студ. Наук. Конф. 23-24 квітня 2008 р., Ніжин, 2012.* – С. 125-127.

184. Федоренко А.М. Синтез и исследование комплексных соединений лития, цинка и ниобия с 6,6,6',6'-тетраметил-4,4'-спиробис(гексагидропиримидиноном-2,2') / А.М. Федоренко, А.И. Царева, М.В. Повстяной, Н.В. Середюк / Укр. Хим. Журн. – 1992. – Т. 58, № 7. – С. 519-522.
185. Серебренников В.В. Химия редкоземельных элементов, Т. 1 / В.В. Серебренников – Томск: Томский университет, 1959. – 355 с.
186. Вайсбергер А.Э. Органические растворители / А.Э. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Д. Риддик, Э. Тупс. – Москва: Изд. Иностран. Лит., 1958. – 518 с.
187. Фиалков Ю.Я. Не только в воде / Ю.Я. Фиалков. – Ленинград: Химия, 1989. – 88 с.
188. Eksperiandova L.P. Estimation of metrological characteristics of the element analyzer EuroVector EA-3000 and its potential in the single-reactor CHNS mode / L.P. Eksperiandova, O.I. Fedorov, N.A. Stepanenko // Microchemical Journal. – 2011. – V. 99, № 2. – P. 235-238.
189. Климова В.А. Основы микрометодов анализа органических соединений. – Москва: Химия, 1975. – 94 с.
190. Sheldrick G.M. Foundations of Crystallography / G.M. Sheldrick // Acta Cryst. Sec. A. – 2008. – V. 64. – P. 112-122.
191. Farrugia L.J. ORTEP-3 for Windows – a version of ORTEP-III with a Graphical User Interface (GUI) / L.J. Farrugia // J. Appl. Cryst. – 1997. – V. 30. – P. 565-571.
192. Spek A.L. Single-crystal structure validation with the program Platon / A.L. Spek // J. Appl. Cryst. – 2003. – V. 36. – P. 7-13.
193. 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 № 20 (May-August) Summer 1998.
194. Цепалов В.Ф. Термостатированный прибор для экстрагирования / В.Ф. Цепалов // Журнал заводская лаборатория. – 1964. – Т. 4, № 1. – С. 111-112.
195. Поленов Ю.В. Кинетика химических реакций: учеб. пособие / Ю.В. Поленов, Е.В. Егорова. – Иваново: Иван. гос. Хим.-технол. ун-т., 2010. – 68 с.

196. Рубина Б.А. Большой практикум по физиологии растений: учебн. Пособие для студентов биол. Спец. Вузов / Б.А. Рубина, И.А. Чернавина, Н.Г. Потапов и др. – Москва: Высшая школа, 1978. – 408 с.
197. Лакин Г.Ф. Биометрия / Г.Ф. Лакин. – Москва: Высшая школа, 1990. – 352 с.
198. Турецкая Р. Х. Физиология корнеобразования у черенков и стимуляторы роста / Р. Х. Турецкая. – М.: Инст. Физиологии растений им. К. А. Тимирязева, 1961. – 279 с.
199. Мананков М. К. Биологически активные вещества / М. К. Мананков. – С.: СГУ, 1978. – 77 с.
200. Григорьев А.И. Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений / А.И. Григорьев. – Ленинград: ЛГУ, 1977. – 88 с.
201. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото. – Москва: Мир, 1991. – 269 с.
202. Преч Э. Определение строения органических соединений / Э. Преч, Ф. Бюльман, К. Аффольтер. – Москва: БиноМосква Лаборатория знаний, 2006. – 440 с.
203. Сильверстейн Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений / Р. Сильверстейн, Г. Басслер, Т. Моррил. – Москва: Мир, 1987. – 592 с.
204. Бранд Дж. Применение спектроскопии в органической химии / Дж. Бранд, Г. Эглинтон. – Москва: Мир, 1967. – 279 с.
205. Браун Д. Спектроскопия органических веществ / Д. Браун, А. Флойд, М. Сейнзбери. – Москва: Мир, 1992. – 300 с.
206. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами. – Москва: Издательство иностранной литературы, 1963. – 592 с.
207. Шрайне Р. Идентификация органических соединений / Р. Шрайне, Р. Фьюзон, Д. Кёртин, Т. Моррилл. – Москва: Мир, 1983. – 704 с.
208. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / К. Наканиси. – Москва: Мир, 1965. – 220 с.

209. Зефирюв Ю.В. Ван-дер-ваальсовы радиусы и их применение в химии / Ю.В. Зефирюв, П.М. Зоркий // Успехи химии. – 1989. – Т. 58, № 5. – С. 713-746.
210. Burgi H.V. Structure correlation, Vol. 2 / H.V. Burgi, J.D. Dunitz. – Weinheim: VCH, 1994. – 887 p.
211. Гутман В. Химия координационных соединений в неводных растворах / В. Гутман. – Москва: Мир, 1971. – 220 с.
212. Оргел Л. Введение в химию переходных металлов / Л. Оргел. – Москва: Мир, 1964. – 211 с.
213. Комиссарова Л.Н. Неорганическая и аналитическая химия скандия / Л.Н. Комиссарова. – Москва: Эдиториал УРСС, 2001. – 512 с.
214. Угай Я.А. Общая и неорганическая химия / Я.А. Угай. – Москва: Высшая школа, 1997. – 527 с.
215. Карапетьянц М.Х. Общая и неорганическая химия / М.Х. Карапетьянц, С.И. Дракин. – Москва: Химия, 1994. – 592 с.
216. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. Аналитика. Кн. 1. / Ю.Я. Харитонов. – Москва: Высшая школа, 2003. – 615 с.
217. Wang L. Raman and FTIR spectroscopies of fluorescein in solutions / L. Wang, A. Roitberg, C. Meuse, A.K. Gaigalas // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2001. – V. 57, № 9. – P. 1781-1791.
218. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. В 2-х ч. Часть 2 / Э. Ливер. – Москва: Мир, 1987. – 445 с.
219. JCPDS PDF-1 File. International Committee for Diffraction Data, release 1994. PA, USA.
220. Координационная химия редкоземельных элементов / Под. Ред. В.И. Спицына, Л.И. Мартыненко – Москва: МГУ, 1979. – 254 с.
221. Барбанель Ю.А. Координационная химия f-элементов в расплавах / Барбанель Ю.А. – Москва: Энергоатомиздат, 1985. – 144 с.
222. Суглобов Д.Н. Летучие органические и комплексные соединения f-элементов / Д.Н. Суглобов, Г.В. Сидоренко, Е.К. Легин. – Москва: Энергоатомиздат, 1987. – 208 с.

223. Яцимирский К.Б. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов / К.Б. Яцимирский, Н.А. Костромина, З.А. Шека, Н.К. Давиденко, Е.Е. Крисс, В.И. Ермоленко. – Киев: Наукова Думка, 1966. – 494 с.

224. Полуэктов Н.С. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов / Н.С. Полуэктов, Л.И. Кононенко, Н.П. Ефрюшина, С.В. Бельтюкова. – Киев: Изд. Наукова думка, 1989. – 256 с.

225. Нетреба Е.Е. Синтез и исследование молекулярно-кристаллической структуры координационного полимера хлорида цинка с 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-дионом (спирокарбоном – Sk) / Е.Е. Нетреба, А.М. Федоренко // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия «Биология, химия». – 2012. – Т. 25(64), № 2. – С. 252-258.

226. Нетреба Е.Е. 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 // Вісник Харківського національного університету. – 2012. – Т. 21(44), № 1026. – С. 319-326.

227. Нетреба Е.Е. Синтез и исследование молекулярной и кристаллической структуры координационного соединения нитрата иттрия(III) с 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-дионом / Е.Е. Нетреба // Науковий вісник Ужгородського національного університету. Серія хімія. – 2012. – Вып. №2(28). – С. 40-47.

228. Нетреба Е.Е. Синтез и исследование молекулярной и кристаллической структуры координационного соединения нитрата лантана(III) с 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-дионом / Е.Е. Нетреба, А.М. Федоренко // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия «Биология, химия». – 2012. – Т. 25(64), № 4. – С. 255-263.

229. Нетреба Е.Е. Синтез и исследование молекулярной и кристаллической структуры координационного металлополимера нитрата кадмия с 4,4,10,10-

тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-дионом / Е.Е. Нетреба // Украинский химический журнал. – 2013. – Т. 79, № 2. – С. 88-94.

230. Нетреба Е.Е. Синтез и исследование молекулярной и кристаллической структуры биядерного комплекса нитрата празеодима(III) с 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-дионом / Е.Е. Нетреба // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия «Биология, химия». – 2013. – Т. 26(65), № 1. – С. 323-331.

231. Нетреба Е.Е. Синтез и исследование молекулярной и кристаллической структуры координационного металлополимера нитрата кобальта(II) с 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-дионом / Е.Е. Нетреба // Вопросы химии и химической технологии. – 2013. – № 2. – С. 76-80.

232. Нетреба Е.Е. Синтез и исследование молекулярно-кристаллической структуры 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-диона (спирокарбона – Sk) / Е.Е. Нетреба, А.М. Федоренко, А.А. Павлов // Науковий вісник Ужгородського національного університету. Серія хімія. – 2011. – Т. 25, №1 – С. 107-115.

233. Нетреба Е.Е. Синтез и исследование молекулярной и кристаллической структуры биядерного комплекса нитрата гольмия(III) с 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-дионом / Е.Е. Нетреба // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия «Биология, химия». – 2013. – Т. 26(65), № 2. – С. 239-247.

234. Netreba E.E. Investigation of the crystal and molecular structure of a novel coordination polymer formed by manganese(II) nitrate and 4,4,10,10-tetramethyl-1,3,7,9-tetraazospiro[5.5]undecan-2,8-dione / E.E. Netreba, A.M. Fedorenko // Journal of Structural Chemistry. – 2013. – V. 54, № 2. – P. 373-376. DOI: 10.1134/S0022476613020145

235. Netreba E.E. Study of the molecular and crystal structure of a new coordination polymer of copper(II) nitrate with 4,4,10,10-tetramethyl-1,3,7,9-tetraazospiro[5.5]undecane-2,8-dione / E.E. Netreba // Journal of Structural Chemistry. – 2013. – V. 54, № 5. – С. 944-951. DOI: 10.1134/S0022476613050156

236. Нетреба Е.Е. Синтез и исследование молекулярной и кристаллической структуры биядерного комплекса нитрата эрбия(III) с 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-дионом / Е.Е. Нетреба // Вестник Белорусского государственного университета. Серия 2. – 2013. – Вып. № 2. – С. 18-23.

237. Netreba E.E. Synthesis and molecular and crystal structures of binuclear complexes of Sm(III), Eu(III), Gd(III), Tb(III), and Dy(III) nitrates with 4,4,10,10-tetramethyl-1,3,7,9-tetraazospiro[5.5]undecane-2,8-dione / E.E. Netreba // Russian Journal of Coordination Chemistry. – 2013. – V. 39, № 10. – P. 723-737. DOI: 10.1134/S1070328413100047

238. Нетреба Е.Е. Синтез и исследование молекулярной и кристаллической структуры биядерного комплекса нитрата туллия(III) с 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-дионом / Е.Е. Нетреба // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия «Биология, химия». – 2013. – Т. 26(65), № 3. – С. 305-313.

239. Нетреба Е.Е. Синтез и исследование молекулярной и кристаллической структуры биядерного комплекса нитрата лютеция(III) с 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-дионом / Е.Е. Нетреба // Вестник СПбГУ. Серия 4. – 2013. – № 4. – С. 131-137.

240. Нетреба Е.Е. Синтез и исследование молекулярной и кристаллической структуры биядерного комплекса нитрата иттербия(III) с 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-дионом / Е.Е. Нетреба // Науковий вісник Ужгородського національного університету. Серія хімія. – 2013. – Вып. №2(30). – С. 32-36.

241. Синтез и исследование координационных соединений лантана(III) с спирокарбоном / Е.Е. Нетреба, А.М. Федоренко, Н.Н. Пасхалов // Синтез и пути использования новых химических веществ : IV научно-практическая конференция студентов и молодых ученых химиков-органиков, 26-27 мая 2011 г. : сборник тезисов. – Херсон, Украина, 2011. – С. 22.

242. Развитие синтеза координационных соединений спирокарбона методом растворимости малорастворимого лиганда / Е.Е. Нетреба, А.М. Федоренко, В.М. Повстяной // XVIII Украинская конференция по неорганической химии с участием зарубежных ученых, в рамках Международного года химии ООН, 27 июня-1 июля 2011 г. : сборник тезисов. – Харьков, Украина, 2011. – С. 103.

243. Анализ и развитие методов синтеза координационных соединений спирокарбона и биометаллов / Е.Е. Нетреба, А.М. Федоренко, В.М. Повстяной // Прикладная физико-неорганическая химия : I Международная конференция, 2-7 окт. 2011 г. : сборник тезисов. – Севастополь, Украина, 2011. – С. 44.

244. Исследование дентатности спирокарбона (Sk) в реакции с безводным Zn(II) хлоридом в среде ацетона / Е.Е. Нетреба // Синтез и пути использования новых химических веществ : V научно-практическая конференция студентов и молодых ученых химиков-органиков, 17-18 мая 2012 г. : сборник тезисов. – Херсон, Украина, 2012. – С. 24.

245. Дентатность 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-диона (спирокарбона) в реакции с нитратом уранила в среде ацетона / Е.Е. Нетреба // Координаційні сполуки: синтез і властивості : II Міжнародна науково-практична конференція, 16-17 трав. 2013 р. : збірник тез. – Ніжин, Україна, 2013. – С. 45.

246. Особенности строения координационных соединений нитратов f-металлов с 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-дионом (спирокарбоном – Sk) / Е.Е. Нетреба // Дни науки в Таврическом национальном университете имени В.И. Вернадского : XLII научная конференция профессорско-преподавательского состава, аспирантов и студентов ТНУ им. В.И. Вернадского, 23-26 апр. 2013 г. : тезисы докл. – Симферополь, Украина, 2013. – С. 32.

247. Features of the lanthanide coordination with bicyclic bis-ureas spirokarbone / Е.Е. Netreba // Applied Physico-Inorganic Chemistry : II International Conference, 23-26 September 2013 : proceeding. – Sevastopol, Ukraine, 2013. – P. 109-110.

248. Координационные металлополимеры 3d-металлов (Sc, Mn, Co, Cu) с бицикобисмочевинной спирокарбоном / Е.Е. Нетреба // ВМС-2013 : XIII Українська

конференція з високомолекулярних сполук, 7-10 окт. 2013 г. : збірка тез. – Київ, Україна, 2013. – С. 495-497.

249. Нетреба Е.Е. Синтез и исследование молекулярной и кристаллической структуры координационного металлополимера нитрата скандия(III) с 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-дионом / Е.Е. Нетреба // Журнал неорганической химии. – 2014. – Т. 59, № 4. – С. 470-476. DOI: 10.7868/S0044457X14010115

250. Молекулярная структура координационного металлополимера нитрата скандия(III) с 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-дионом / Е.Е. Нетреба // Успехи синтеза и комплексообразования : Третья Всероссийская научная конференция (с международным участием), 21-25 апр. 2014 г. : тезисы докладов, Часть 2. – Москва, 2014. – С. 134.

251. Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides / Shannon R.D. // Acta Cryst. Sec. A. – 1976. – V. 32. – P. 751-767.

252. Бандуркин Г.А. Особенности кристаллохимии соединений редкоземельных элементов / Г.А. Бандуркин, Б.Ф. Джурицкий, И.В. Тананаев. – Москва: Наука, 1984. – 229 с.

253. Ионова Г.В. Периодичность изменения свойств в сериях d- и f-элементов / Г.В. Ионова // Успехи химии. – 1990. – Т. 59, № 1. – С. 66-85.

254. Куш О.В. Генерирование фталимид-N-оксильного радикала / О.В. Куш // Вісник Донецького нац. універ-ту. Серія А. – 2011. – № 2. – С. 115-119.

255. Опейда Л.И. Окисление N-гидроксифталимида перманганатом калия в нейтральной среде / Л.И. Опейда, А.Г. Матвиенко, М.А. Симонов // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія. – 2014. – № 2(23). – С. 104-110.

256. Опейда И.А. Комплексы N-гидроксифталимида и ацетата кобальта(II) в реакциях окисления алкиларенов молекулярным кислородом / И.А. Опейда, А.Л. Плехов, О.В. Куш, А.Г. Матвиенко // Журнал физической химии. – 2011. – Т. 85, № 7. – С. 1223-1228.

257. Опейда И.А. К механизму инициирования процесса окисления системой N-гидроксифталимид–ацетат кобальта (II) / И.А. Опейда, А.Л. Плехов, О.В. Куц, М.А. Компанец // Журнал физической химии. – 2012. – Т. 86, № 3. – С. 435-437.

258. Опейда И.А. Исследование стабильности N-гидроксифталимида в условиях реакции окисления / И.А. Опейда, Ю.И. Литвинов А.Л. Плехов, О.В. Куц, М.А. Компанец // Вестник Львов. Ун-та. – 2010. – Сер. Хим., Вып. 51. – С. 407-414.

259. Нетреба Е.Е. Исследования на растительных объектах рострегулирующей активности некоторых координационных соединений спирокарбона / Е.Е. Нетреба, А.М. Федоренко, А.В. Максименко // Черноморский ботанический журнал. –2013. – Т. 9, № 2. – С. 203-213.

260. Исследование ризогенеза у фасоли обыкновенной (*Phaseolus Vulgaris L.*) сорта сахарная под воздействием координационных соединений цинка и марганца(II) со спирокарбоном / Е.Е. Нетреба, А.М. Федоренко, А.В. Максименко // Сучасні проблеми фізики, хімії та біології. «ФізХімБіо–2013» : матеріали II міжнар. Наук.-техн. Конф., Севастополь, 27–29 листоп. 2013 р., – Севастополь, 2013. – С. 106-108.

261. Индукция ризогенеза под влиянием спирокарбона / И.П. Отурина, А.И. Сидякин // Биологически активные вещества и материалы: фундаментальные и прикладные вопросы получения и применения : материалы Межд. Междисц. Науч. Конф., Новый свет, Украина, 27 мая–1 июня 2013 г., – Киев, 2013. – Т.1. – С. 384.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение А

Таблица А.1 – Результаты элементного анализа соединений I–XXIV

Соединение (брутто-формула)	Содержание (найдено/вычислено), %		
	С	Н	N
$C_{11}H_{24}N_4O_3$ (I)	51,14/51,15	8,59/8,58	21,67/21,69
$C_{11}H_{21}N_4O_2Cl$ (II)	47,52/47,74	7,48/7,65	20,11/20,24
$C_{11}H_{21}N_5O_5$ (III)	43,51/43,56	6,95/6,98	23,07/23,09
$C_{25}H_{48}I_4N_8O_5Te$ (IV)	25,39/25,54	4,05/4,11	9,69/9,53
$C_{33}H_{72}N_{18}O_{30}Sc_2$ (V)	30,68/30,70	5,61/5,62	19,50/19,53
$C_{22}H_{44}N_{10}O_{12}Mn$ (VI)	37,78/37,99	6,01/6,38	19,84/20,14
$C_{44}H_{86}N_{20}O_{23}Co_2$ (VII)	38,24/38,26	6,25/6,28	20,27/20,28
$C_{22}H_{42}N_{10}O_{11}Cu$ (VIII)	38,39/38,51	6,21/6,17	19,74/19,71
$C_{11}H_{20}C_{12}N_4O_2Zn$ (IX)	35,12/35,08	5,96/5,35	14,51/14,88
$C_{22}H_{52}N_{14}O_{28}Y_2$ (X)	23,29/23,21	4,68/4,60	17,19/17,22
$C_{11}H_{22}N_6O_9Cd$ (XI)	26,68/26,71	4,21/4,48	16,89/16,99
$C_{22}H_{48}N_{14}O_{26}La_2$ (XII)	21,98/21,97	4,08/4,02	16,31/16,30
$C_{22}H_{52}N_{14}O_{28}Pr_2$ (XIII)	21,22/21,27	4,19/4,22	15,77/15,78
$C_{22}H_{52}N_{14}O_{28}Nd_2$ (XIV)	20,88/21,15	4,78/4,20	15,68/15,70
$C_{22}H_{44}N_{14}O_{24}Sm_2$ (XV)	22,19/22,22	3,71/3,73	16,48/16,49
$C_{22}H_{44}N_{14}O_{24}Eu_2$ (XVI)	22,11/22,16	3,67/3,72	16,41/16,44
$C_{22}H_{52}N_{14}O_{28}Gd_2$ (XVII)	20,52/20,72	4,09/4,11	15,36/15,38
$C_{22}H_{44}N_{14}O_{24}Tb_2$ (XVIII)	21,89/21,90	3,66/3,68	16,24/16,25
$C_{22}H_{44}N_{14}O_{24}Dy_2$ (XIX)	21,59/21,77	3,58/3,65	16,13/16,16
$C_{22}H_{44}N_{14}O_{24}Ho_2$ (XX)	21,67/21,69	3,66/3,64	16,08/16,09
$C_{22}H_{44}N_{14}O_{24}Er_2$ (XXI)	21,57/21,60	3,60/3,63	15,99/16,03
$C_{22}H_{44}N_{14}O_{24}Tm_2$ (XXII)	21,50/21,54	3,59/3,62	15,95/15,99
$C_{22}H_{44}N_{14}O_{24}Yb_2$ (XXIII)	21,37/21,40	3,61/3,59	15,85/15,88
$C_{22}H_{44}N_{14}O_{24}Lu_2$ (XXIV)	21,30/21,34	3,56/3,58	15,81/15,83

Приложение Б

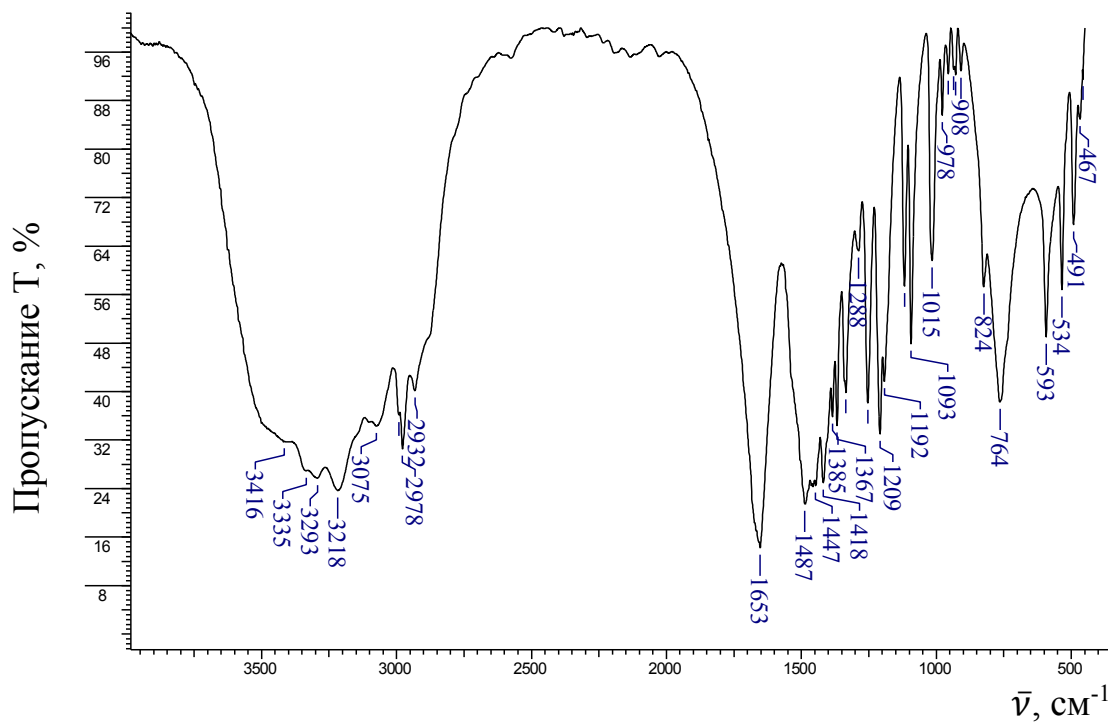


Рисунок Б.1 – ИК спектр моногидрата 4,4,10,10-тетрамethyl-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-диона I

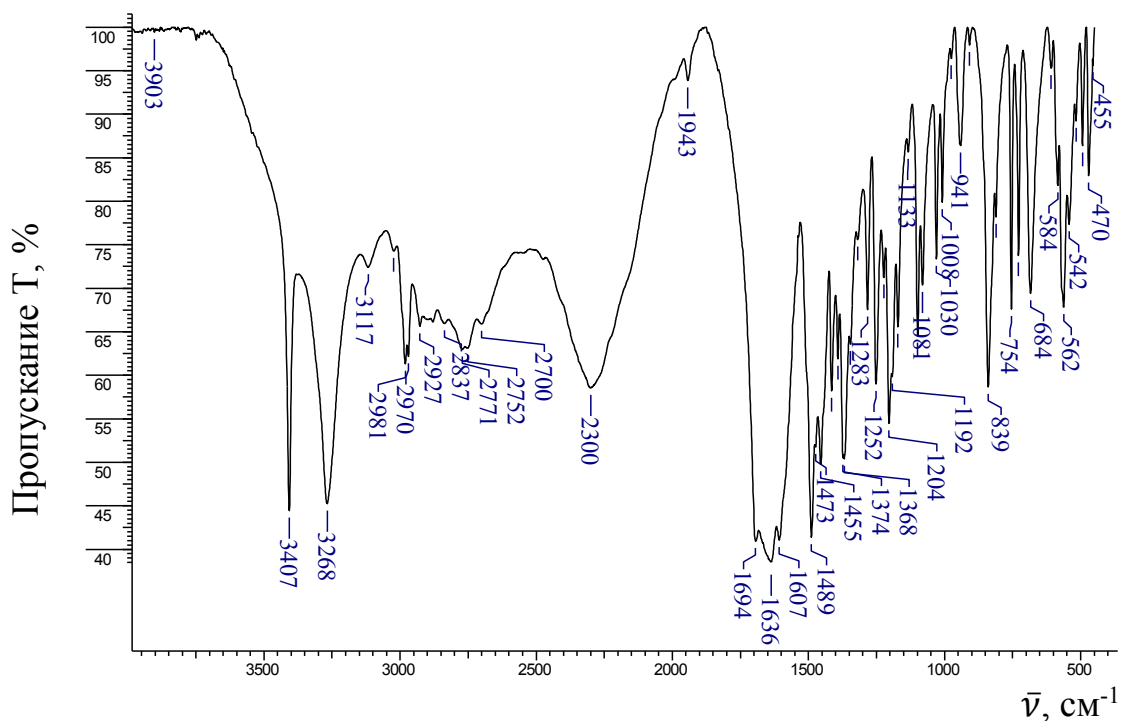
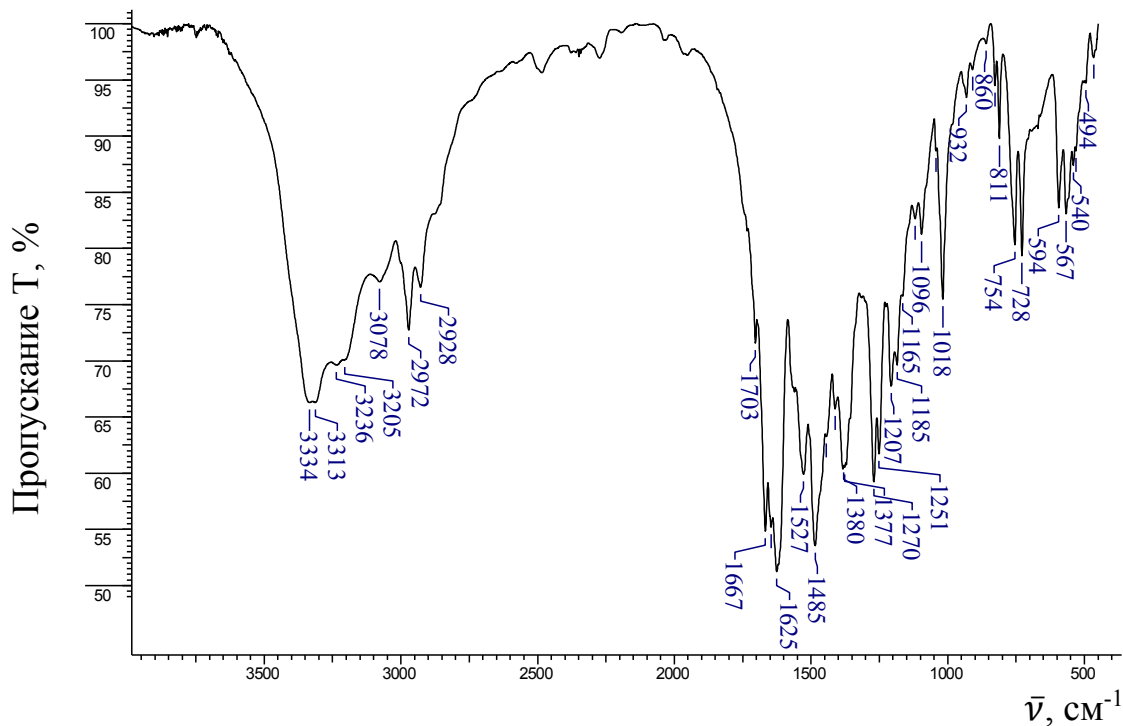
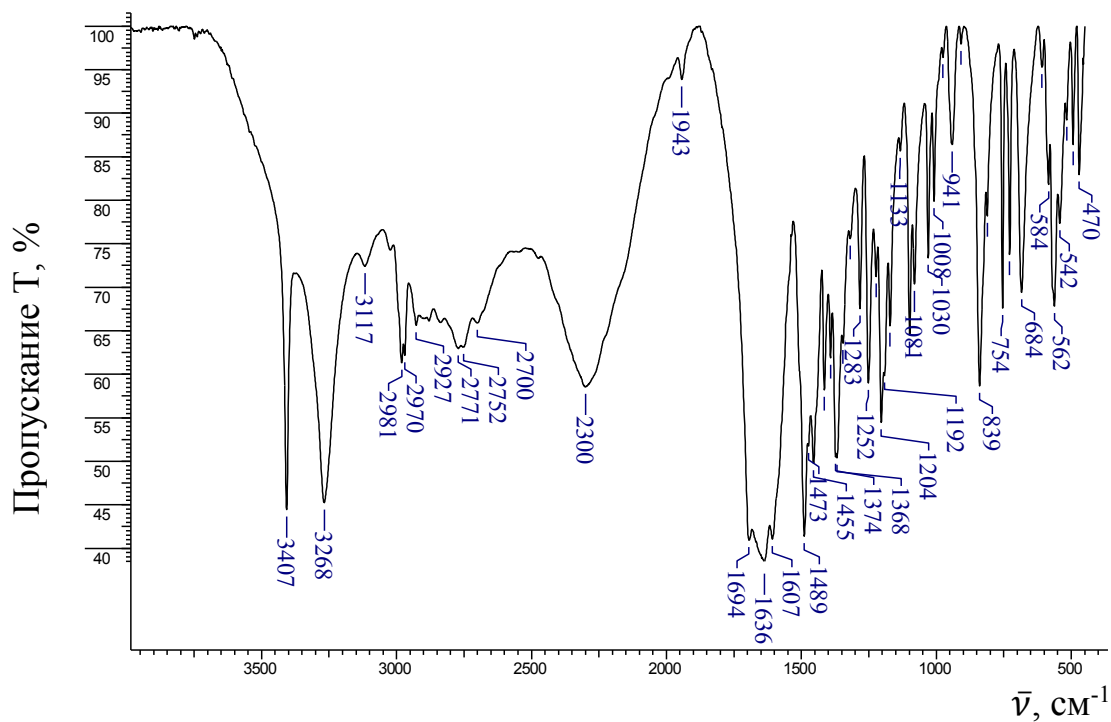
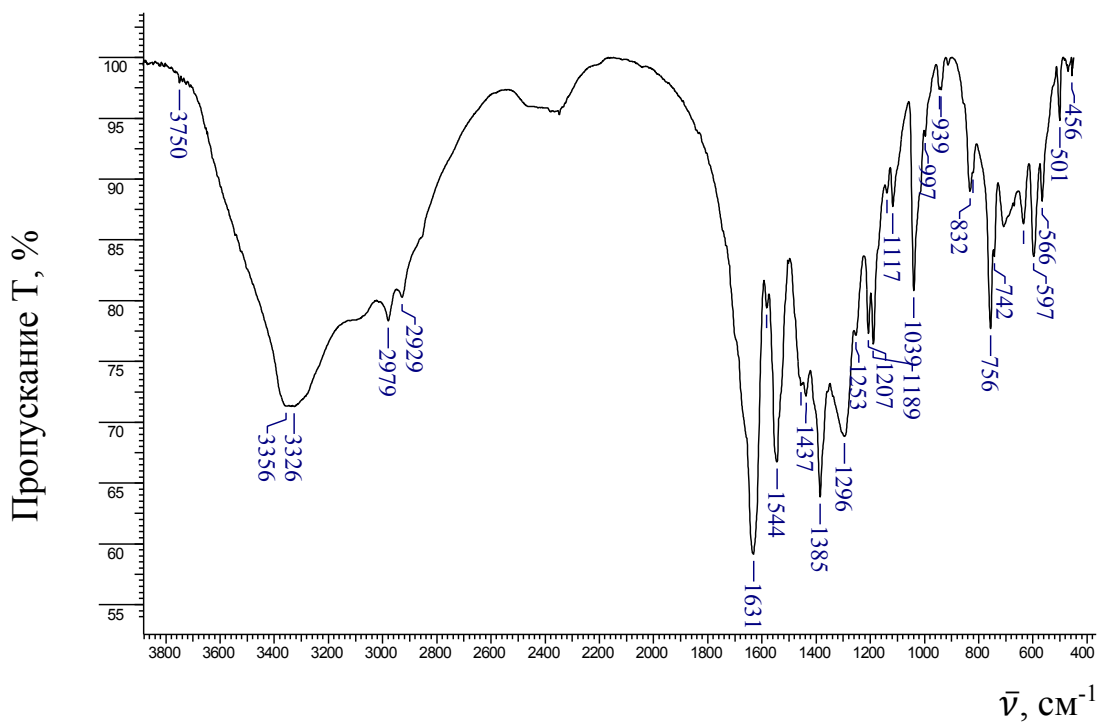
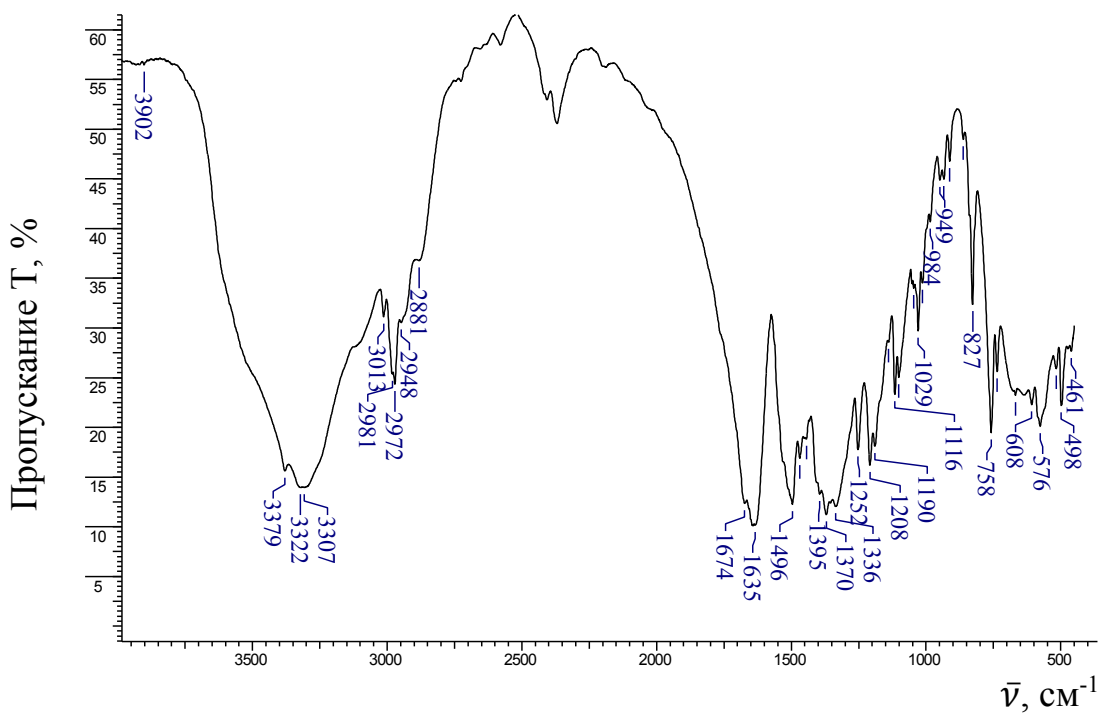


Рисунок Б.2 – ИК спектр Sk·HCl II

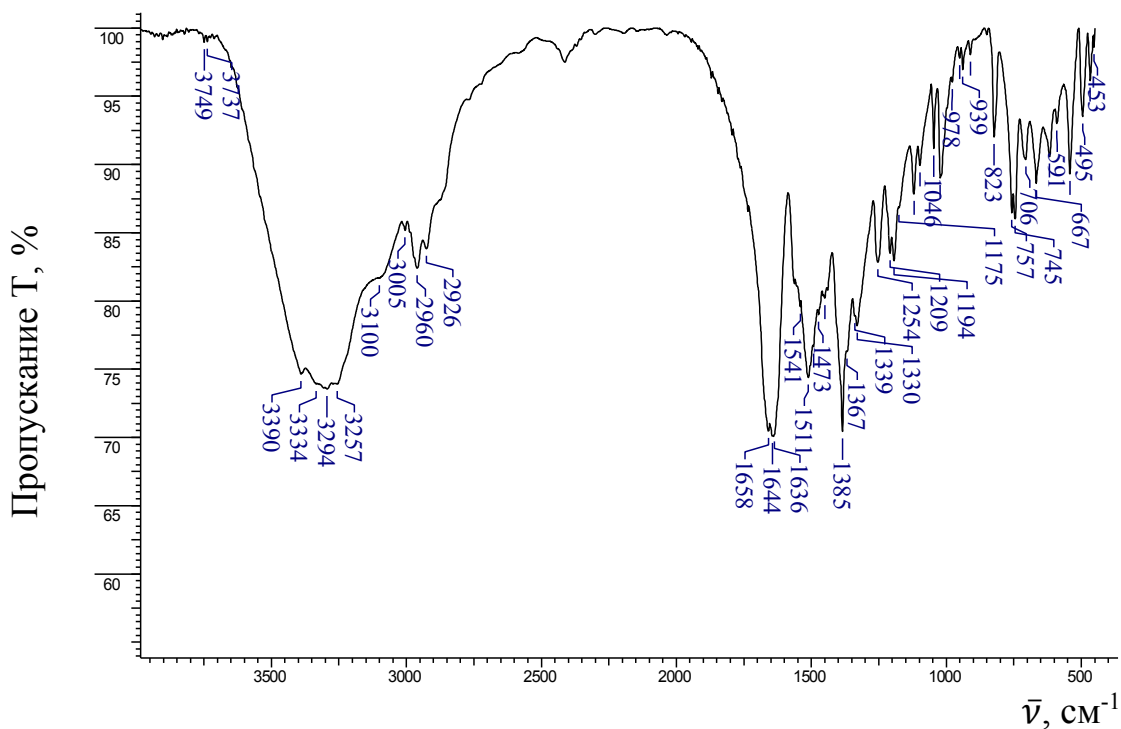
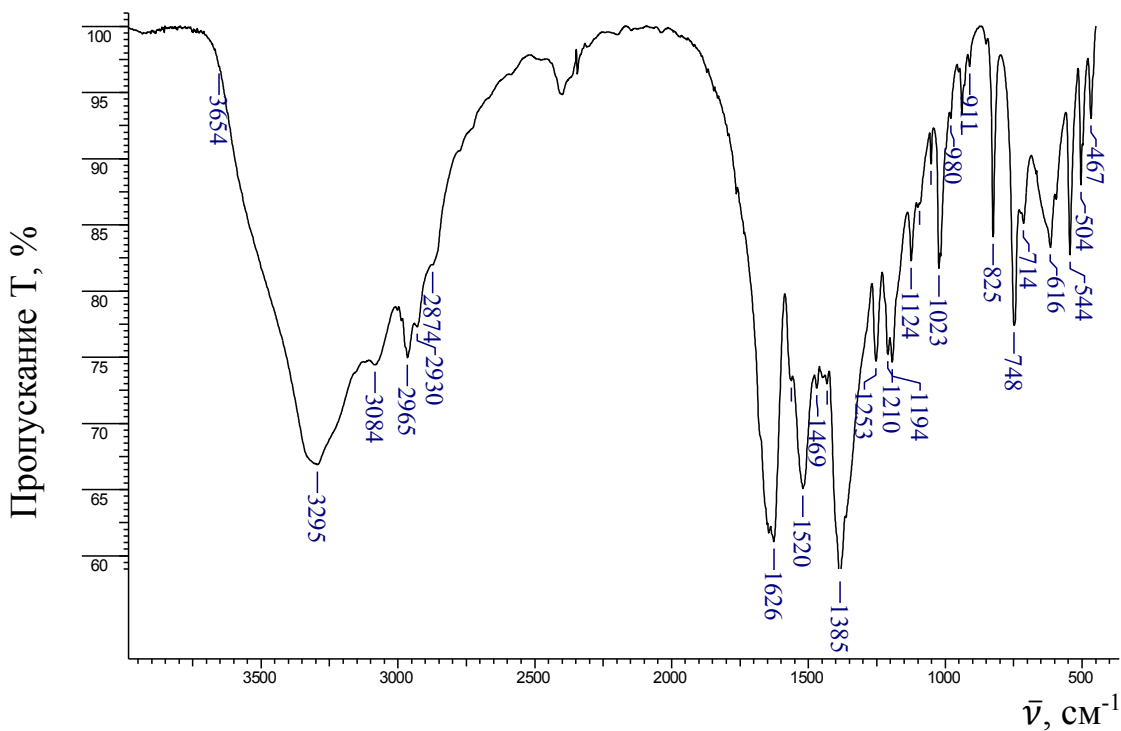
Продолжение Приложения Б

Рисунок Б.3 – ИК спектр $\text{Sk} \cdot \text{HNO}_3$ IIIРисунок Б.4 – ИК спектр $(\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{O}_2^+)_2\text{TeI}_4^{2-} \times (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ IV

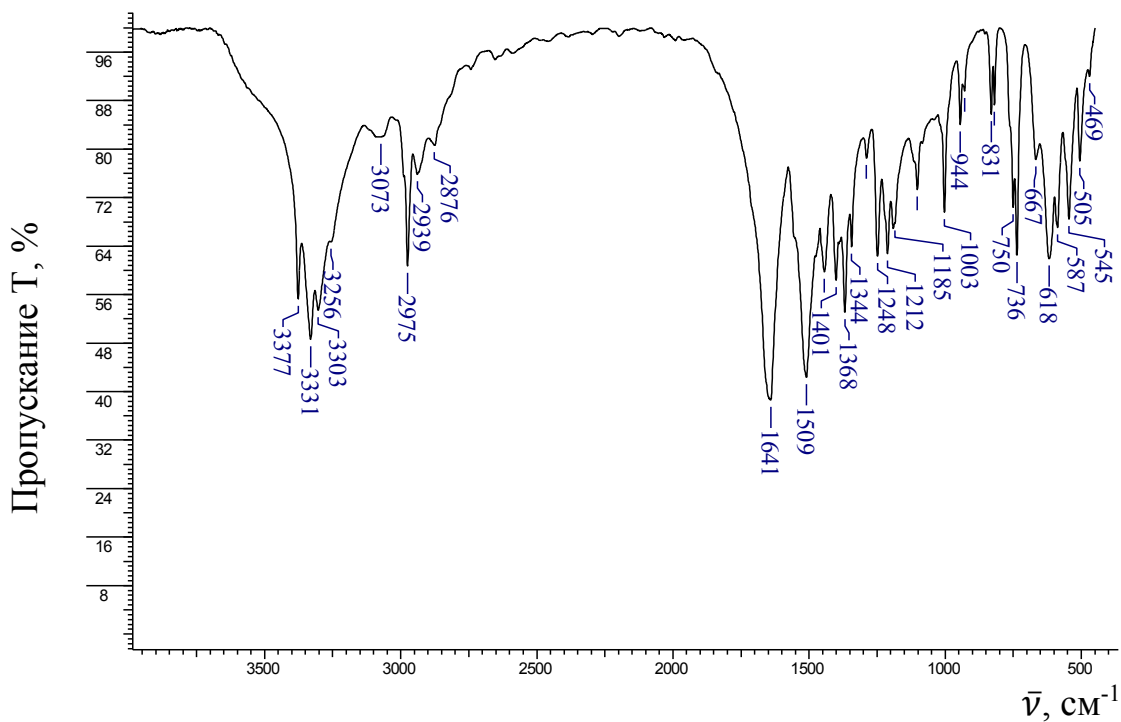
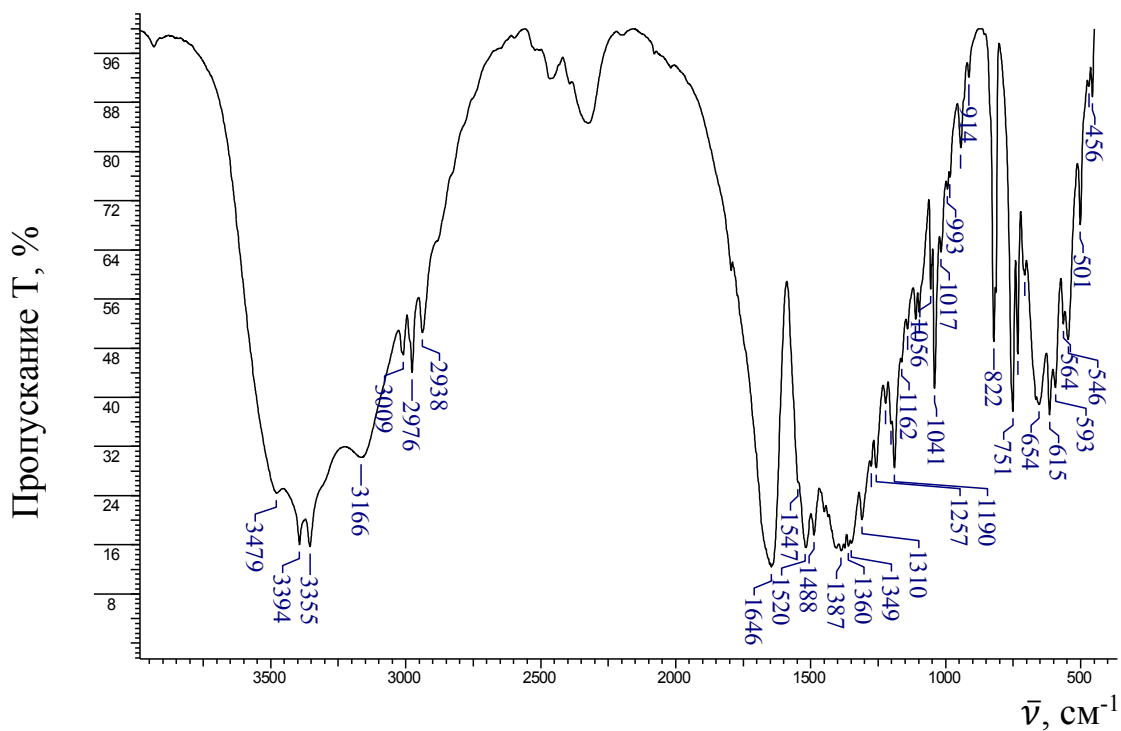
Продолжение Приложения Б

Рисунок Б.5 – ИК спектр $\{[\text{Sc}_2(\text{Sk})_3(\text{H}_2\text{O})_6]^{6+} \cdot 6(\text{NO}_3^-)\}_n \text{ V}$ Рисунок Б.6 – ИК спектр $\{[\text{Mn}(\text{Sk})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+} \cdot 2(\text{NO}_3^-)\}_n \text{ VI}$

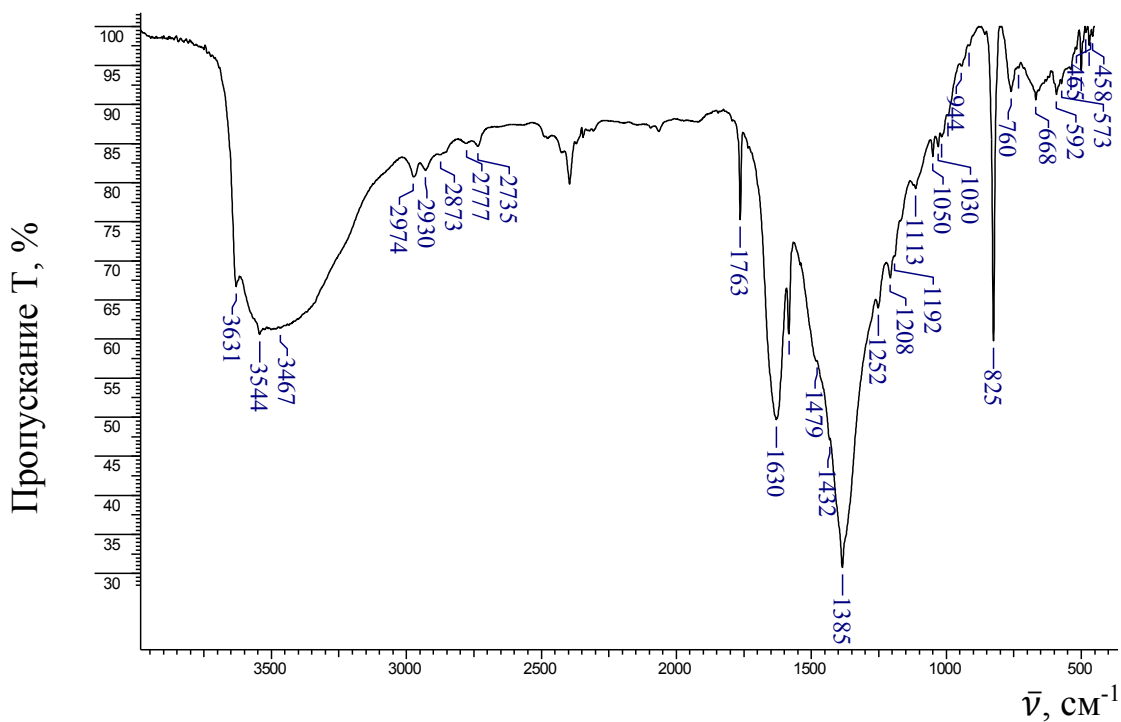
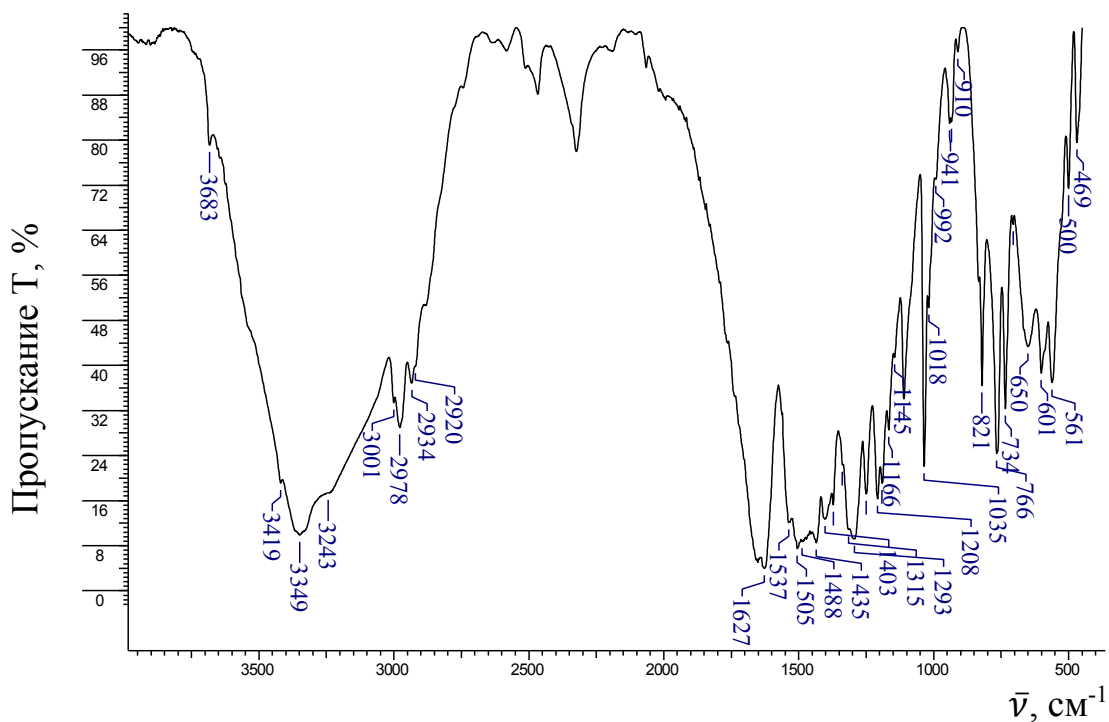
Продолжение Приложения Б

Рисунок Б.7 – ИК спектр $\{[\text{CoSk}_2(\text{H}_2\text{O}), \text{CoSk}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{4+} \cdot 4(\text{NO}_3^-)\}_n$ VIIРисунок Б.8 – ИК спектр $\{[\text{CuSk}_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+} \cdot 2(\text{NO}_3^-)\}_n$ VIII

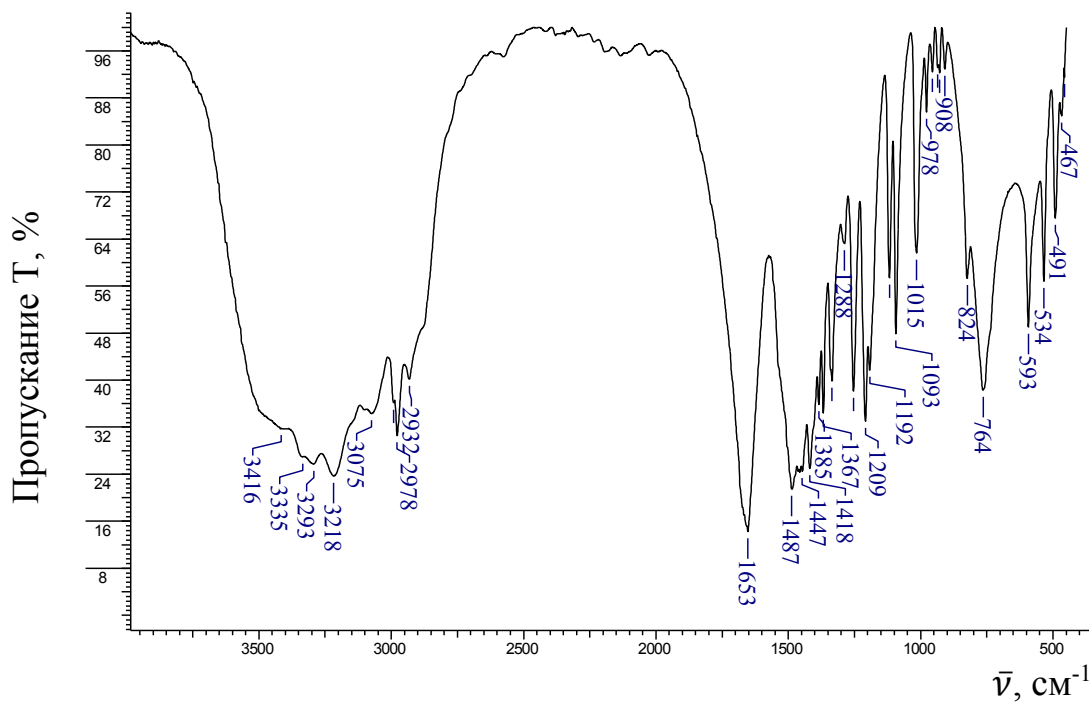
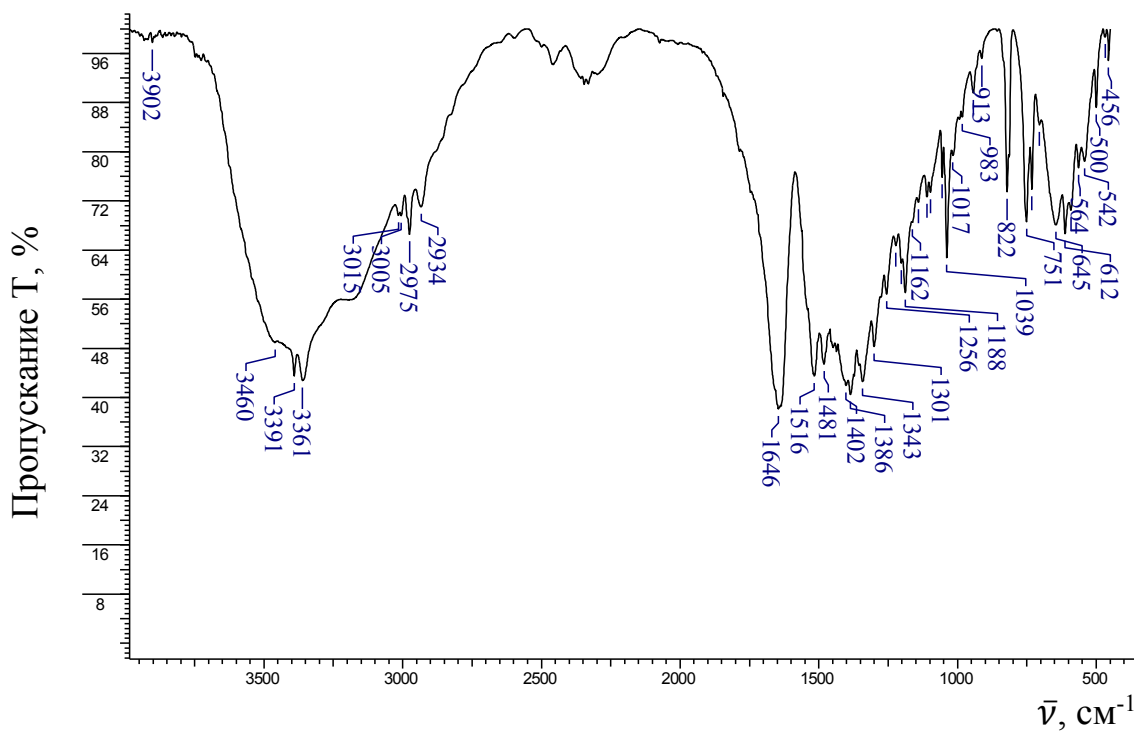
Продолжение Приложения Б

Рисунок Б.9 – ИК спектр $[\text{ZnSkCl}_2]_n$ IXРисунок Б.10 – ИК спектр $([\text{Ysk}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)_2]^+)_2 \cdot 2\text{NO}_3^-$ X

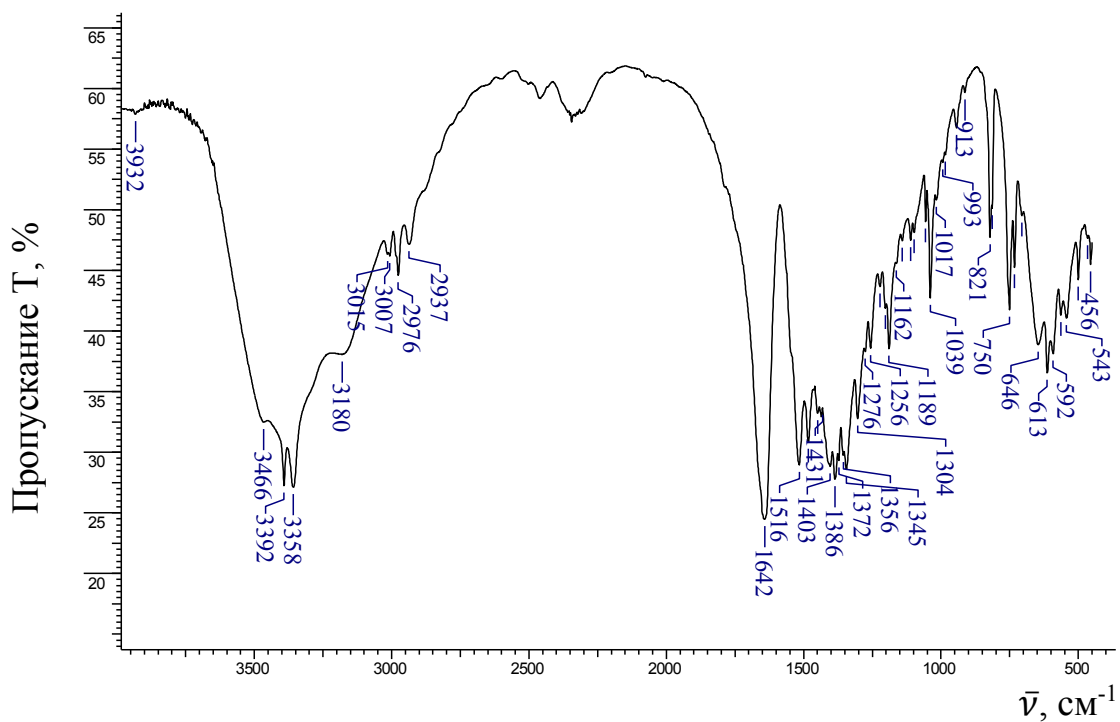
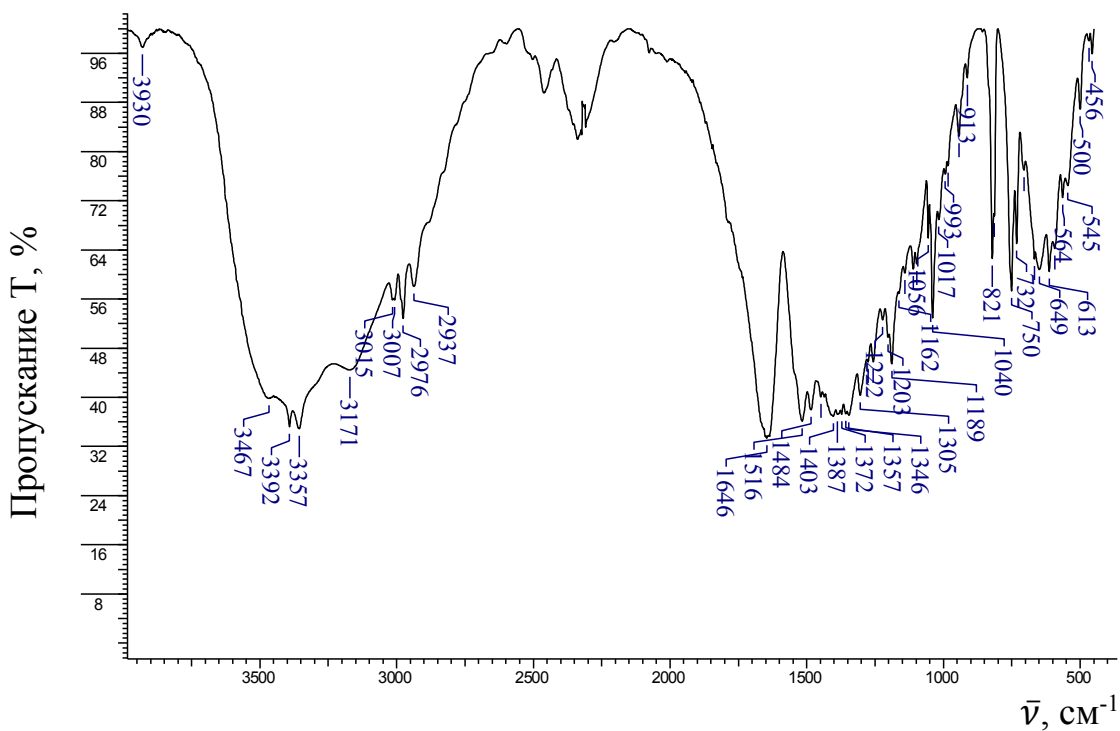
Продолжение Приложения Б

Рисунок Б.11 – ИК спектр $[\{\text{CdSk}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_2\}]_n$ XIРисунок Б.12 – ИК спектр $[\text{LaSk}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_3]_2$ XII

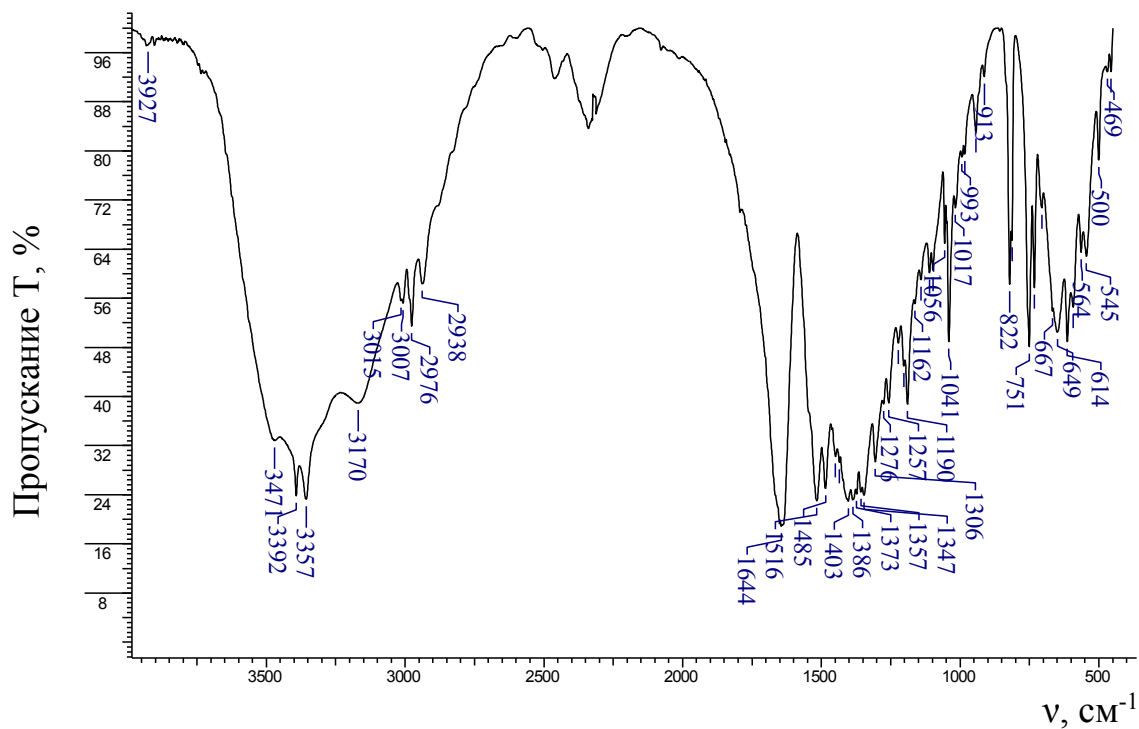
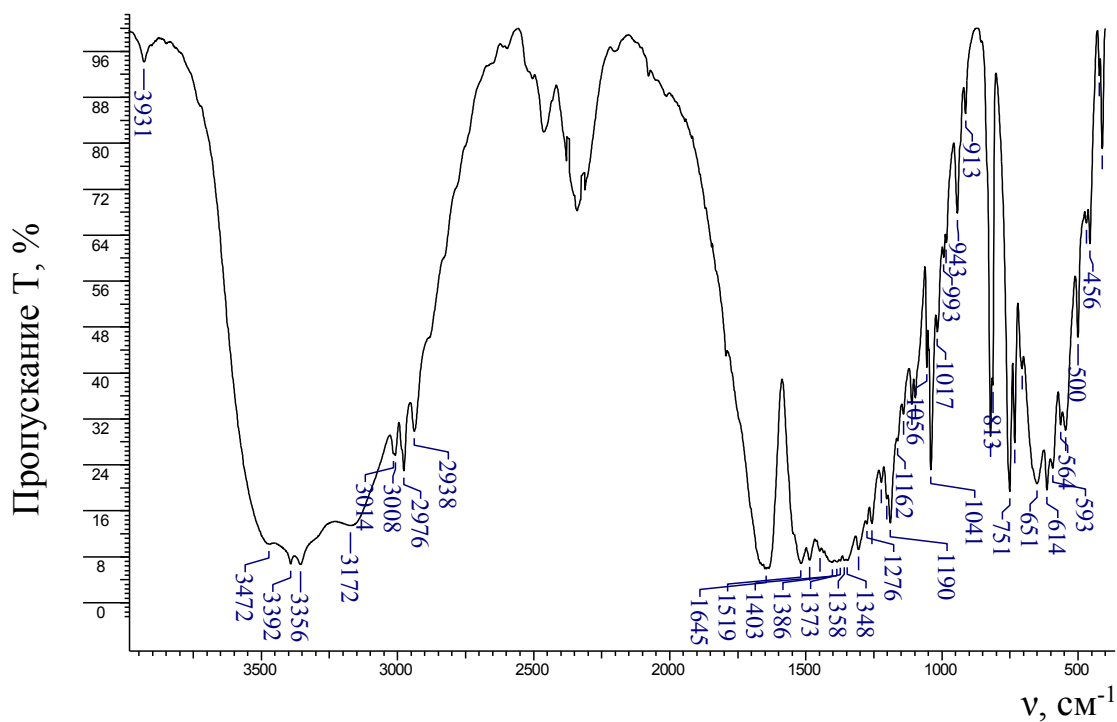
Продолжение Приложения Б

Рисунок Б.13 – ИК спектр $[\text{PrSk}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)_2]_2(\text{NO}_3)_2$ XIIIРисунок Б.14 – ИК спектр $[\text{NdSk}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)_2]_2(\text{NO}_3)_2$ XIV

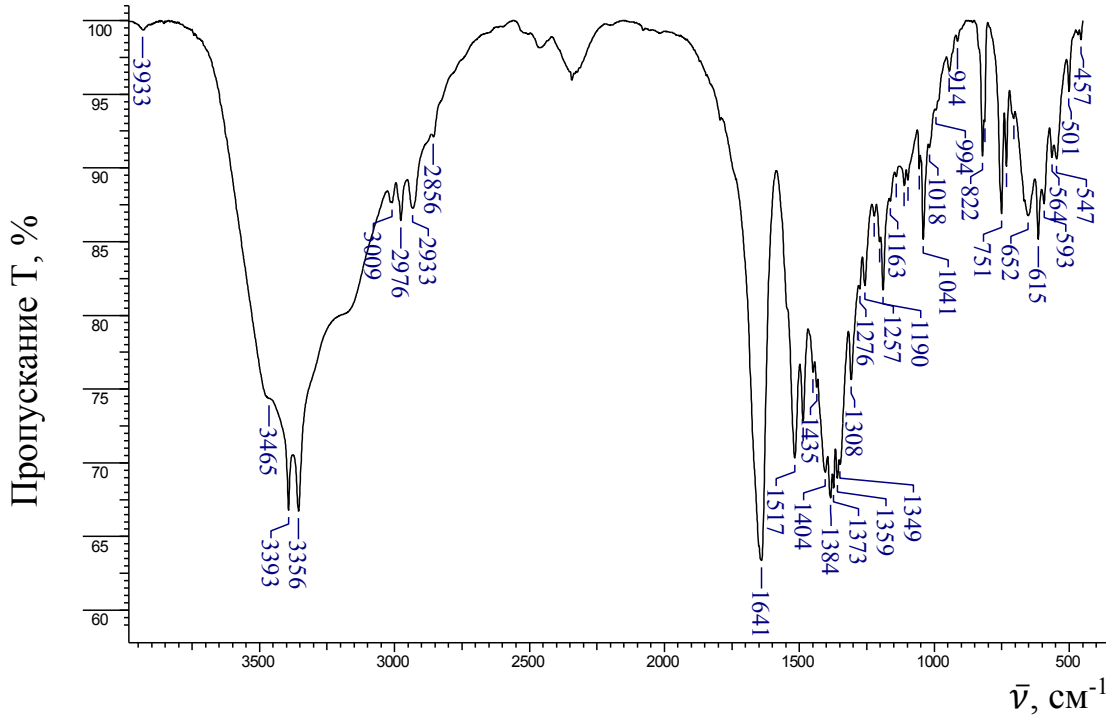
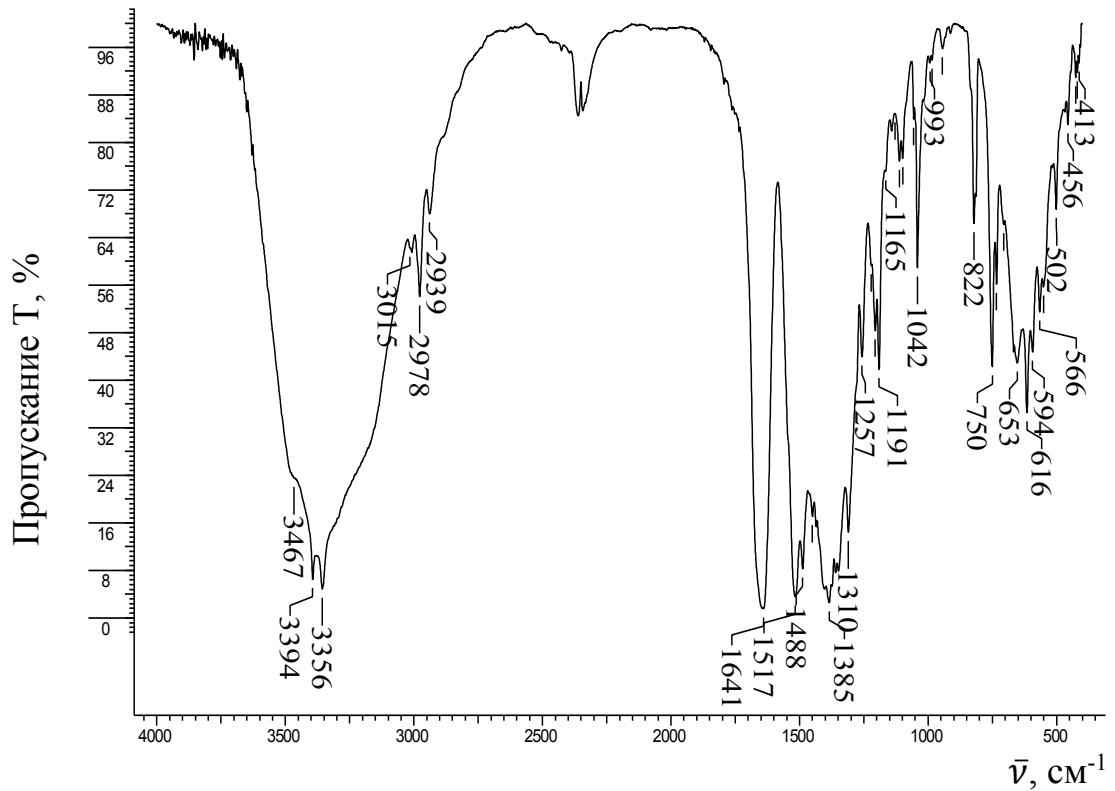
Продолжение Приложения Б

Рисунок Б.15 – ИК спектр $[\text{SmSk}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_3]_2$ XVРисунок Б.16 – ИК спектр $[\text{EuSk}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_3]_2$ XVI

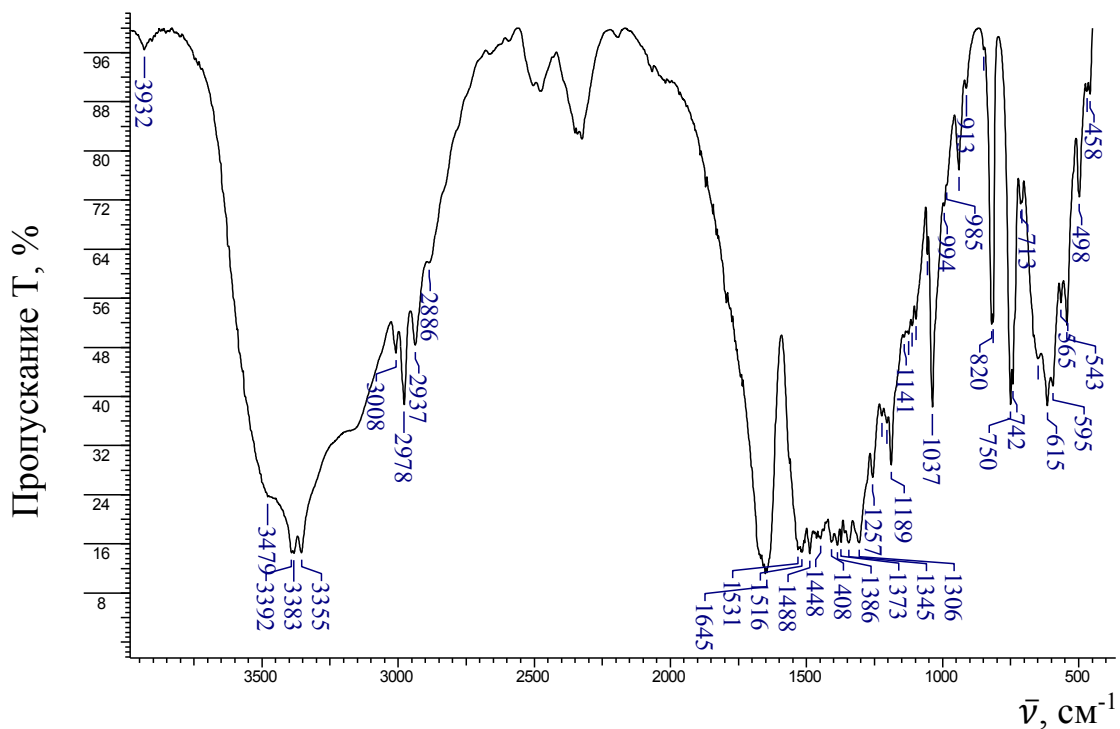
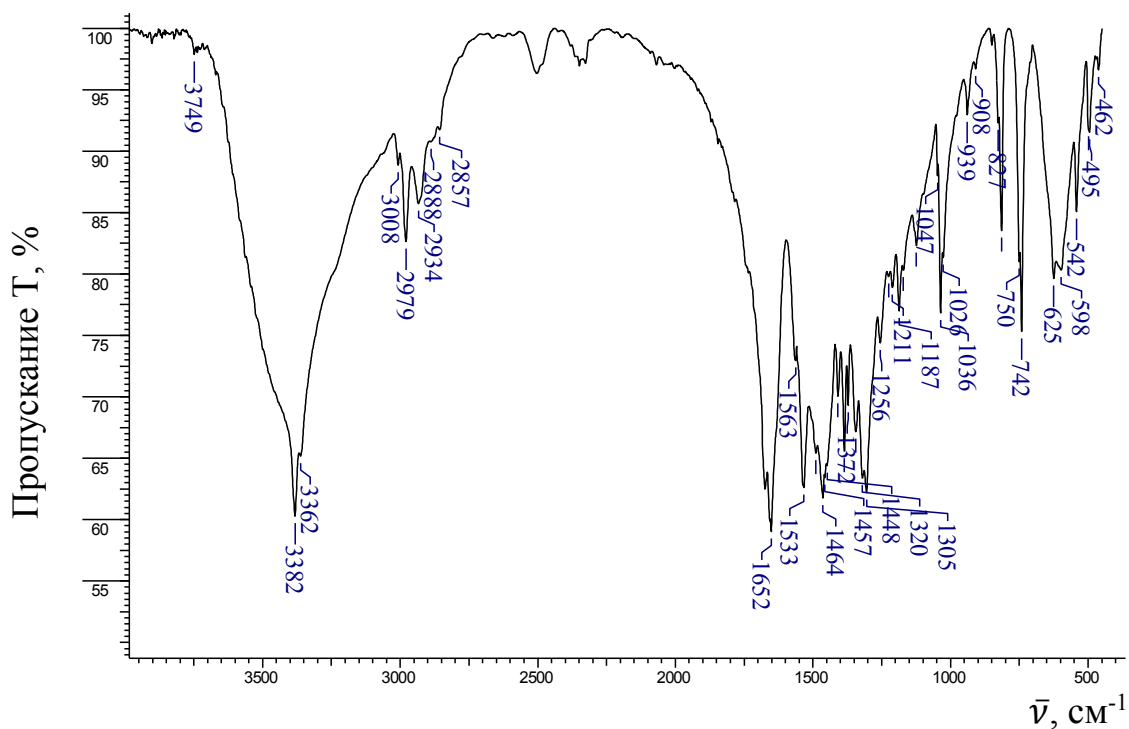
Продолжение Приложения Б

Рисунок Б.17 – ИК спектр $[\text{GdSk}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)_2]_2(\text{NO}_3)_2$ XVIIРисунок Б.18 – ИК спектр $[\text{TbSk}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_3]_2$ XVIII

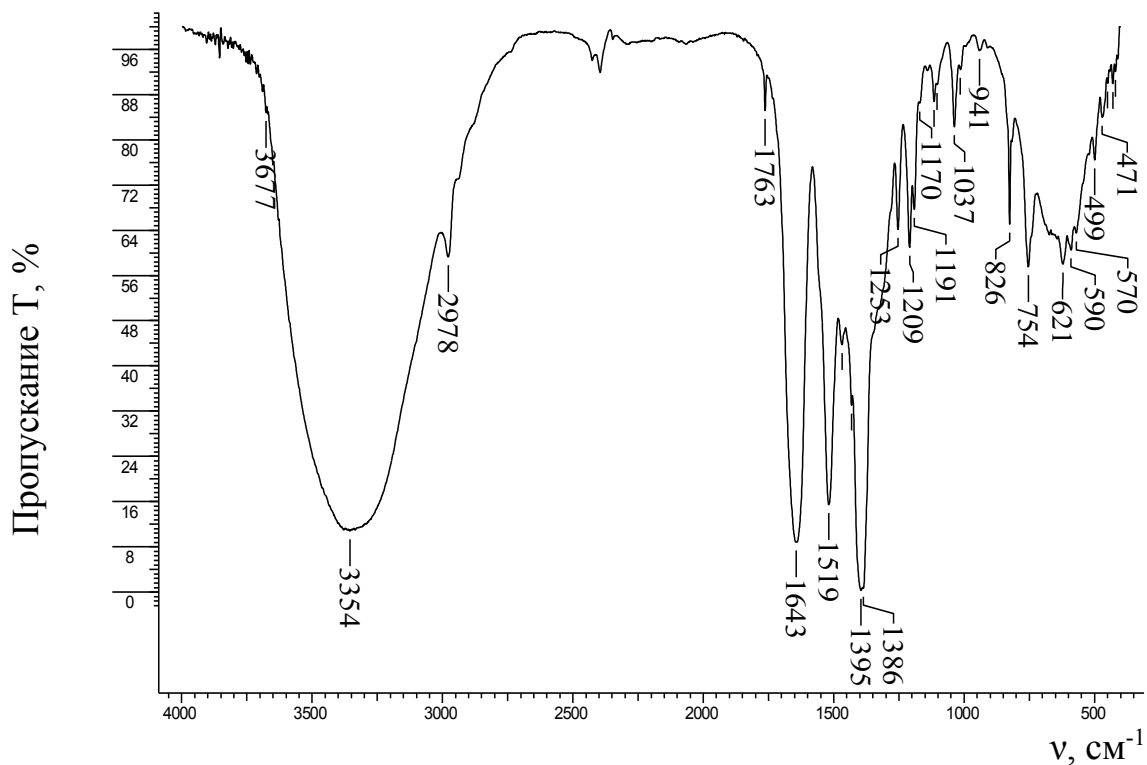
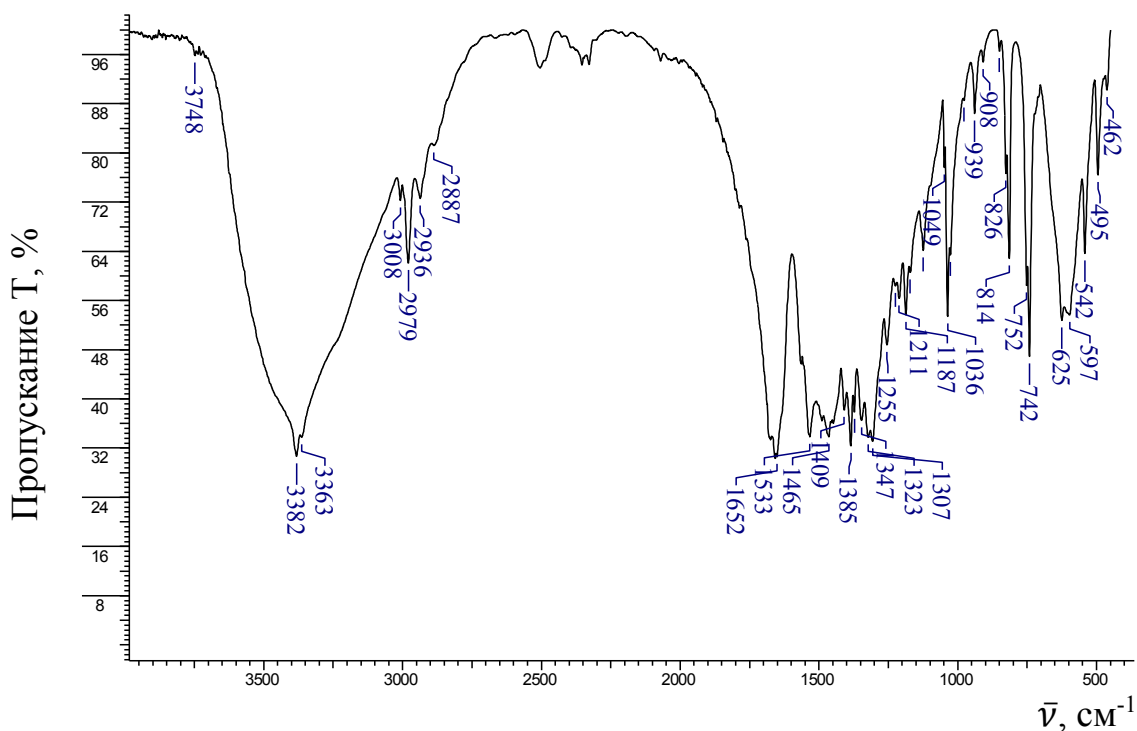
Продолжение Приложения Б

Рисунок Б.19 – ИК спектр $[\text{DySk}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_3]_2$ XIXРисунок Б.20 – ИК спектр $[\text{HoSk}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_3]_2$ XX

Продолжение Приложения Б

Рисунок Б.21 – ИК спектр $[\text{ErSk}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_3]_2$ XXIРисунок Б.22 – ИК спектр $[\text{TmSk}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_3]_2$ XXII

Продолжение Приложения Б

Рисунок Б.23 – ИК спектр $[\text{YbSk}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_3]_2$ XXIIIРисунок Б.24 – ИК спектр $[\text{LuSk}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_3]_2$ XXIV

Приложение В

Таблица В.1 – Основные кристаллографические данные и характеристики рентгеноструктурного эксперимента

Соединение	$[\text{ZnCl}_2\text{Sk}]_n$	$\{[\text{Mn}(\text{Sk})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+} \cdot 2(\text{NO}_3^-)\}_n$	$[\text{Nd}(\text{NO}_3)_3\text{Sk}(\text{H}_2\text{O})_3]_2$
Формула	$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{Zn}$	$\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{O}_{12}\text{Mn}$	$\text{C}_{22}\text{H}_{52}\text{N}_{14}\text{O}_{28}\text{Nd}_2$
М, г/моль	376,58	695,61	1249,26
Температура, К	293(2)	293(2)	293(2)
Излучение (λ , Å)	MoK α (0,71073)	MoK α (0,71073)	MoK α (0,71073)
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	P2 ₁	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n
Параметры ячейки:			
a, Å	6,2121(17)	12,3771(3)	6,52298(19)
b, Å	11,276(3)	14,8775(3)	15,6582(4)
c, Å	11,387(3)	18,1388(4)	21,7907(6)
β , град	94,99(3)	106,611(2)	94,800(3)
V, Å ³	794,6(3)	3200,70(12)	2217,85(10)
Z	2	4	2
d(выч.), г/см ³	1,574	1,444	1,871
μ , мм ⁻¹	1,887	0,486	2,423
F(000)	388	1468	1252
Размер кристалла, мм	0,2x0,2x0,15	0,47x0,34x0,05	0,6x0,16x0,1
Область углов θ , град	3,29–28,79	2,98–32,41	3,10–31,64
$2\theta_{\text{max}}$, град.	57,58	64,82	63,28
Интервалы индексов отражений	$-6 \leq h \leq 8$	$-14 \leq h \leq 17$	$-9 \leq h \leq 9$
	$-13 \leq k \leq 15$	$-22 \leq k \leq 10$	$-22 \leq k \leq 22$
	$-14 \leq l \leq 12$	$-27 \leq l \leq 13$	$-31 \leq l \leq 31$
Число измеренных рефлексов	4950	19527	44995
Число независимых рефлексов	2859 ($R_{\text{int}} = 0,058$)	10326 ($R_{\text{int}} = 0,0324$)	7187 ($R_{\text{int}} = 0,0531$)
Число рефлексов с $I > 2\sigma(I)$	2228	7489	6099
Число уточняемых переменных	185	414	302
R-фактор ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0,053,$ $wR_2 = 0,087$	$R_1 = 0,0451,$ $wR_2 = 0,0903$	$R_1 = 0,0374,$ $wR_2 = 0,0864$
R-фактор по всем отражениям	$R_1 = 0,074,$ $wR_2 = 0,102$	$R_1 = 0,0753,$ $wR_2 = 0,1025$	$R_1 = 0,0474,$ $wR_2 = 0,0913$
GOOF по F ²	0,99	1,011	1,009
$\Delta\rho_{\text{max}}$ и $\Delta\rho_{\text{min}}$, еÅ ⁻³	0,802 и -0,771	0,660 и -0,562	1,673 и -0,774
CCDC	877812	876570	876569
Литература	[225]	[234]	[226]

Продолжение Приложения В

Продолжение таблицы В.1

Соединение	$[(Y(NO_3)_2Sk(H_2O)_3)]^+ \cdot 2NO_3^-$	$[Dy(NO_3)_3Sk(H_2O)]_2$	$[Er(NO_3)_3Sk(H_2O)]_2$	$[Tm(NO_3)_3Sk(H_2O)]_2$
Формула	$C_{22}H_{52}N_{14}O_{28}Y_2$	$C_{22}H_{44}N_{14}O_{24}Dy_2$	$C_{22}H_{44}N_{14}O_{24}Er_2$	$C_{22}H_{44}N_{14}O_{24}Tm_2$
М, г/моль	1138,60	1213,71	1223,23	1226,57
Температура, К	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)
Излучение (λ , Å)	MoK α (0,71073)	MoK α (0,71073)	MoK α (0,71073)	MoK α (0,71073)
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c
Параметры ячейки:				
a, Å	6,4349(5)	6,4519(8)	6,4201(14)	6,4115(3)
b, Å	15,5739(9)	23,255(2)	23,258(5)	23,2278(10)
c, Å	21,6660(13)	13,7905(15)	13,758(2)	13,7307(6)
β , град	94,720(7)	98,481(11)	98,144(18)	98,186(4)
V, Å ³	2163,9(3)	2046,5(4)	2033,6(7)	2024,02(16)
Z	2	2	2	2
d(выч.), г/см ³	1,747	1,970	1,998	2,01
μ , мм ⁻¹	2,779	3,727	4,203	4,460
F(000)	1168	1196	1204	1208
Размер кристалла, мм	0,04 x 0,06 x 0,45	0,15x0,22x0,35	0,03x0,11x0,38	0,05x0,05x0,32
Область углов θ , град	3,12–26,37	3,02–25,00	2,99–24,99	3,00–29,00
$2\theta_{max}$, град.	52,74	50,00	49,98	58,00
Интервалы индексов отражений	-8 \leq h \leq 8	-7 \leq h \leq 7	-7 \leq h \leq 7	-8 \leq h \leq 7
	-19 \leq k \leq 19	-27 \leq k \leq 27	-27 \leq k \leq 27	-31 \leq k \leq 29
	-27 \leq l \leq 26	-15 \leq l \leq 16	-16 \leq l \leq 16	-13 \leq l \leq 17
Число измеренных рефлексов	12155	15517	23761	13511
Число независимых рефлексов	4407 (R _{int} = 0,0718)	3587 (R _{int} = 0,1273)	3581 (R _{int} = 0,2318)	4720 (R _{int} = 0,0435)
Число рефлексов с I > 2 σ (I)	3022	2273	2202	3712
Число уточняемых переменных	302	285	280	285
R-фактор (I > 2 σ (I))	R ₁ = 0,0465, wR ₂ = 0,0699	R ₁ = 0,0660, wR ₂ = 0,1309	R ₁ = 0,0861, wR ₂ = 0,1929	R ₁ = 0,0357, wR ₂ = 0,0570
R-фактор по всем отражениям	R ₁ = 0,0858, wR ₂ = 0,0789	R ₁ = 0,1204, wR ₂ = 0,1491	R ₁ = 0,1423, wR ₂ = 0,2194	R ₁ = 0,055, wR ₂ = 0,0623
GOOF по F ²	1,004	1,066	1,056	1,055
$\Delta\rho_{max}$ и $\Delta\rho_{min}$, eÅ ⁻³	0,450 и -0,433	1,617 и -1,287	3,571 и -1,983	0,856 и -0,737
CCDC	903389	924474	925788	925790
Литература	[227]	[237]	[236]	[238]

Продолжение Приложения В

Продолжение таблицы В.1

Соединение	[Tb(NO ₃) ₃ Sk(H ₂ O)] ₂	[Yb(NO ₃) ₃ Sk(H ₂ O)] ₂	[Ho(NO ₃) ₃ Sk(H ₂ O)] ₂	[Eu(NO ₃) ₃ Sk(H ₂ O)] ₂
Формула	C ₂₂ H ₄₄ N ₁₄ O ₂₄ Tb ₂	C ₂₂ H ₄₄ N ₁₄ O ₂₄ Yb ₂	C ₂₂ H ₄₄ N ₁₄ O ₂₄ Ho ₂	C ₂₂ H ₄₄ N ₁₄ O ₂₄ Eu ₂
М, г/моль	1206,55	1234,79	1218,57	1192,63
Температура, К	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)
Излучение (λ, Å)	MoKα (0,71073)	MoKα (0,71073)	MoKα (0,71073)	MoKα (0,71073)
Сингония	Моноклиная	Моноклиная	Моноклиная	Моноклиная
Пространственная группа	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c
Параметры ячейки:				
a, Å	6,4688(3)	6,4070(3)	6,4284(3)	6,48805(16)
b, Å	23,2498(10)	23,2702(11)	23,2266(10)	23,2586(4)
c, Å	13,8122(5)	13,7234(5)	13,7641(4)	13,8726(2)
β, град	98,583(4)	98,195(4)	98,363(4)	98,8220(19)
V, Å ³	2054,08(16)	2025,18(16)	2033,25(14)	2068,65(7)
Z	2	2	2	2
d(выч.), г/см ³	1,951	2,025	1,99	1,92
μ, мм ⁻¹	3,518	4,694	3,968	3,107
F(000)	1192	1212	1200	1184
Размер кристалла, мм	0,03x0,04x0,19	0,08x0,13x0,22	0,06x0,07x0,23	0,03x0,05x0,31
Область углов θ, град	2,98–29,00	3,00–28,90	2,99–32,49	2,97–32,53
2θ _{max} , град.	58,00	57,80	64,98	65,06
Интервалы индексов отражений	-8 ≤ h ≤ 8	-4 ≤ h ≤ 8	-9 ≤ h ≤ 9	-9 ≤ h ≤ 9
	-31 ≤ k ≤ 29	-30 ≤ k ≤ 26	-35 ≤ k ≤ 34	-34 ≤ k ≤ 34
	-18 ≤ l ≤ 18	-17 ≤ l ≤ 15	-20 ≤ l ≤ 19	-20 ≤ l ≤ 20
Число измеренных рефлексов	19305	7923	34503	44024
Число независимых рефлексов	4865 (R _{int} = 0,0847)	4469 (R _{int} = 0,0367)	6886 (R _{int} = 0,0415)	7072 (R _{int} = 0,0629)
Число рефлексов с I > 2σ(I)	3040	3511	5334	5044
Число уточняемых переменных	285	285	285	285
R-фактор (I > 2σ(I))	R ₁ = 0,0462, wR ₂ = 0,0588	R ₁ = 0,0401, wR ₂ = 0,0557	R ₁ = 0,0275, wR ₂ = 0,0446	R ₁ = 0,0330, wR ₂ = 0,0505
R-фактор по всем отражениям	R ₁ = 0,1033, wR ₂ = 0,0706	R ₁ = 0,0616, wR ₂ = 0,0611	R ₁ = 0,0487, wR ₂ = 0,0492	R ₁ = 0,0654, wR ₂ = 0,0568
GOOF по F ²	0,998	1,046	1,042	0,975
Δρ _{max} и Δρ _{min} , eÅ ⁻³	0,951 и -1,060	0,689 и -0,971	0,829 и -0,646	1,044 и -0,580
CCDC	924473	924466	924467	924469
Литература	[237]	[240]	[233]	[237]

Продолжение Приложения В

Продолжение таблицы В.1

Соединение	[Sm(NO ₃) ₃ Sk(H ₂ O)] ₂	[(Gd(NO ₃) ₂ Sk(H ₂ O) ₃)] ⁺ ₂ ·2NO ₃ ⁻	[Lu(NO ₃) ₃ Sk(H ₂ O)] ₂
Формула	C ₂₂ H ₄₄ N ₁₄ O ₂₄ Sm ₂	C ₂₂ H ₅₂ N ₁₄ O ₂₈ Gd ₂	C ₂₂ H ₄₄ N ₁₄ O ₂₄ Lu ₂
М, г/моль	1189,41	1275,28	1238,65
Температура, К	293(2)	293(2)	293(2)
Излучение (λ, Å)	MoKα (0,71073)	MoKα (0,71073)	MoKα (0,71073)
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c
Параметры ячейки:			
a, Å	6,5018(7)	6,4705(7)	6,4143(3)
b, Å	23,265(2)	15,6158(17)	23,2926(9)
c, Å	13,9162(16)	21,737(2)	13,7506(6)
β, град	98,976(11)	94,697(10)	97,885(5)
V, Å ³	2079,2(4)	2189,0(4)	2034,99(16)
Z	2	2	2
d(выч.), г/см ³	1,90	1,94	2,021
μ, мм ⁻¹	2,90	3,11	4,927
F(000)	1180	1268	1216
Размер кристалла, мм	0,04x0,06x0,24	0,03x0,05x0,20	0,12x0,20x0,30
Область углов θ, град	2,96–25,00	3,11–28,45	3,02–32,52
2θ _{max} , град.	50,00	56,90	65,04
Интервалы индексов отражений	-7 ≤ h ≤ 7	-8 ≤ h ≤ 8	-9 ≤ h ≤ 9
	-27 ≤ k ≤ 15	-20 ≤ k ≤ 20	-34 ≤ k ≤ 35
	-12 ≤ l ≤ 16	-27 ≤ l ≤ 28	-19 ≤ l ≤ 20
Число измеренных рефлексов	6800	27758	39948
Число независимых рефлексов	3672 (R _{int} = 0,0943)	5052 (R _{int} = 0,2168)	6922 (R _{int} = 0,0311)
Число рефлексов с I > 2σ(I)	2010	2581	6019
Число уточняемых переменных	284	302	285
R-фактор (I > 2σ(I))	R ₁ = 0,0656, wR ₂ = 0,1227	R ₁ = 0,0657, wR ₂ = 0,0704	R ₁ = 0,0221, wR ₂ = 0,0420
R-фактор по всем отражениям	R ₁ = 0,1456, wR ₂ = 0,1467	R ₁ = 0,1722, wR ₂ = 0,0921	R ₁ = 0,0299, wR ₂ = 0,0440
GOOF по F ²	0,952	0,969	1,120
Δρ _{max} и Δρ _{min} , eÅ ⁻³	1,446 и -0,807	2,096 и -1,327	0,507 и -0,831
CCDC	924470	924472	925789
Литература	[237]	[237]	[239]

Продолжение Приложения В

Продолжение таблицы В.1

Соединение	$[\text{La}(\text{NO}_3)_3\text{Sk}(\text{H}_2\text{O})_2]_2$	$\text{Sk} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\{[\text{CuSk}_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+} \cdot 2(\text{NO}_3^-)\}_n$	$\{[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})\text{Sk}]\}_n$
Формула	$\text{C}_{22}\text{H}_{48}\text{N}_{14}\text{O}_{26}\text{La}_2$	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_3$	$\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{N}_{10}\text{O}_{11}\text{Cu}$	$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_9\text{Cd}$
М, г/моль	1202,56	258,33	686,20	494,75
Температура, К	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)
Излучение (λ , Å)	MoK α (0,71073)	MoK α (0,71073)	MoK α (0,71073)	MoK α (0,71073)
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Триклинная
Пространственная группа	$P2_1/n$	$P2_1/c$	$P2/c$	$P\bar{1}$
Параметры ячейки:				
a, Å	14,2401(2)	5,7118(7)	12,5237(6)	8,9967(4)
b, Å	7,38458(11)	17,842(2)	7,3310(3)	9,6011(4)
c, Å	21,0218(4)	13,5905(16)	16,8926(8)	12,5131(7)
β , град	101,9570(15)	91,621(11)	92,569(4)	73,465(5)
V, Å ³	2162,64(6)	1384,5(3)	1549,38(13)	918,26(8)
Z	2	4	2	2
d(выч.), г/см ³	1,847	1,239	1,471	1,789
μ , мм ⁻¹	2,053	0,091	0,776	1,248
F(000)	1200	560	722	500
Размер кристалла, мм	0,10x0,16x0,24	0,14x0,17x0,27	0,05x0,12x0,27	0,06x0,34x0,42
Область углов θ , град	2,92–32,52	3,00–25,00	2,85–25,05	3,12–32,28
$2\theta_{\text{max}}$, град.	65,04	50,00	50,10	64,56
Интервалы индексов отражений	$-21 \leq h \leq 21$	$-6 \leq h \leq 6$	$-14 \leq h \leq 14$	$-13 \leq h \leq 13$
	$-11 \leq k \leq 10$	$-21 \leq k \leq 21$	$-8 \leq k \leq 8$	$-14 \leq k \leq 11$
	$-30 \leq l \leq 31$	$-16 \leq l \leq 16$	$-18 \leq l \leq 20$	$-18 \leq l \leq 18$
Число измеренных рефлексов	45768	12798	8791	11743
Число независимых рефлексов	7374 ($R_{\text{int}} = 0,0391$)	2425 ($R_{\text{int}} = 0,0613$)	2736 ($R_{\text{int}} = 0,0770$)	5973 ($R_{\text{int}} = 0,0271$)
Число рефлексов с $I > 2\sigma(I)$	5967	1400	1734	5154
Число уточняемых переменных	293	167	204	249
R-фактор ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0,0254$, $wR_2 = 0,0455$	$R_1 = 0,0843$, $wR_2 = 0,2382$	$R_1 = 0,0510$, $wR_2 = 0,0906$	$R_1 = 0,0335$, $wR_2 = 0,0779$
R-фактор по всем отражениям	$R_1 = 0,0394$, $wR_2 = 0,0496$	$R_1 = 0,1393$, $wR_2 = 0,2633$	$R_1 = 0,0992$, $wR_2 = 0,1041$	$R_1 = 0,0421$, $wR_2 = 0,0842$
GOOF по F ²	1,023	1,063	0,955	1,066
$\Delta\rho_{\text{max}}$ и $\Delta\rho_{\text{min}}$, еÅ ⁻³	0,429 и -0,421	0,383 и -0,267	0,503 и -0,362	1,215 и -0,734
CCDC	903388	911024	903386	903387
Литература	[228]	[232]	[235]	[229]

Продолжение Приложения В

Продолжение таблицы В.1

Соединение	$\{[\text{CoSk}_2(\text{H}_2\text{O}), \text{CoSk}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{4+} \cdot 4(\text{NO}_3^-)\}_n$	$([\text{Pr}(\text{NO}_3)_2\text{Sk}(\text{H}_2\text{O})_3])^+ \cdot 2\text{NO}_3^-$
Формула	$\text{C}_{44}\text{H}_{86}\text{N}_{20}\text{O}_{23}\text{Co}_2$	$\text{C}_{22}\text{H}_{52}\text{N}_{14}\text{O}_{28}\text{Pr}_2$
М, г/моль	1381,19	1242,60
Температура, К	293(2)	293(2)
Излучение (λ , Å)	MoK α (0,71073)	MoK α (0,71073)
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	P2/c	P2 ₁ /n
Параметры ячейки:		
a, Å	26,1284(6)	6,5351(3)
b, Å	7,1763(2)	15,6937(5)
c, Å	17,1825(5)	21,8019(6)
β , град	105,042(3)	94,744(3)
V, Å ³	3111,43(15)	2228,32(13)
Z	2	2
d(выч.), г/см ³	1,474	1,852
μ , мм ⁻¹	0,625	2,268
F(000)	1456	1248
Размер кристалла, мм	0,07x0,14x0,27	0,04x0,06x0,27
Область углов θ , град	2,84–28,96	3,10–27,50
$2\theta_{\text{max}}$, град.	57,92	55,00
Интервалы индексов отражений	$-35 \leq h \leq 33$	$-8 \leq h \leq 8$
	$-9 \leq k \leq 9$	$-20 \leq k \leq 20$
	$-23 \leq l \leq 20$	$-28 \leq l \leq 28$
Число измеренных рефлексов	27988	37070
Число независимых рефлексов	7392 ($R_{\text{int}} = 0,0464$)	5122 ($R_{\text{int}} = 0,0872$)
Число рефлексов с $I > 2\sigma(I)$	4797	3899
Число уточняемых переменных	415	302
R-фактор ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0,0477,$ $wR_2 = 0,0949$	$R_1 = 0,0342,$ $wR_2 = 0,0520$
R-фактор по всем отражениям	$R_1 = 0,0907,$ $wR_2 = 0,1098$	$R_1 = 0,0576,$ $wR_2 = 0,0558$
GOOF по F ²	1,022	1,006
$\Delta\rho_{\text{max}}$ и $\Delta\rho_{\text{min}}$, е.Å ⁻³	0,328 и -0,377	0,630 и -0,524
CCDC	925792	924475
Литература	[231]	[230]

Продолжение Приложения В

Продолжение таблицы В.1

Соединение	$C_{11}H_{21}N_4O_2^+ \cdot NO_3^-$	$2(C_{11}H_{21}N_4O_2)^+ \cdot TeI_4^{2-} \cdot C_3H_6O$	$C_{11}H_{21}N_4O_2^+ \cdot Cl^-$	$\{[Sc_2(Sk)_3(H_2O)_6]^{6+} \cdot 6(NO_3^-)\}_n$
Формула	$C_{11}H_{21}N_5O_5$	$C_{25}H_{48}I_4N_8O_5Te$	$C_{11}H_{21}N_4O_2Cl$	$C_{33}H_{72}N_{18}O_{30}Sc_2$
М, г/моль	303,33	1175,91	276,77	1291,01
Температура, К	293(2)	293,15	293(2)	293(2)
Излучение (λ , Å)	MoK α (0,71073)	MoK α (0,71073)	MoK α (0,71073)	MoK α (0,71073)
Сингония	Триклинная	Триклинная	Тетрагональная	Тетрагональная
Пространственная группа	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P4_3$	$P\bar{4}2_1c$
Параметры ячейки:				
a, Å	8,7614(14)	10,4630(4)	6,4134(3)	21,9797(6)
b, Å	9,3904(18)	11,9372(6)	6,4134(3)	21,9797(6)
c, Å	10,028(2)	16,4118(5)	34,292(2)	12,7499(6)
α , град	63,27(2)	72,058(3)	90,00	90,00
β , град	78,591(16)	76,406(3)	90,00	90,00
γ , град	84,308(15)	87,029(3)	90,00	90,00
V, Å ³	722,3(2)	1895,04(12)	1410,49	6159,6(4)
Z	2	2	4	4
ρ (выч.), г/см ³	1,395	2,061	1,303	1,392
μ , мм ⁻¹	0,111	4,086	0,273	0,316
F(000)	324	1116	592	2712
Размер кристалла, мм	0,07x0,30x0,43	0,08x0,14x0,24	0,15x0,15x0,32	0,06x0,10x0,41
Область углов θ , град	3,01–32,52	2,94–32,58	3,18–31,91	2,93–25,05
$2\theta_{max}$, град.	65,04	65,16	63,82	50,10
Интервалы индексов отражений	$-13 \leq h \leq 12$	$-15 \leq h \leq 15$	$-6 \leq h \leq 9$	$-26 \leq h \leq 26$
	$-13 \leq k \leq 13$	$-17 \leq k \leq 17$	$-7 \leq k \leq 7$	$-26 \leq k \leq 26$
	$-14 \leq l \leq 14$	$-24 \leq l \leq 24$	$-50 \leq l \leq 49$	$-15 \leq l \leq 15$
Число измеренных рефлексов	12728	35916	6070	94020
Число независимых рефлексов	4754 ($R_{int} = 0,0384$)	12287 ($R_{int} = 0,0550$)	3860 ($R_{int} = 0,0245$)	5442 ($R_{int} = 0,1726$)
Число рефлексов с $I > 2\sigma(I)$	2896	9163	2956	3665
Число уточняемых переменных	195	388	168	413
R-фактор ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0,0600$, $wR_2 = 0,1411$	$R_1 = 0,0765$, $wR_2 = 0,1875$	$R_1 = 0,0535$, $wR_2 = 0,1273$	$R_1 = 0,056$, $wR_2 = 0,1151$
R-фактор по всем отражениям	$R_1 = 0,1093$, $wR_2 = 0,1736$	$R_1 = 0,1037$, $wR_2 = 0,2053$	$R_1 = 0,0813$, $wR_2 = 0,1571$	$R_1 = 0,0943$, $wR_2 = 0,1271$
GOOF по F ²	1,035	1,075	1,088	1,003
$\Delta\rho_{max}$ и $\Delta\rho_{min}$, еÅ ⁻³	0,484 и -0,297	7,011 и -1,969	0,302 и -0,264	0,339, -0,324
CCDC	893221	893222	893220	925791
Литература	–	–	–	[249]

Приложение Г

Таблица Г.1 – Длины связей и валентные углы в структуре I

Длины связей			
Связь	d, Å	Связь	d, Å
O(1)–C(1)	1,249(4)	N(4)–C(8)	1,472(4)
O(2)–C(7)	1,258(4)	C(2)–C(3)	1,522(5)
N(1)–C(1)	1,357(4)	C(2)–C(6)	1,516(5)
N(1)–C(4)	1,467(4)	C(2)–C(5)	1,529(5)
N(2)–C(1)	1,329(5)	C(3)–C(4)	1,543(5)
N(2)–C(2)	1,462(4)	C(4)–C(9)	1,527(5)
N(3)–C(4)	1,474(4)	C(8)–C(9)	1,533(5)
N(3)–C(7)	1,353(5)	C(8)–C(10)	1,531(5)
N(4)–C(7)	1,331(5)	C(8)–C(11)	1,514(5)
Валентные углы			
Угол	ω, град	Угол	ω, град
C(1)N(1)C(4)	128,0(3)	N(1)C(4)C(3)	108,1(3)
C(1)N(2)C(2)	122,7(3)	N(1)C(4)C(9)	108,4(3)
C(7)N(3)C(4)	128,4(3)	N(3)C(4)C(3)	107,6(3)
C(7)N(4)C(8)	123,3(3)	N(3)C(4)C(9)	107,7(3)
O(1)C(1)N(1)	119,3(3)	C(9)C(4)C(3)	117,0(3)
O(1)C(1)N(2)	122,7(3)	O(2)C(7)N(3)	119,9(3)
N(2)C(1)N(1)	117,9(3)	O(2)C(7)N(4)	122,0(3)
N(2)C(2)C(3)	106,9(3)	N(4)C(7)N(3)	118,1(3)
N(2)C(2)C(6)	108,9(3)	N(4)C(8)C(9)	106,8(3)
N(2)C(2)C(5)	108,0(3)	N(4)C(8)C(10)	109,2(3)
C(3)C(2)C(5)	109,6(3)	N(4)C(8)C(11)	108,6(3)
C(6)C(2)C(3)	113,5(3)	C(10)C(8)C(9)	113,6(3)
C(6)C(2)C(5)	109,7(3)	C(11)C(8)C(9)	109,0(3)
C(2)C(3)C(4)	115,7(3)	C(11)C(8)C(10)	109,4(3)
N(1)C(4)N(3)	107,7(3)	C(4)C(9)C(8)	117,2(3)

Продолжение Приложения Г

Таблица Г.2 – Длины связей и валентные углы в структуре II

Длины связей			
Связь	d, Å	Связь	d, Å
O(1)–C(1)	1,316(4)	N(4)–C(8)	1,461(5)
O(2)–C(7)	1,240(4)	C(4)–C(3)	1,541(4)
N(2)–C(1)	1,298(5)	C(4)–C(9)	1,529(5)
N(2)–C(2)	1,475(5)	C(3)–C(2)	1,531(4)
N(1)–C(1)	1,328(4)	C(2)–C(5)	1,530(5)
N(1)–C(4)	1,482(4)	C(2)–C(6)	1,525(5)
N(3)–C(4)	1,453(4)	C(8)–C(9)	1,525(4)
N(3)–C(7)	1,370(4)	C(8)–C(10)	1,531(6)
N(4)–C(7)	1,336(5)	C(8)–C(11)	1,536(5)
Валентные углы			
Угол	ω, град	Угол	ω, град
C(1)N(2)C(2)	122,8(2)	N(2)C(2)C(5)	107,4(3)
C(1)N(1)C(4)	125,3(3)	N(2)C(2)C(6)	108,5(3)
C(7)N(3)C(4)	126,5(3)	C(5)C(2)C(3)	108,2(3)
C(7)N(4)C(8)	124,8(3)	C(6)C(2)C(3)	115,3(3)
O(1)C(1)N(1)	119,8(3)	C(6)C(2)C(5)	109,9(3)
N(2)C(1)O(1)	117,1(3)	O(2)C(7)N(3)	119,2(3)
N(2)C(1)N(1)	123,2(3)	O(2)C(7)N(4)	122,6(3)
N(1)C(4)C(3)	106,3(2)	N(4)C(7)N(3)	118,2(3)
N(1)C(4)C(9)	111,9(3)	N(4)C(8)C(9)	107,6(3)
N(3)C(4)N(1)	107,5(3)	N(4)C(8)C(10)	110,0(3)
N(3)C(4)C(3)	107,8(3)	N(4)C(8)C(11)	108,1(3)
N(3)C(4)C(9)	109,6(2)	C(9)C(8)C(10)	113,2(3)
C(9)C(4)C(3)	113,4(3)	C(9)C(8)C(11)	108,6(3)
C(2)C(3)C(4)	116,2(3)	C(10)C(8)C(11)	109,2(3)
N(2)C(2)C(3)	107,2(3)	C(8)C(9)C(4)	115,9(3)

Продолжение Приложения Г

Таблица Г.3 – Длины связей и валентные углы в структуре III

Длины связей			
Связь	d, Å	Связь	d, Å
O(1)–C(1)	1,309(2)	N(4)–C(7)	1,323(2)
O(2)–C(7)	1,267(2)	N(4)–C(8)	1,467(2)
O(3)–N(5)	1,220(3)	C(2)–C(3)	1,532(2)
O(4)–N(5)	1,256(2)	C(2)–C(5)	1,525(3)
O(5)–N(5)	1,237(2)	C(2)–C(6)	1,519(3)
N(1)–C(1)	1,329(2)	C(3)–C(4)	1,535(3)
N(1)–C(4)	1,475(2)	C(4)–C(9)	1,531(2)
N(2)–C(1)	1,305(2)	C(8)–C(9)	1,536(2)
N(2)–C(2)	1,468(2)	C(8)–C(10)	1,524(3)
N(3)–C(4)	1,459(2)	C(8)–C(11)	1,529(3)
N(3)–C(7)	1,345(2)		
Валентные углы			
Угол	ω, град	Угол	ω, град
C(1)N(1)C(4)	125,13(16)	N(1)C(4)C(3)	107,48(13)
C(1)N(2)C(2)	123,25(14)	N(1)C(4)C(9)	108,24(15)
C(7)N(3)C(4)	126,25(15)	N(3)C(4)N(1)	106,19(14)
C(7)N(4)C(8)	125,56(14)	N(3)C(4)C(3)	108,82(15)
O(3)N(5)O(4)	120,14(19)	N(3)C(4)C(9)	107,47(13)
O(3)N(5)O(5)	119,61(18)	C(9)C(4)C(3)	118,05(16)
O(5)N(5)O(4)	120,17(19)	O(2)C(7)N(3)	119,87(16)
O(1)C(1)N(1)	120,33(17)	O(2)C(7)N(4)	120,53(15)
N(2)C(1)O(1)	116,83(15)	N(4)C(7)N(3)	119,59(16)
N(2)C(1)N(1)	122,81(16)	N(4)C(8)C(9)	107,83(14)
N(2)C(2)C(3)	106,90(15)	N(4)C(8)C(10)	109,54(16)
N(2)C(2)C(5)	107,73(16)	N(4)C(8)C(11)	107,08(16)
N(2)C(2)C(6)	109,03(16)	C(10)C(8)C(9)	114,34(16)
C(5)C(2)C(3)	108,28(16)	C(10)C(8)C(11)	109,36(18)
C(6)C(2)C(3)	114,78(16)	C(11)C(8)C(9)	108,43(17)
C(6)C(2)C(5)	109,86(18)	C(4)C(9)C(8)	115,87(14)
C(2)C(3)C(4)	117,04(15)		

Продолжение Приложения Г

Таблица Г.4 – Длины связей в структуре IV

Связь	d, Å	Связь	d, Å
I(1)–Te(1)	2,9252(7)	N(7)–C(15)	1,493(10)
I(2)–Te(1)	2,8930(7)	N(8)–C(12)	1,303(10)
I(3)–Te(1)	3,0253(7)	N(8)–C(20)	1,469(11)
I(4)–Te(1)	2,9881(7)	C(2)–C(5)	1,526(11)
O(1)–C(1)	1,260(9)	C(2)–C(8)	1,546(11)
O(2)–C(3)	1,305(9)	C(4)–C(5)	1,553(10)
O(3)–C(12)	1,295(9)	C(4)–C(6)	1,516(12)
O(4)–C(14)	1,295(9)	C(4)–C(7)	1,538(12)
O(5)–C(23)	1,209(11)	C(8)–C(9)	1,534(11)
N(1)–C(1)	1,346(9)	C(9)–C(10)	1,543(12)
N(1)–C(2)	1,445(10)	C(9)–C(11)	1,539(13)
N(2)–C(2)	1,473(10)	C(13)–C(16)	1,526(11)
N(2)–C(3)	1,324(9)	C(13)–C(19)	1,545(11)
N(3)–C(3)	1,320(10)	C(15)–C(16)	1,538(11)
N(3)–C(4)	1,460(11)	C(15)–C(17)	1,508(12)
N(4)–C(1)	1,332(10)	C(15)–C(18)	1,529(12)
N(4)–C(9)	1,470(10)	C(19)–C(20)	1,524(11)
N(5)–C(12)	1,337(9)	C(20)–C(21)	1,531(11)
N(5)–C(13)	1,443(10)	C(20)–C(22)	1,535(12)
N(6)–C(13)	1,474(10)	C(23)–C(24)	1,482(14)
N(6)–C(14)	1,339(9)	C(23)–C(25)	1,483(14)
N(7)–C(14)	1,314(10)		

Продолжение Приложения Г

Таблица Г.5 – Валентные углы в структуре IV

Угол	ω , град	Угол	ω , град	Угол	ω , град
I(1)Te(1)I(3)	93,97(2)	O(2)C(3)N(2)	116,8(7)	N(6)C(13)C(16)	105,9(6)
I(1)Te(1)I(4)	178,49(2)	O(2)C(3)N(3)	121,2(7)	N(6)C(13)C(19)	113,2(7)
I(2)Te(1)I(1)	91,18(2)	N(3)C(3)N(2)	121,9(7)	C(16)C(13)C(19)	112,1(7)
I(2)Te(1)I(3)	174,84(2)	N(3)C(4)C(5)	107,5(6)	O(4)C(14)N(6)	117,6(7)
I(2)Te(1)I(4)	87,46(2)	N(3)C(4)C(6)	109,4(7)	O(4)C(14)N(7)	121,0(7)
I(4)Te(1)I(3)	87,39(2)	N(3)C(4)C(7)	108,2(7)	N(7)C(14)N(6)	121,4(7)
C(1)N(1)C(2)	127,7(7)	C(6)C(4)C(5)	114,1(6)	N(7)C(15)C(16)	106,5(6)
C(3)N(2)C(2)	124,1(7)	C(6)C(4)C(7)	109,3(7)	N(7)C(15)C(17)	110,0(7)
C(3)N(3)C(4)	125,5(7)	C(7)C(4)C(5)	108,0(7)	N(7)C(15)C(18)	105,1(6)
C(1)N(4)C(9)	124,0(7)	C(2)C(5)C(4)	115,7(7)	C(17)C(15)C(16)	115,0(7)
C(12)N(5)C(13)	126,4(7)	C(9)C(8)C(2)	116,1(7)	C(17)C(15)C(18)	110,7(7)
C(14)N(6)C(13)	123,8(7)	N(4)C(9)C(8)	108,2(7)	C(18)C(15)C(16)	109,0(7)
C(14)N(7)C(15)	125,7(6)	N(4)C(9)C(10)	107,8(7)	C(13)C(16)C(15)	116,8(7)
C(12)N(8)C(20)	123,5(7)	N(4)C(9)C(11)	109,7(7)	C(20)C(19)C(13)	114,6(7)
O(1)C(1)N(1)	118,1(7)	C(8)C(9)C(10)	107,8(7)	N(8)C(20)C(19)	107,7(6)
O(1)C(1)N(4)	122,3(7)	C(8)C(9)C(11)	112,7(7)	N(8)C(20)C(21)	106,8(7)
N(4)C(1)N(1)	119,7(7)	C(11)C(9)C(10)	110,5(8)	N(8)C(20)C(22)	109,0(7)
N(1)C(2)N(2)	106,9(6)	O(3)C(12)N(5)	115,0(7)	C(19)C(20)C(21)	107,7(7)
N(1)C(2)C(5)	108,1(7)	O(3)C(12)N(8)	124,3(7)	C(19)C(20)C(22)	114,8(7)
N(1)C(2)C(8)	107,9(6)	N(8)C(12)N(5)	120,7(7)	C(21)C(20)C(22)	110,5(7)
N(2)C(2)C(5)	107,8(6)	N(5)C(13)N(6)	107,6(6)	O(5)C(23)C(24)	123,0(10)
N(2)C(2)C(8)	112,8(7)	N(5)C(13)C(16)	109,1(7)	O(5)C(23)C(25)	120,4(10)
C(5)C(2)C(8)	113,1(7)	N(5)C(13)C(19)	108,7(6)	C(24)C(23)C(25)	116,6(8)

Продолжение Приложения Г

Таблица Г.6 – Длины связей в структуре V [249]

СВЯЗЬ	d, Å	СВЯЗЬ	d, Å	СВЯЗЬ	d, Å
Sc(1)–O(1)	2,021(3)	O(14)–N(9)	1,147(8)	C(3)–C(4)	1,535(6)
Sc(1)–O(2) ⁱ	2,022(3)	O(15)–N(9)	1,215(7)	C(4)–C(9)	1,513(6)
Sc(1)–O(3)	2,017(3)	N(1)–C(1)	1,324(5)	C(8)–C(9)	1,545(7)
Sc(1)–O(4)	2,141(4)	N(1)–C(4)	1,462(6)	C(8)–C(10)	1,539(7)
Sc(1)–O(5)	2,117(4)	N(2)–C(1)	1,307(6)	C(8)–C(11)	1,517(8)
Sc(1)–O(6)	2,135(3)	N(2)–C(2)	1,465(6)	C(13)–C(14A)	1,427(11)
O(1)–C(1)	1,287(5)	N(3)–C(4)	1,465(6)	C(13)–C(14B)	1,742(10)
O(2)–Sc(1) ⁱⁱ	2,022(3)	N(3)–C(7)	1,323(6)	C(13)–C(16A)	1,671(10)
O(2)–C(7)	1,272(6)	N(4)–C(7)	1,306(6)	C(13)–C(16B)	1,501(9)
O(3)–C(12)	1,278(5)	N(4)–C(8)	1,458(6)	C(13)–C(17A)	1,518(10)
O(7)–N(7)	1,216(6)	N(5)–C(12)	1,335(6)	C(13)–C(17B)	1,437(10)
O(8)–N(7)	1,255(6)	N(5)–C(15)	1,430(6)	C(14A)–C(15)	1,733(11)
O(9)–N(7)	1,235(6)	N(6)–C(12)	1,315(6)	C(14B)–C(15) ⁱⁱⁱ	1,452(10)
O(10)–N(8)	1,182(7)	N(6)–C(13)	1,456(6)	C(15)–N(5) ⁱⁱⁱ	1,430(6)
O(11)–N(8)	1,276(7)	C(2)–C(3)	1,512(6)	C(15)–C(14A) ⁱⁱⁱ	1,733(11)
O(12)–N(8)	1,213(8)	C(2)–C(5)	1,521(7)	C(15)–C(14B) ⁱⁱⁱ	1,452(10)
O(13)–N(9)	1,252(8)	C(2)–C(6)	1,525(7)		

*Операции симметрии: i: $[3/2-y, 3/2-x, 1/2+z]$; ii: $[3/2-y, 3/2-x, -1/2+z]$; iii: $[2-x, 1-y, +z]$

Продолжение Приложения Г

Таблица Г.7 – Валентные углы в структуре V [249]

Угол	ω , град	Угол	ω , град	Угол	ω , град
O(1)Sc(1)O(2) ⁱ	92,44(15)	O(15)N(9)O(13)	119,6(7)	N(6)C(13)C(16B)	112,2(5)
O(1)Sc(1)O(4)	173,24(15)	O(1)C(1)N(1)	118,9(4)	N(6)C(13)C(17A)	109,8(6)
O(1)Sc(1)O(5)	86,57(14)	O(1)C(1)N(2)	120,7(4)	C(14A)C(13)N(6)	112,5(6)
O(1)Sc(1)O(6)	90,23(14)	N(2)C(1)N(1)	120,3(4)	C(14A)C(13)C(14B)	53,3(6)
O(2) ⁱ Sc(1)O(4)	91,68(17)	N(2)C(2)C(3)	108,0(4)	C(14AC(13)C(16A)	111,7(6)
O(2) ⁱ Sc(1)O(5)	172,77(16)	N(2)C(2)C(5)	106,5(4)	C(14A)C(13)C(16B)	46,9(5)
O(2) ⁱ Sc(1)O(6)	86,09(14)	N(2)C(2)C(6)	109,7(4)	C(14A)C(13)C(17A)	120,1(8)
O(3)Sc(1)O(1)	95,52(14)	C(3)C(2)C(5)	108,2(4)	C(14A)C(13)C(17B)	128,9(8)
O(3)Sc(1)O(2) ⁱ	95,86(14)	C(3)C(2)C(6)	116,1(4)	C(16A)C(13)C(14B)	158,7(6)
O(3)Sc(1)O(4)	89,39(14)	C(5)C(2)C(6)	108,0(4)	C(16B)C(13)C(14B)	100,0(6)
O(3)Sc(1)O(5)	91,36(15)	C(2)C(3)C(4)	116,1(4)	C(16B)C(13)C(16A)	65,7(6)
O(3)Sc(1)O(6)	173,84(15)	N(1)C(4)N(3)	108,5(4)	C(16B)C(13)C(17A)	137,3(7)
O(5)Sc(1)O(4)	88,68(16)	N(1)C(4)C(3)	106,3(3)	C(17A)C(13)C(14B)	79,2(6)
O(5)Sc(1)O(6)	86,75(16)	N(1)C(4)C(9)	112,7(4)	C(17A)C(13)C(16A)	100,4(7)
O(6)Sc(1)O(4)	84,70(15)	N(3)C(4)C(3)	107,5(4)	C(17B)C(13)N(6)	116,1(7)
C(1)O(1)Sc(1)	140,2(3)	N(3)C(4)C(9)	107,6(3)	C(17B)C(13)C(14B)	102,4(6)
C(7)O(2)Sc(1) ⁱⁱ	143,2(4)	C(9)C(4)C(3)	114,1(4)	C(17B)C(13)C(16A)	74,7(8)
C(12)O(3)Sc(1)	161,3(3)	O(2)C(7)N(3)	118,5(5)	C(17B)C(13)C(16B)	121,1(8)
C(1)N(1)C(4)	125,3(4)	O(2)C(7)N(4)	121,6(5)	C(17B)C(13)C(17A)	25,8(5)
C(1)N(2)C(2)	126,0(4)	N(4)C(7)N(3)	119,9(5)	C(13)C(14A)C(15)	109,8(6)
C(7)N(3)C(4)	126,6(4)	N(4)C(8)C(9)	106,2(4)	C(15) ⁱⁱⁱ C(14B)C(13)	108,1(5)
C(7)N(4)C(8)	125,2(4)	N(4)C(8)C(10)	107,4(4)	N(5) ⁱⁱⁱ C(15)N(5)	111,7(7)
C(12)N(5)C(15)	124,6(4)	N(4)C(8)C(11)	110,2(5)	N(5)C(15)C(14A) ⁱⁱⁱ	92,4(3)
C(12)N(6)C(13)	124,3(4)	C(10)C(8)C(9)	108,6(4)	N(5) ⁱⁱⁱ C(15)C(14A)	92,4(3)
O(7)N(7)O(8)	118,6(5)	C(11)C(8)C(9)	114,0(5)	N(5)C(15)C(14A)	101,3(4)
O(7)N(7)O(9)	121,3(6)	C(11)C(8)C(10)	110,3(5)	N(5) ⁱⁱⁱ C(15)C(14A) ⁱⁱⁱ	101,3(4)
O(9)N(7)O(8)	119,9(6)	C(4)C(9)C(8)	115,4(4)	N(5)C(15)C(14B) ⁱⁱⁱ	128,7(4)
O(10)N(8)O(11)	119,6(8)	O(3)C(12)N(5)	117,9(4)	N(5) ⁱⁱⁱ C(15)C(14B) ⁱⁱⁱ	111,7(4)
O(10)N(8)O(12)	126,5(8)	O(3)C(12)N(6)	121,5(4)	C(14A) ⁱⁱⁱ C(15)C(14A)	155,6(9)
O(12)N(8)O(11)	113,9(7)	N(6)C(12)N(5)	120,6(4)	C(14B) ⁱⁱⁱ C(15)C(14A)	103,0(6)
O(14)N(9)O(13)	120,3(8)	N(6)C(13)C(14B)	100,4(5)	C(14B) ⁱⁱⁱ C(15)C(14A) ⁱⁱⁱ	53,2(5)
O(14)N(9)O(15)	119,3(8)	N(6)C(13)C(16A)	99,7(6)		

**Операции симметрии: i: $[3/2-y, 3/2-x, 1/2+z]$; ii: $[3/2-y, 3/2-x, -1/2+z]$; iii: $[2-x, 1-y, +z]$.

Продолжение Приложения Г

Таблица Г.8 – Длины связей в структуре VI [234]

Связь	Длина, Å	Связь	Длина, Å	Связь	Длина, Å
Mn(1)–O(2) ⁱ	2,1230(12)	N(1)–C(1)	1,340(2)	C(2)–C(8)	1,525(2)
Mn(1)–O(4)	2,1454(12)	N(1)–C(4)	1,469(2)	C(2)–C(3)	1,528(2)
Mn(1)–O(1)	2,1706(12)	N(2)–C(1)	1,341(2)	C(2)–C(9)	1,530(2)
Mn(1)–O(5)	2,1893(13)	N(2)–C(2)	1,474(2)	C(3)–C(4)	1,539(2)
Mn(1)–O(3) ⁱ	2,1920(12)	N(3)–C(5)	1,343(2)	C(4)–C(7)	1,531(2)
Mn(1)–O(6)	2,2562(13)	N(3)–C(4)	1,465(2)	C(6)–C(10)	1,523(2)
O(1)–C(1)	1,268(2)	N(4)–C(5)	1,331(2)	C(6)–C(11)	1,529(2)
O(2)–C(5)	1,267(2)	N(4)–C(6)	1,468(2)	C(6)–C(7)	1,529(2)
O(3)–C(12)	1,257(2)	N(5)–C(12)	1,348(2)	C(13)–C(19)	1,531(2)
O(4)–C(16)	1,260(2)	N(5)–C(15)	1,466(2)	C(13)–C(14)	1,531(2)
O(7)–N(9)	1,2443(19)	N(6)–C(12)	1,347(2)	C(13)–C(20)	1,533(2)
O(8)–N(9)	1,2426(19)	N(6)–C(13)	1,474(2)	C(14)–C(15)	1,523(2)
O(9)–N(9)	1,2587(19)	N(7)–C(16)	1,354(2)	C(15)–C(18)	1,532(2)
O(10)–N(10)	1,247(2)	N(7)–C(15)	1,458(2)	C(17)–C(22)	1,525(2)
O(11)–N(10)	1,2499(19)	N(8)–C(16)	1,331(2)	C(17)–C(18)	1,528(2)
O(12)–N(10)	1,241(2)	N(8)–C(17)	1,469(2)	C(17)–C(21)	1,534(3)

Операции симметрии: i: [-x+2, y+1/2, -z+3/2]

Продолжение Приложения Г

Таблица Г.9 – Валентные углы в структуре VI [234]

Угол	ω , град	Угол	ω , град
O(2) ⁱ –Mn(1)–O(4)	98,11(5)	N(3)–C(4)–N(1)	108,38(13)
O(2) ⁱ –Mn(1)–O(1)	169,58(5)	N(3)–C(4)–C(7)	107,64(13)
O(4)–Mn(1)–O(1)	92,18(5)	N(1)–C(4)–C(7)	112,90(14)
O(2) ⁱ –Mn(1)–O(5)	86,12(5)	N(3)–C(4)–C(3)	107,55(13)
O(4)–Mn(1)–O(5)	170,32(5)	N(1)–C(4)–C(3)	107,60(13)
O(1)–Mn(1)–O(5)	83,96(5)	C(7)–C(4)–C(3)	112,56(13)
O(2) ⁱ –Mn(1)–O(3) ⁱ	92,19(5)	O(2)–C(5)–N(4)	120,34(16)
O(4)–Mn(1)–O(3) ⁱ	87,31(5)	O(2)–C(5)–N(3)	119,44(16)
O(1)–Mn(1)–O(3) ⁱ	86,67(5)	N(4)–C(5)–N(3)	120,20(15)
O(5)–Mn(1)–O(3) ⁱ	101,29(5)	N(4)–C(6)–C(10)	108,04(14)
O(2) ⁱ –Mn(1)–O(6)	93,65(5)	N(4)–C(6)–C(11)	108,85(14)
O(4)–Mn(1)–O(6)	85,17(5)	C(10)–C(6)–C(11)	109,98(14)
O(1)–Mn(1)–O(6)	88,78(5)	N(4)–C(6)–C(7)	106,81(13)
O(5)–Mn(1)–O(6)	85,87(5)	C(10)–C(6)–C(7)	108,15(14)
O(3) ⁱ –Mn(1)–O(6)	171,06(5)	C(11)–C(6)–C(7)	114,78(14)
C(1)–O(1)–Mn(1)	127,39(11)	C(6)–C(7)–C(4)	117,00(14)
C(5)–O(2)–Mn(1) ⁱⁱ	150,01(11)	O(3)–C(12)–N(6)	121,33(15)
C(12)–O(3)–Mn(1) ⁱⁱ	134,30(11)	O(3)–C(12)–N(5)	120,70(15)
C(16)–O(4)–Mn(1)	145,05(12)	N(6)–C(12)–N(5)	117,97(15)
C(1)–N(1)–C(4)	127,03(14)	N(6)–C(13)–C(19)	109,54(14)
C(1)–N(2)–C(2)	120,86(15)	N(6)–C(13)–C(14)	109,02(13)
C(5)–N(3)–C(4)	127,00(15)	C(19)–C(13)–C(14)	108,17(15)
C(5)–N(4)–C(6)	122,52(15)	N(6)–C(13)–C(20)	109,71(15)
C(12)–N(5)–C(15)	124,05(14)	C(19)–C(13)–C(20)	108,19(15)
C(12)–N(6)–C(13)	126,52(14)	C(14)–C(13)–C(20)	112,16(14)
C(16)–N(7)–C(15)	126,39(14)	C(15)–C(14)–C(13)	114,92(14)
C(16)–N(8)–C(17)	123,24(14)	N(7)–C(15)–N(5)	108,21(13)
O(8)–N(9)–O(7)	120,66(16)	N(7)–C(15)–C(14)	107,59(14)
O(8)–N(9)–O(9)	119,79(15)	N(5)–C(15)–C(14)	106,32(13)
O(7)–N(9)–O(9)	119,55(15)	N(7)–C(15)–C(18)	108,86(13)
O(12)–N(10)–O(10)	120,07(16)	N(5)–C(15)–C(18)	112,12(14)
O(12)–N(10)–O(11)	120,17(17)	C(14)–C(15)–C(18)	113,53(14)
O(10)–N(10)–O(11)	119,76(16)	O(4)–C(16)–N(8)	120,71(16)
O(1)–C(1)–N(1)	120,20(15)	O(4)–C(16)–N(7)	119,95(15)
O(1)–C(1)–N(2)	120,23(16)	N(8)–C(16)–N(7)	119,28(15)
N(1)–C(1)–N(2)	119,57(15)	N(8)–C(17)–C(22)	107,69(14)
N(2)–C(2)–C(8)	107,68(14)	N(8)–C(17)–C(18)	106,97(14)
N(2)–C(2)–C(3)	105,47(13)	C(22)–C(17)–C(18)	108,44(14)
C(8)–C(2)–C(3)	109,35(14)	N(8)–C(17)–C(21)	109,31(14)
N(2)–C(2)–C(9)	109,56(14)	C(22)–C(17)–C(21)	109,93(15)
C(8)–C(2)–C(9)	109,56(14)	C(18)–C(17)–C(21)	114,27(15)
C(3)–C(2)–C(9)	114,94(15)	C(17)–C(18)–C(15)	115,03(14)
C(2)–C(3)–C(4)	115,40(13)		

Операции симметрии: i: [-x+2, y+1/2, -z+3/2]; ii: [-x+2, y-1/2, -z+3/2]

Продолжение Приложения Г

Таблица Г.10 – Длины связей и валентные углы в структуре VII [231]

Связь	d, Å	Связь	d, Å	Связь	d, Å
Co(1)–O(1) ⁱ	2,0919(15)	O(9)–N(9)	1,239(3)	N(8)–C(19)	1,461(3)
Co(1)–O(1)	2,0918(15)	O(10)–N(10)	1,264(3)	C(2)–C(3)	1,529(3)
Co(1)–O(2) ⁱⁱ	1,9787(16)	O(11)–N(10)	1,235(3)	C(2)–C(5)	1,528(4)
Co(1)–O(2) ⁱⁱⁱ	1,9787(17)	O(12)–N(10)	1,242(3)	C(2)–C(6)	1,530(4)
Co(1)–O(5)	1,956(3)	N(1)–C(1)	1,346(3)	C(3)–C(4)	1,528(3)
Co(2)–O(3)	2,1278(15)	N(1)–C(4)	1,456(3)	C(4)–C(9)	1,537(3)
Co(2)–O(3) ^{iv}	2,1278(15)	N(2)–C(1)	1,328(3)	C(8)–C(9)	1,529(3)
Co(2)–O(4) ^v	2,0561(16)	N(2)–C(2)	1,469(3)	C(8)–C(10)	1,527(4)
Co(2)–O(4) ^{vi}	2,0561(16)	N(3)–C(4)	1,471(3)	C(8)–C(11)	1,523(4)
Co(2)–O(6) ^{iv}	2,1033(17)	N(3)–C(7)	1,330(3)	C(13)–C(14)	1,530(3)
Co(2)–O(6)	2,1033(17)	N(4)–C(7)	1,331(3)	C(13)–C(16)	1,524(4)
O(1)–C(1)	1,261(3)	N(4)–C(8)	1,455(3)	C(13)–C(17)	1,522(4)
O(2)–Co(1) ⁱⁱ	1,9786(16)	N(5)–C(12)	1,345(3)	C(14)–C(15)	1,535(3)
O(2)–C(7)	1,265(3)	N(5)–C(15)	1,463(3)	C(15)–C(20)	1,538(3)
O(3)–C(12)	1,265(2)	N(6)–C(12)	1,326(3)	C(19)–C(20)	1,529(3)
O(4)–Co(2) ^v	2,0560(16)	N(6)–C(13)	1,460(3)	C(19)–C(21)	1,527(3)
O(4)–C(18)	1,255(3)	N(7)–C(15)	1,467(3)	C(19)–C(22)	1,532(4)
O(7)–N(9)	1,242(3)	N(7)–C(18)	1,339(3)		
O(8)–N(9)	1,238(3)	N(8)–C(18)	1,342(3)		

*Операция симметрии: i:[1-x, +y, 1/2-z]; ii:[1-x, -y, 1-z]; iii:[+x, -y, -1/2+z]; iv:[-x, +y, 3/2+z]; v:[-x, 1-y, 1-z]; vi:[+x, 1-y, 1/2+z].

Продолжение Приложения Г

Таблица Г.11 – Валентные углы в структуре VII [231]

Угол	ω , град	Угол	ω , град	Угол	ω , град
O(1)Co(1)O(1) ⁱ	173,92(9)	C(7)N(4)C(8)	124,4(2)	N(4)C(8)C(11)	108,5(2)
O(2) ⁱⁱ Co(1)O(1)	91,62(6)	C(12)N(5)C(15)	126,29(19)	C(10)C(8)C(9)	114,2(2)
O(2) ⁱⁱⁱ Co(1)O(1) ⁱ	91,62(6)	C(12)N(6)C(13)	124,5(2)	C(11)C(8)C(9)	108,5(2)
O(2) ⁱⁱ Co(1)O(1) ⁱ	91,89(6)	C(18)N(7)C(15)	126,8(2)	C(11)C(8)C(10)	109,3(2)
O(2) ⁱⁱⁱ Co(1)O(1)	91,89(6)	C(18)N(8)C(19)	123,3(2)	C(8)C(9)C(4)	116,7(2)
O(2) ⁱⁱⁱ Co(1)O(2) ⁱⁱ	109,57(12)	O(8)N(9)O(7)	118,8(2)	O(3)C(12)N(5)	119,7(2)
O(5)Co(1)O(1) ⁱ	86,96(5)	O(8)N(9)O(9)	121,1(2)	O(3)C(12)N(6)	120,6(2)
O(5)Co(1)O(1)	86,96(5)	O(9)N(9)O(7)	120,1(2)	N(6)C(12)N(5)	119,7(2)
O(5)Co(1)O(2) ⁱⁱⁱ	125,22(6)	O(11)N(10)O(10)	120,3(2)	N(6)C(13)C(14)	106,23(19)
O(5)Co(1)O(2) ⁱⁱ	125,22(6)	O(11)N(10)O(12)	119,9(2)	N(6)C(13)C(16)	108,7(2)
O(3) ^{iv} Co(2)O(3)	171,85(9)	O(12)N(10)O(10)	119,8(2)	N(6)C(13)C(17)	108,0(2)
O(4) ^v Co(2)O(3) ^{iv}	93,49(6)	O(1)C(1)N(1)	119,1(2)	C(16)C(13)C(14)	114,8(2)
O(4) ^{vi} Co(2)O(3) ^{iv}	92,13(6)	O(1)C(1)N(2)	121,7(2)	C(17)C(13)C(14)	108,6(2)
O(4) ^v Co(2)O(3)	92,13(6)	N(2)C(2)C(6)	107,5(2)	C(17)C(13)C(16)	110,2(2)
O(4) ^{vi} Co(2)O(3)	93,49(6)	N(2)C(1)N(1)	119,2(2)	C(13)C(14)C(15)	115,9(2)
O(4) ^v Co(2)O(4) ^{vi}	92,64(10)	N(2)C(2)C(3)	106,7(2)	N(5)C(15)N(7)	106,74(18)
O(4) ^v Co(2)O(6)	91,13(7)	N(2)C(2)C(5)	110,1(2)	N(5)C(15)C(14)	107,40(18)
O(4) ^{vi} Co(2)O(6)	175,09(7)	C(3)C(2)C(6)	109,0(2)	N(5)C(15)C(20)	109,91(19)
O(4) ^v Co(2)O(6) ^{iv}	175,09(7)	C(5)C(2)C(3)	113,7(2)	N(7)C(15)C(14)	108,46(19)
O(4) ^{vi} Co(2)O(6) ^{iv}	91,13(7)	C(5)C(2)C(6)	109,6(2)	N(7)C(15)C(20)	107,68(18)
O(6)Co(2)O(3)	83,22(6)	C(4)C(3)C(2)	116,0(2)	C(14)C(15)C(20)	116,2(2)
O(6) ^{iv} Co(2)O(3)	90,77(6)	N(1)C(4)N(3)	106,58(18)	O(4)C(18)N(7)	122,0(2)
O(6) ^{iv} Co(2)O(3) ^{iv}	83,22(6)	N(1)C(4)C(3)	108,17(18)	O(4)C(18)N(8)	119,1(2)
O(6)Co(2)O(3) ^{iv}	90,77(6)	N(1)C(4)C(9)	108,33(19)	N(7)C(18)N(8)	118,9(2)
O(6)Co(2)O(6) ^{iv}	85,29(10)	N(3)C(4)C(3)	107,9(2)	N(8)C(19)C(20)	106,13(18)
C(1)O(1)Co(1)	131,39(15)	N(3)C(4)C(9)	107,88(18)	N(8)C(19)C(21)	108,6(2)
C(7)O(2)Co(1) ⁱⁱ	139,06(15)	C(3)C(4)C(9)	117,5(2)	N(8)C(19)C(22)	109,1(2)
C(12)O(3)Co(2)	128,97(15)	O(2)C(7)N(3)	121,1(2)	C(20)C(19)C(22)	115,0(2)
C(18)O(4)Co(2) ^v	136,30(15)	O(2)C(7)N(4)	118,6(2)	C(21)C(19)C(20)	108,8(2)
C(1)N(1)C(4)	126,4(2)	N(3)C(7)N(4)	120,2(2)	C(21)C(19)C(22)	109,1(2)
C(1)N(2)C(2)	124,9(2)	N(4)C(8)C(9)	107,41(19)	C(19)C(20)C(15)	115,40(19)
C(7)N(3)C(4)	126,5(2)	N(4)C(8)C(10)	108,8(2)		

**Операция симметрии: i:[1-x, +y, 1/2-z]; ii:[1-x, -y, 1-z]; iii:[+x, -y, -1/2+z]; iv:[-x, +y, 3/2+z]; v:[-x, 1-y, 1-z]; vi:[+x, 1-y, 1/2+z].

Продолжение Приложения Г

Таблица Г.12 – Длины связей в структуре VIII [235]

СВЯЗЬ	d, Å	СВЯЗЬ	d, Å
Cu(1)–O(1) ¹	1,955(2)	N(2)–C(2)	1,467(4)
Cu(1)–O(1)	1,955(2)	N(3)–C(4)	1,459(4)
Cu(1)–O(2) ²	2,060(3)	N(3)–C(7)	1,344(4)
Cu(1)–O(2) ³	2,060(3)	N(4)–C(7)	1,325(4)
Cu(1)–O(6)	1,916(4)	N(4)–C(8)	1,455(4)
O(1)–C(1)	1,274(4)	C(2)–C(3)	1,534(5)
O(2)–Cu(1) ³	2,060(3)	C(2)–C(5)	1,524(5)
O(2)–C(7)	1,261(4)	C(2)–C(6)	1,522(5)
O(3)–N(5)	1,252(4)	C(3)–C(4)	1,535(5)
O(4)–N(5)	1,241(4)	C(4)–C(9)	1,525(5)
O(5)–N(5)	1,231(4)	C(8)–C(9)	1,535(5)
N(1)–C(1)	1,341(4)	C(8)–C(10)	1,524(5)
N(1)–C(4)	1,458(4)	C(8)–C(11)	1,528(5)
N(2)–C(1)	1,319(4)		

*Операции симметрии: ¹ $[-x,+y,1/2-z]$; ² $[+x,1-y,-1/2+z]$; ³ $[-x,1-y,1-z]$

Продолжение Приложения Г

Таблица Г.13 – Валентные углы в структуре VIII [235]

Угол	ω , град	Угол	ω , град
O(1)Cu(1)O(1) ¹	175,16(15)	N(2)C(2)C(5)	107,8(3)
O(1) ¹ Cu(1)O(2) ²	91,61(10)	N(2)C(2)C(6)	110,5(3)
O(1)Cu(1)O(2) ²	91,60(10)	C(5)C(2)C(3)	108,2(3)
O(1)Cu(1)O(2) ³	91,61(10)	C(6)C(2)C(3)	114,3(3)
O(1) ¹ Cu(1)O(2) ³	91,60(10)	C(6)C(2)C(5)	109,1(3)
O(2) ² Cu(1)O(2) ³	96,80(16)	C(2)C(3)C(4)	116,8(3)
O(6)Cu(1)O(1)	87,58(8)	N(1)C(4)N(3)	107,0(3)
O(6)Cu(1)O(1) ¹	87,58(8)	N(1)C(4)C(3)	107,3(3)
O(6)Cu(1)O(2) ³	131,60(8)	N(1)C(4)C(9)	108,5(3)
O(6)Cu(1)O(2) ²	131,60(8)	N(3)C(4)C(3)	107,8(3)
C(1)O(1)Cu(1)	129,8(2)	N(3)C(4)C(9)	108,3(3)
C(7)O(2)Cu(1) ²	139,0(2)	C(9)C(4)C(3)	117,6(3)
C(1)N(1)C(4)	126,7(3)	O(2)-C7-N3	120,8(4)
C(1)N(2)C(2)	125,5(3)	O(2)C(7)N(4)	120,1(3)
C(7)N(3)C(4)	127,1(3)	N(4)C(7)N(3)	119,0(3)
C(7)N(4)C(8)	125,0(3)	N(4)C(8)C(9)	107,2(3)
O(4)N(5)O(3)	120,1(4)	N(4)C(8)C(10)	108,1(3)
O(5)N(5)O(3)	118,6(4)	N(4)C(8)C(11)	109,1(3)
O(5)N(5)O(4)	121,3(4)	C(10)C(8)C(9)	108,2(3)
O(1)C(1)N(1)	117,3(3)	C(10)C(8)C(11)	109,8(4)
O(1)C(1)N(2)	123,1(3)	C(11)C(8)C(9)	114,2(3)
N(2)C(1)N(1)	119,7(3)	C(4)C(9)C(8)	116,7(3)
N(2)C(2)C(3)	106,7(3)		

** Операции симметрии: ¹[-x,+y,1/2-z]; ²[-x,1-y,1-z]; ³[+x,1-y,-1/2+z].

Продолжение Приложения Г

Таблица Г.14 – Длины связей и валентные углы в структуре IX [225]

Длины связей					
Связь	Длина, Å	Связь	Длина, Å	Связь	Длина, Å
Zn(1)-Cl(1)	2,2165(18)	N(1)-C(4)	1,468(8)	C(2)-C(5)	1,519(9)
Zn(1)-Cl(2)	2,223(2)	N(2)-C(1)	1,328(8)	C(2)-C(6)	1,511(8)
Zn(1)-O(1)	1,979(5)	N(2)-C(2)	1,486(8)	C(3)-C(4)	1,544(10)
Zn(1)-O(2) ⁱ	2,028(4)	N(3)-C(4)	1,478(8)	C(4)-C(9)	1,555(9)
O(1)-C(1)	1,273(8)	N(3)-C(7)	1,331(8)	C(8)-C(9)	1,523(9)
O(2)-Zn(1) ⁱⁱ	2,028(4)	N(4)-C(7)	1,329(7)	C(8)-C(10)	1,510(8)
O(2)-C(7)	1,273(7)	N(4)-C(8)	1,470(7)	C(8)-C(11)	1,515(9)
N(1)-C(1)	1,344(8)	C(2)-C(3)	1,523(9)		
Валентные углы					
Угол	ω, град	Угол	ω, град		
Cl(1)Zn(1)Cl(2)	122,13(9)	C(6)C(2)C(3)	115,4(6)		
O(1)Zn(1)Cl(1)	105,20(15)	C(6)C(2)C(5)	110,2(6)		
O(1)Zn(1)Cl(2)	112,42(15)	C(2)C(3)C(4)	116,1(5)		
O(1)Zn(1)O(2) ⁱ	103,52(19)	N(1)C(4)N(3)	107,2(5)		
O(2) ¹ Zn(1)Cl(1)	101,05(12)	N(1)C(4)C(3)	108,7(5)		
O(2) ¹ Zn(1)Cl(2)	110,50(13)	N(1)C(4)C(9)	107,7(5)		
C(1)O(1)Zn(1)	126,0(4)	N(3)C(4)C(3)	108,4(5)		
C(7)O(2)Zn(1) ⁱⁱ	130,9(4)	N(3)C(4)C(9)	108,6(5)		
C(1)N(1)C(4)	126,5(6)	C(3)C(4)C(9)	116,0(5)		
C(1)N(2)C(2)	124,0(6)	O(2)C(7)N(3)	119,1(6)		
C(7)N(3)C(4)	126,1(5)	O(2)C(7)N(4)	122,2(6)		
C(7)N(4)C(8)	123,8(5)	N(4)C(7)N(3)	118,5(5)		
O(1)C(1)N(1)	117,8(6)	N(4)C(8)C(9)	106,5(5)		
O(1)C(1)N(2)	124,1(7)	N(4)C(8)C(10)	109,3(5)		
N(2)C(1)N(1)	118,1(7)	N(4)C(8)C(11)	108,7(5)		
N(2)C(2)C(3)	106,0(5)	C(10)C(8)C(9)	109,0(6)		
N(2)C(2)C(5)	106,7(6)	C(10)C(8)C(11)	110,3(6)		
N(2)C(2)C(6)	108,4(6)	C(11)C(8)C(9)	113,0(6)		
C(5)C(2)C(3)	109,7(6)	C(8)C(9)C(4)	115,9(5)		

**Операции симметрии: ⁱ[2-x, 1/2+y, 2-z]; ⁱⁱ[2-x, -1/2+y, 2-z].

Продолжение Приложения Г

Таблица Г.15 – Длины связей в структуре X [227]

Длины связей							
Связь	d, Å	Связь	d, Å	Связь	d, Å	Связь	d, Å
Y(1)–O(1)	2,239(3)	O(6)–N(5)	1,284(4)	N(3)–C(7)	1,318(4)		
Y(1)–O(2) ⁱ	2,293(2)	O(7)–N(5)	1,238(4)	N(3)–C(9)	1,463(4)		
Y(1)–O(5)	2,331(2)	O(8)–N(5)	1,220(4)	N(4)–C(7)	1,342(4)		
Y(1)–O(3)	2,337(2)	O(9)–N(6)	1,251(4)	N(4)–C(2)	1,473(4)		
Y(1)–O(6)	2,430(3)	O(10)–N(6)	1,252(4)	C(2)–C(8)	1,518(5)		
Y(1)–O(4)	2,445(3)	O(11)–N(6)	1,239(3)	C(2)–C(3)	1,530(5)		
Y(1)–O(10)	2,466(2)	O(12)–N(7)	1,240(4)	C(3)–C(4)	1,517(5)		
Y(1)–O(9)	2,588(3)	O(13)–N(7)	1,235(4)	C(4)–C(6)	1,510(5)		
Y(1)–O(7)	2,613(3)	O(14)–N(7)	1,256(4)	C(4)–C(5)	1,524(6)		
Y(1)–N(6)	2,936(3)	N(1)–C(1)	1,315(5)	C(8)–C(9)	1,527(5)		
Y(1)–N(5)	2,954(4)	N(1)–C(4)	1,472(5)	C(9)–C(11)	1,528(6)		
O(1)–C(1)	1,264(4)	N(2)–C(1)	1,345(5)	C(9)–C(10)	1,532(5)		
O(2)–C(7)	1,264(4)	N(2)–C(2)	1,458(4)				
Валентные углы							
Угол	ω, град	Угол	ω, град	Угол	ω, град	Угол	ω, град
O(1)Y(1)O(2) ⁱ	96,06(9)	O(10)Y(1)O(9)	50,07(8)	N(6)Y(1)N(5)	77,60(8)	O(1)C(1)N(2)	120,4(4)
O(1)Y(1)O(5)	153,05(10)	O(1)Y(1)O(7)	73,29(10)	C(1)O(1)Y(1)	156,7(3)	N(1)C(1)N(2)	119,4(4)
O(2) ⁱ Y(1)O(5)	86,84(9)	O(2) ⁱ Y(1)O(7)	70,38(8)	C(7)O(2)Y(1) ⁱ	145,5(3)	N(2)C(2)N(4)	107,2(3)
O(1)Y(1)O(3)	79,53(9)	O(5)Y(1)O(7)	132,06(10)	N(5)O(6)Y(1)	100,8(2)	N(2)C(2)C(8)	109,3(3)
O(2) ⁱ Y(1)O(3)	73,96(9)	O(3)Y(1)O(7)	131,85(8)	N(5)O(7)Y(1)	93,3(2)	N(4)C(2)C(8)	107,5(3)
O(5)Y(1)O(3)	75,54(9)	O(6)Y(1)O(7)	49,96(9)	N(6)O(9)Y(1)	93,2(2)	N(2)C(2)C(3)	107,1(3)
O(1)Y(1)O(6)	122,95(9)	O(4)Y(1)O(7)	137,95(8)	N(6)O(10)Y(1)	99,07(19)	N(4)C(2)C(3)	113,7(3)
O(2) ⁱ Y(1)O(6)	72,60(9)	O(10)Y(1)O(7)	69,42(8)	C(1)N(1)C(4)	127,4(3)	C(8)C(2)C(3)	111,9(3)
O(5)Y(1)O(6)	83,54(9)	O(9)Y(1)O(7)	101,50(9)	C(1)N(2)C(2)	124,8(4)	C(4)C(3)C(2)	117,9(3)
O(3)Y(1)O(6)	141,21(8)	O(1)Y(1)N(6)	102,37(9)	C(7)N(3)C(9)	127,0(3)	N(1)C(4)C(6)	107,8(3)
O(1)Y(1)O(4)	79,33(9)	O(2) ⁱ Y(1)N(6)	143,14(9)	C(7)N(4)C(2)	125,3(3)	N(1)C(4)C(3)	108,0(3)
O(2) ⁱ Y(1)O(4)	144,97(9)	O(5)Y(1)N(6)	90,64(9)	O(8)N(5)O(7)	123,5(4)	C(6)C(4)C(3)	109,6(3)
O(5)Y(1)O(4)	83,01(9)	O(3)Y(1)N(6)	140,50(8)	O(8)N(5)O(6)	120,7(4)	N(1)C(4)C(5)	109,9(3)
O(3)Y(1)O(4)	71,05(8)	O(6)Y(1)N(6)	70,58(8)	O(7)N(5)O(6)	115,8(4)	C(6)C(4)C(5)	109,1(4)
O(6)Y(1)O(4)	138,61(8)	O(4)Y(1)N(6)	70,63(8)	O(8)N(5)Y(1)	173,0(3)	C(3)C(4)C(5)	112,3(3)
O(1)Y(1)O(10)	79,08(9)	O(10)Y(1)N(6)	24,91(8)	O(7)N(5)Y(1)	62,0(2)	O(2)C(7)N(3)	122,2(3)
O(2) ⁱ Y(1)O(10)	139,17(9)	O(9)Y(1)N(6)	25,17(8)	O(6)N(5)Y(1)	53,92(19)	O(2)C(7)N(4)	119,4(3)
O(5)Y(1)O(10)	115,52(9)	O(7)Y(1)N(6)	84,67(8)	O(11)N(6)O(9)	121,9(3)	N(3)C(7)N(4)	118,3(3)
O(3)Y(1)O(10)	142,17(10)	O(1)Y(1)N(5)	97,97(10)	O(11)N(6)O(10)	120,4(3)	C(2)C(8)C(9)	116,0(3)
O(6)Y(1)O(10)	76,43(9)	O(2) ⁱ Y(1)N(5)	68,35(8)	O(9)N(6)O(10)	117,6(3)	N(3)C(9)C(8)	106,5(3)
O(4)Y(1)O(10)	74,57(8)	O(5)Y(1)N(5)	107,91(10)	O(11)N(6)Y(1)	175,3(2)	N(3)C(9)C(11)	108,2(3)
O(1)Y(1)O(9)	125,08(8)	O(3)Y(1)N(5)	141,76(8)	O(9)N(6)Y(1)	61,63(17)	C(8)C(9)C(11)	108,8(3)
O(2) ⁱ Y(1)O(9)	134,71(10)	O(6)Y(1)N(5)	25,28(9)	O(10)N(6)Y(1)	56,02(15)	N(3)C(9)C(10)	108,9(3)
O(5)Y(1)O(9)	65,47(8)	O(4)Y(1)N(5)	146,56(8)	O(13)N(7)O(12)	120,3(3)	C(8)C(9)C(10)	115,8(3)
O(3)Y(1)O(9)	126,63(8)	O(10)Y(1)N(5)	72,22(9)	O(13)N(7)O(14)	120,7(3)	C(11)C(9)C(10)	108,4(3)
O(6)Y(1)O(9)	69,40(9)	O(9)Y(1)N(5)	86,22(9)	O(12)N(7)O(14)	119,0(3)		
O(4)Y(1)O(9)	69,38(9)	O(7)Y(1)N(5)	24,73(9)	O(1)C(1)N(1)	120,2(4)		

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

Продолжение Приложения Г

Таблица Г.16 – Длины связей в структуре XI [229]

СВЯЗЬ	d, Å	СВЯЗЬ	d, Å
Cd(1)–O(1) ⁱ	2,5848(16)	N(1)–C(1)	1,341(3)
Cd(1)–O(1)	2,3711(15)	N(1)–C(4)	1,473(2)
Cd(1)–O(2) ⁱⁱ	2,2442(14)	N(2)–C(1)	1,330(3)
Cd(1)–O(3)	2,432(3)	N(2)–C(2)	1,468(3)
Cd(1)–O(4)	2,466(2)	N(3)–C(4)	1,459(3)
Cd(1)–O(6)	2,2528(18)	N(3)–C(7)	1,342(3)
Cd(1)–O(9)	2,3114(16)	N(4)–C(7)	1,327(3)
O(1)–Cd(1) ⁱ	2,5848(16)	N(4)–C(8)	1,464(3)
O(1)–C(1)	1,272(2)	C(2)–C(3)	1,526(3)
O(2)–Cd(1) ⁱⁱ	2,2442(14)	C(2)–C(5)	1,526(3)
O(2)–C(7)	1,262(3)	C(2)–C(6)	1,528(3)
O(3)–N(5)	1,249(3)	C(3)–C(4)	1,536(3)
O(4)–N(5)	1,260(3)	C(4)–C(9)	1,529(3)
O(5)–N(5)	1,209(3)	C(8)–C(9)	1,534(3)
O(6)–N(6)	1,268(3)	C(8)–C(10)	1,518(3)
O(7)–N(6)	1,218(3)	C(8)–C(11)	1,525(3)
O(8)–N(6)	1,246(3)		

*Операции симметрии: i: [1-x, -y, -z]; ii: [-x, -y, -z].

Продолжение Приложения Г

Таблица Г.17 – Валентные углы в структуре XI [229]

Угол	ω , град	Угол	ω , град
O(1)Cd(1)O(1) ⁱ	71,62(6)	O(3)N(5)O(4)	115,2(3)
O(1)Cd(1)O(3)	74,65(7)	O(5)N(5)O(3)	123,3(3)
O(1)Cd(1)O(4)	119,96(7)	O(5)N(5)O(4)	121,4(3)
O(2) ⁱⁱ Cd(1)O(1) ⁱ	88,96(5)	O(7)N(6)O(6)	119,7(2)
O(2) ⁱⁱ Cd(1)O(1)	86,23(5)	O(7)N(6)O(8)	123,0(2)
O(2) ⁱⁱ Cd(1)O(3)	103,89(7)	O(8)N(6)O(6)	117,3(2)
O(2) ⁱⁱ Cd(1)O(4)	83,82(7)	O(1)C(1)N(1)	121,18(18)
O(2) ⁱⁱ Cd(1)O(6)	157,52(7)	O(1)C(1)N(2)	120,22(19)
O(2) ⁱⁱ Cd(1)O(9)	82,48(6)	N(2)C(1)N(1)	118,57(19)
O(3)Cd(1)O(1) ⁱ	142,91(6)	N(2)C(2)C(3)	107,07(17)
O(3)Cd(1)O(4)	51,26(8)	N(2)C(2)C(5)	107,3(2)
O(4)Cd(1)O(1) ⁱ	165,71(7)	N(2)C(2)C(6)	109,0(2)
O(6)Cd(1)O(1)	88,42(6)	C(3)C(2)C(6)	113,8(2)
O(6)Cd(1)O(1) ⁱ	68,64(6)	C(5)C(2)C(3)	108,8(2)
O(6)Cd(1)O(3)	95,68(8)	C(5)C(2)C(6)	110,7(2)
O(6)Cd(1)O(4)	117,54(7)	C(2)C(3)C(4)	115,51(17)
O(6)Cd(1)O(9)	93,24(7)	N(1)C(4)C(3)	108,57(16)
O(9)Cd(1)O(1) ⁱ	85,10(5)	N(1)C(4)C(9)	108,13(16)
O(9)Cd(1)O(1)	154,28(6)	N(3)C(4)N(1)	106,38(16)
O(9)Cd(1)O(3)	130,53(7)	N(3)C(4)C(3)	109,35(17)
O(9)Cd(1)O(4)	81,75(7)	N(3)C(4)C(9)	107,44(16)
Cd(1)O(1)Cd(1) ⁱ	108,37(6)	C(9)C(4)C(3)	116,52(18)
C(1)O(1)Cd(1) ⁱ	116,06(13)	O(2)C(7)N(3)	118,73(19)
C(1)O(1)Cd(1)	123,15(13)	O(2)C(7)N(4)	122,21(19)
C(7)O(2)Cd(1) ⁱⁱ	134,22(14)	N(4)C(7)N(3)	119,06(19)
N(5)O(3)Cd(1)	97,74(19)	N(4)C(8)C(9)	107,09(17)
N(5)O(4)Cd(1)	95,76(17)	N(4)C(8)C(10)	108,20(19)
N(6)O(6)Cd(1)	116,43(15)	N(4)C(8)C(11)	109,66(19)
C(1)N(1)C(4)	126,29(17)	C(10)C(8)C(9)	108,19(19)
C(1)N(2)C(2)	122,58(18)	C(10)C(8)C(11)	109,16(19)
C(7)N(3)C(4)	127,06(18)	C(11)C(8)C(9)	114,36(19)
C(7)N(4)C(8)	125,32(18)	C(4)C(9)C(8)	116,01(17)

**Операции симметрии: i: [1-x, -y, -z] и ii: [-x, -y, -z]

Продолжение Приложения Г

Таблица Г.18 – Длины связей и валентные углы в структуре XII [228]

Длины связей							
Связь	d, Å	Связь	d, Å	Связь	d, Å	Связь	d, Å
La(1)–O(1)	2,4570(14)	O(2)–C(7)	1,254(2)	N(2)–C(4)	1,465(2)		
La(1)–O(2) ⁱ	2,3878(12)	O(3)–N(5)	1,252(2)	N(3)–C(2)	1,463(2)		
La(1)–O(3)	2,7182(15)	O(4)–N(5)	1,273(2)	N(3)–C(7)	1,352(2)		
La(1)–O(4)	2,6657(15)	O(5)–N(5)	1,223(2)	N(4)–C(7)	1,318(2)		
La(1)–O(6)	2,6452(14)	O(6)–N(6)	1,257(2)	N(4)–C(8)	1,466(2)		
La(1)–O(7)	2,6291(13)	O(7)–N(6)	1,272(2)	C(2)–C(3)	1,527(2)		
La(1)–O(9)	2,6842(16)	O(8)–N(6)	1,220(2)	C(2)–C(9)	1,529(2)		
La(1)–O(10)	2,6666(14)	O(9)–N(7)	1,250(2)	C(3)–C(4)	1,532(2)		
La(1)–O(12)	2,5391(14)	O(10)–N(7)	1,265(2)	C(4)–C(5)	1,521(3)		
La(1)–O(13)	2,5450(14)	O(11)–N(7)	1,222(2)	C(4)–C(6)	1,519(3)		
La(1)–N(6)	3,0652(16)	N(1)–C(1)	1,339(2)	C(8)–C(9)	1,529(2)		
O(1)–C(1)	1,255(2)	N(1)–C(2)	1,466(2)	C(8)–C(10)	1,528(3)		
O(2)–La(1) ⁱ	2,3878(12)	N(2)–C(1)	1,330(2)	C(8)–C(11)	1,525(3)		
Валентные углы							
Угол	ω, град	Угол	ω, град	Угол	ω, град	Угол	ω, град
O(1)La(1)O(3)	69,63(5)	O(6)La(1)O(10)	101,33(5)	O(13)La(1)N(6)	98,85(5)	N(2)C(1)N(1)	119,38(17)
O(1)La(1)O(4)	75,69(5)	O(6)La(1)N(6)	24,02(4)	C(1)O(1)La(1)	139,56(14)	N(1)C(2)C(3)	106,92(14)
O(1)La(1)O(6)	136,32(5)	O(7)La(1)O(3)	101,87(5)	C(7)O(2)La(1) ⁱ	169,81(14)	N(1)C(2)C(9)	112,25(15)
O(1)La(1)O(7)	130,63(5)	O(7)La(1)O(4)	65,90(5)	N(5)O(3)La(1)	97,05(12)	N(3)C(2)N(1)	107,88(14)
O(1)La(1)O(9)	153,17(6)	O(7)La(1)O(6)	48,20(4)	N(5)O(4)La(1)	99,01(11)	N(3)C(2)C(3)	107,71(14)
O(1)La(1)O(10)	117,73(5)	O(7)La(1)O(9)	69,14(5)	N(6)O(6)La(1)	97,06(10)	N(3)C(2)C(9)	108,12(14)
O(1)La(1)O(12)	72,55(6)	O(7)La(1)O(10)	67,07(5)	N(6)O(7)La(1)	97,42(10)	C(3)C(2)C(9)	113,73(15)
O(1)La(1)O(13)	64,53(5)	O(7)La(1)N(6)	24,31(4)	N(7)O(9)La(1)	97,95(12)	C(2)C(3)C(4)	116,90(15)
O(1)La(1)N(6)	137,06(5)	O(9)La(1)O(3)	129,63(5)	N(7)O(10)La(1)	98,37(11)	N(2)C(4)C(3)	108,12(15)
O(2) ⁱ La(1)O(1)	95,60(5)	O(9)La(1)N(6)	69,03(5)	C(1)N(1)C(2)	125,00(16)	N(2)C(4)C(5)	107,82(18)
O(2) ⁱ La(1)O(3)	68,24(5)	O(10)La(1)O(3)	168,92(5)	C(1)N(2)C(4)	126,94(16)	N(2)C(4)C(6)	109,64(18)
O(2) ⁱ La(1)O(4)	113,96(5)	O(10)La(1)O(9)	47,13(4)	C(7)N(3)C(2)	126,55(15)	C(5)C(4)C(3)	108,79(18)
O(2) ⁱ La(1)O(6)	82,17(5)	O(10)La(1)N(6)	85,29(5)	C(7)N(4)C(8)	124,11(15)	C(6)C(4)C(3)	113,42(16)
O(2) ⁱ La(1)O(7)	127,38(5)	O(12)La(1)O(3)	122,41(5)	O(3)N(5)O(4)	116,68(17)	C(6)C(4)C(5)	108,90(18)
O(2) ⁱ La(1)O(9)	78,87(5)	O(12)La(1)O(4)	147,90(5)	O(5)N(5)O(3)	122,7(2)	O(2)C(7)N(3)	119,43(17)
O(2) ⁱ La(1)O(10)	117,21(5)	O(12)La(1)O(6)	144,93(5)	O(5)N(5)O(4)	120,6(2)	O(2)C(7)N(4)	121,63(17)
O(2) ⁱ La(1)O(12)	74,15(5)	O(12)La(1)O(7)	135,70(5)	O(6)N(6)La(1)	58,92(9)	N(4)C(7)N(3)	118,93(15)
O(2) ⁱ La(1)O(13)	155,68(6)	O(12)La(1)O(9)	80,71(6)	O(6)N(6)O(7)	116,73(15)	N(4)C(8)C(9)	106,39(14)
O(2) ⁱ La(1)N(6)	105,41(5)	O(12)La(1)O(10)	68,63(5)	O(7)N(6)La(1)	58,27(9)	N(4)C(8)C(10)	109,54(15)
O(3)La(1)N(6)	83,88(4)	O(12)La(1)O(13)	85,98(6)	O(8)N(6)La(1)	173,04(14)	N(4)C(8)C(11)	107,91(16)
O(4)La(1)O(3)	47,05(5)	O(12)La(1)N(6)	148,97(5)	O(8)N(6)O(6)	121,92(17)	C(10)C(8)C(9)	113,46(16)
O(4)La(1)O(9)	130,67(5)	O(13)La(1)O(3)	113,48(6)	O(8)N(6)O(7)	121,35(17)	C(11)C(8)C(9)	109,61(16)
O(4)La(1)O(10)	124,60(5)	O(13)La(1)O(4)	76,21(6)	O(9)N(7)O(10)	116,54(17)	C(11)C(8)C(10)	109,74(17)
O(4)La(1)N(6)	61,64(5)	O(13)La(1)O(6)	121,71(5)	O(11)N(7)O(9)	121,9(2)	C(8)C(9)C(2)	114,93(15)
O(6)La(1)O(3)	69,16(5)	O(13)La(1)O(7)	76,78(5)	O(11)N(7)O(10)	121,56(18)		
O(6)La(1)O(4)	65,94(5)	O(13)La(1)O(9)	112,12(5)	O(1)C(1)N(1)	119,95(18)		
O(6)La(1)O(9)	69,46(5)	O(13)La(1)O(10)	65,99(5)	O(1)C(1)N(2)	120,66(17)		

**Операции симметрии: i: [1-x, -y, 1-z].

Продолжение Приложения Г

Таблица Г.19 – Длины связей и валентные углы в структуре XIII [230]

Длины связей							
Связь	d, Å	Связь	d, Å	Связь	d, Å	Связь	d, Å
Pr(1)–O(1)	2,343(2)	O(7)–N(5)	1,249(4)	N(3)–C(9)	1,462(4)		
Pr(1)–O(2) ⁱ	2,389(2)	O(8)–N(5)	1,223(4)	N(4)–C(2)	1,469(4)		
Pr(1)–O(3)	2,449(2)	O(9)–N(6)	1,254(3)	N(4)–C(7)	1,345(4)		
Pr(1)–O(4)	2,565(2)	O(10)–N(6)	1,255(4)	C(2)–C(3)	1,534(4)		
Pr(1)–O(5)	2,460(2)	O(11)–N(6)	1,242(4)	C(2)–C(8)	1,530(5)		
Pr(1)–O(6)	2,550(2)	O(12)–N(7)	1,245(4)	C(3)–C(4)	1,522(5)		
Pr(1)–O(7)	2,657(2)	O(13)–N(7)	1,237(4)	C(4)–C(5)	1,522(5)		
Pr(1)–O(9)	2,645(3)	O(14)–N(7)	1,247(4)	C(4)–C(6)	1,528(5)		
Pr(1)–O(10)	2,585(2)	N(1)–C(1)	1,333(4)	C(8)–C(9)	1,522(4)		
O(1)–C(1)	1,263(4)	N(1)–C(4)	1,460(4)	C(9)–C(10)	1,530(4)		
O(2)–Pr(1) ⁱ	2,389(2)	N(2)–C(1)	1,337(4)	C(9)–C(11)	1,535(5)		
O(2)–C(7)	1,256(4)	N(2)–C(2)	1,464(4)				
O(6)–N(5)	1,267(3)	N(3)–C(7)	1,328(4)				
Валентные углы							
Угол	ω, град	Угол	ω, град	Угол	ω, град	Угол	ω, град
O(1)Pr(1)O(2) ¹	97,98(9)	O(3)Pr(1)O(10)	142,75(8)	N(6)O(10)Pr(1)	97,98(19)	N(4)C(2)C(8)	107,4(3)
O(1)Pr(1)O(3)	80,61(9)	O(4)Pr(1)O(7)	139,19(8)	C(1)N(1)C(4)	127,3(3)	C(8)C(2)C(3)	112,4(3)
O(1)Pr(1)O(4)	79,43(8)	O(4)Pr(1)O(9)	70,49(8)	C(1)N(2)C(2)	124,9(3)	C(4)C(3)C(2)	117,1(3)
O(1)Pr(1)O(5)	153,72(9)	O(4)Pr(1)O(10)	76,08(8)	C(7)N(3)C(9)	127,2(3)	N(1)C(4)C(3)	108,3(3)
O(1)Pr(1)O(6)	121,19(8)	O(5)Pr(1)O(4)	81,57(8)	C(7)N(4)C(2)	125,4(3)	N(1)C(4)C(5)	109,6(3)
O(1)Pr(1)O(7)	73,00(8)	O(5)Pr(1)O(6)	84,85(8)	O(7)N(5)O(6)	116,6(3)	N(1)C(4)C(6)	107,5(3)
O(1)Pr(1)O(9)	123,57(8)	O(5)Pr(1)O(7)	132,30(8)	O(8)N(5)O(6)	121,3(3)	C(3)C(4)C(6)	109,4(3)
O(1)Pr(1)O(10)	78,79(9)	O(5)Pr(1)O(10)	113,91(8)	O(8)N(5)O(7)	122,1(3)	C(5)C(4)C(3)	112,6(3)
O(2) ¹ Pr(1)O(3)	72,55(8)	O(6)Pr(1)O(4)	140,89(8)	O(9)N(6)O(10)	118,2(3)	C(5)C(4)C(6)	109,3(3)
O(2) ¹ Pr(1)O(4)	142,22(8)	O(6)Pr(1)O(7)	48,48(8)	O(11)N(6)O(9)	121,3(3)	O(2)C(7)N(3)	122,3(3)
O(2) ¹ Pr(1)O(5)	86,10(8)	O(6)Pr(1)O(9)	70,50(8)	O(11)N(6)O(10)	120,5(3)	O(2)C(7)N(4)	119,5(3)
O(2) ¹ Pr(1)O(6)	72,34(8)	O(6)Pr(1)O(10)	76,34(8)	O(12)N(7)(14)	119,5(3)	N(3)C(7)N(4)	118,1(3)
O(2) ¹ Pr(1)O(7)	72,29(8)	O(9)Pr(1)O(7)	100,66(8)	O(13)N(7)O(12)	119,4(3)	C(9)C(8)C(2)	115,5(3)
O(2) ¹ Pr(1)O(9)	134,44(8)	O(10)Pr(1)O(7)	69,55(8)	O(13)N(7)O(14)	121,1(3)	N(3)C(9)C(8)	107,3(3)
O(2) ¹ Pr(1)O(10)	140,93(8)	O(10)Pr(1)O(9)	48,61(7)	O(1)C(1)N(2)	120,8(3)	N(3)C(9)C(10)	108,9(3)
O(3)Pr(1)O(4)	69,83(8)	C(1)O(1)Pr(1)	157,8(2)	N(1)C(1)N(2)	119,0(3)	N(3)C(9)C(11)	108,2(3)
O(3)Pr(1)O(5)	75,88(8)	C(7)O(2)Pr(1) ¹	145,4(2)	N(2)C(2)N(4)	107,5(3)	C(8)C(9)C(10)	115,7(3)
O(3)Pr(1)O(6)	140,79(8)	N(5)O(6)Pr(1)	99,78(19)	N(2)C(2)C(3)	106,7(3)	C(8)C(9)C(11)	108,4(3)
O(3)Pr(1)O(7)	131,94(8)	N(5)O(7)Pr(1)	95,06(19)	N(2)C(2)C(8)	108,5(3)		
O(3)Pr(1)O(9)	127,37(8)	N(6)O(9)Pr(1)	95,10(19)	N(4)C(2)C(3)	114,1(3)		

**Операции симметрии: i: [-x, 1-y, 1-z].

Продолжение Приложения Г

Таблица Г.20 – Длины связей и валентные углы в структуре XIV [226]

Длины связей							
Связь	d, Å	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) ⁱ	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)		
Валентные углы							
Угол	ω, град	Угол	ω, град	Угол	ω, град	Угол	ω, град
O(1)Nd(1)O(2) ⁱ	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)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)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)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)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)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)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)Nd(1)O(10)	140,94(9)	C(7)O(2)Nd(1) ⁱ	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].

Продолжение Приложения Г

Таблица Г.21 – Валентные углы и длины связей в структуре XV [237]

Угол	ω , град	Угол	ω , град	Связь	d, Å
O(1)Sm(1)O(3)	125,6(3)	N(7)O(9)Sm(1)	95,5(8)	Sm(1)–O(1)	2,283(8)
O(1)Sm(1)O(4)	75,2(3)	N(7)O(10)Sm(1)	94,4(7)	Sm(1)–O(2) ¹	2,274(9)
O(1)Sm(1)O(6)	71,7(3)	C(1)N(1)C(2)	126,6(11)	Sm(1)–O(3)	2,479(9)
O(1)Sm(1)O(7)	102,1(3)	C(1)N(2)C(4)	127,4(11)	Sm(1)–O(4)	2,524(9)
O(1)Sm(1)O(9)	138,5(3)	C(7)N(3)C(2)	127,7(12)	Sm(1)–O(6)	2,563(9)
O(1)Sm(1)O(10)	146,6(3)	C(7)N(4)C(8)	125,7(12)	Sm(1)–O(7)	2,526(8)
O(1)Sm(1)O(12)	76,2(3)	O(3)N(5)O(4)	118,2(12)	Sm(1)–O(9)	2,532(10)
O(2) ⁱ Sm(1)O(1)	81,5(3)	O(5)N(5)O(3)	120,3(13)	Sm(1)–O(10)	2,535(8)
O(2) ⁱ Sm(1)O(3)	78,7(3)	O(5)N(5)O(4)	121,5(13)	Sm(1)–O(12)	2,416(7)
O(2) ⁱ Sm(1)O(4)	77,7(3)	O(6)N(6)O(7)	115,1(11)	O(1)–C(1)	1,259(14)
O(2) ⁱ Sm(1)O(6)	152,6(3)	O(8)N(6)O(6)	124,5(12)	O(2)–Sm(1) ¹	2,274(9)
O(2) ⁱ Sm(1)O(7)	146,8(3)	O(8)N(6)O(7)	120,3(12)	O(2)–C(7)	1,271(15)
O(2) ⁱ Sm(1)O(9)	127,8(3)	O(9)N(7)O(10)	119,2(12)	O(3)–N(5)	1,254(13)
O(2) ⁱ Sm(1)O(10)	77,3(3)	O(9)N(7)O(11)	122,7(12)	O(4)–N(5)	1,267(13)
O(2) ⁱ Sm(1)O(12)	84,4(3)	O(11)N(7)O(10)	118,1(13)	O(5)–N(5)	1,237(13)
O(3)Sm(1)O(4)	51,2(3)	O(1)C(1)N(1)	119,9(12)	O(6)–N(6)	1,240(13)
O(3)Sm(1)O(6)	121,7(3)	O(1)C(1)N(2)	121,3(13)	O(7)–N(6)	1,280(13)
O(3)Sm(1)O(7)	72,4(3)	N(2)C(1)N(1)	118,8(12)	O(8)–N(6)	1,212(12)
O(3)Sm(1)O(9)	91,9(3)	N(1)C(2)C(3)	106,1(11)	O(9)–N(7)	1,243(14)
O(3)Sm(1)O(10)	75,0(3)	N(1)C(2)C(9)	109,0(12)	O(10)–N(7)	1,279(12)
O(4)Sm(1)O(6)	100,3(3)	N(3)C(2)N(1)	105,7(10)	O(11)–N(7)	1,249(13)
O(4)Sm(1)O(7)	71,6(3)	N(3)C(2)C(3)	103,3(11)	N(1)–C(1)	1,344(16)
O(4)Sm(1)O(9)	133,3(3)	N(3)C(2)C(9)	108,1(12)	N(1)–C(2)	1,473(16)
O(4)Sm(1)O(10)	123,9(3)	C(9)C(2)C(3)	123,2(11)	N(2)–C(1)	1,314(15)
O(7)Sm(1)O(6)	49,4(3)	C(4)C(3)C(2)	116,4(11)	N(2)–C(4)	1,471(14)
O(7)Sm(1)O(9)	70,1(3)	N(2)C(4)C(3)	107,3(10)	N(3)–C(2)	1,406(14)
O(7)Sm(1)O(10)	109,7(3)	N(2)C(4)C(5)	108,3(11)	N(3)–C(7)	1,370(15)
O(9)Sm(1)O(6)	73,4(3)	N(2)C(4)C(6)	109,0(11)	N(4)–C(7)	1,334(16)
O(9)Sm(1)O(10)	50,8(3)	C(3)C(4)C(5)	114,5(12)	N(4)–C(8)	1,432(15)
O(10)Sm(1)O(6)	123,2(3)	C(3)C(4)C(6)	107,1(11)	C(2)–C(3)	1,562(17)
O(12)Sm(1)O(3)	149,2(3)	C(6)C(4)C(5)	110,5(12)	C(2)–C(9)	1,489(18)
O(12)Sm(1)O(4)	148,1(3)	O(2)C(7)N(3)	120,1(14)	C(3)–C(4)	1,518(16)
O(12)Sm(1)O(6)	83,7(3)	O(2)C(7)N(4)	122,4(13)	C(4)–C(5)	1,536(18)
O(12)Sm(1)O(7)	128,7(3)	N(4)C(7)N(3)	117,4(14)	C(4)–C(6)	1,527(18)
O(12)Sm(1)O(9)	78,3(3)	N(4)C(8)C(9)	108,2(11)	C(8)–C(9)	1,521(18)
O(12)Sm(1)O(10)	76,3(3)	N(4)C(8)C(10)	108,6(12)	C(8)–C(10)	1,528(17)
C(1)O(1)Sm(1)	153,0(9)	N(4)C(8)C(11)	105,9(12)	C(8)–C(11)	1,529(19)
C(7)O(2)Sm(1) ⁱ	156,6(9)	C(9)C(8)C(10)	114,8(12)		
N(5)O(3)Sm(1)	96,4(8)	C(9)C(8)C(11)	109,6(12)		
N(5)O(4)Sm(1)	93,9(7)	C(10)C(8)C(11)	109,4(12)		
N(6)O(6)Sm(1)	97,2(8)	C(2)C(9)C(8)	117,9(12)		
N(6)O(7)Sm(1)	97,9(7)				

*Операция симметрии i: [1–x, 1–y, 1–z]

Продолжение Приложения Г

Таблица Г.22 – Валентные углы и длины связей в структуре XVI [237]

Угол	ω , град	Угол	ω , град	Связь	d, Å
O(1)Eu(1)O(3)	126,28(7)	O(3)N(5)O(4)	116,7(2)	Eu(1)–O(1)	2,2911(19)
O(1)Eu(1)O(4)	76,10(7)	O(5)N(5)O(3)	121,5(3)	Eu(1)–O(2) ⁱ	2,2641(19)
O(1)Eu(1)O(6)	71,08(8)	O(5)N(5)O(4)	121,8(3)	Eu(1)–O(3)	2,476(2)
O(1)Eu(1)O(7)	101,70(8)	O(6)N(6)O(7)	116,0(2)	Eu(1)–O(4)	2,525(2)
O(1)Eu(1)O(9)	138,62(8)	O(8)N(6)O(6)	123,0(3)	Eu(1)–O(6)	2,562(2)
O(1)Eu(1)O(10)	146,29(7)	O(8)N(6)O(7)	121,0(3)	Eu(1)–O(7)	2,510(2)
O(1)Eu(1)O(12)	75,63(7)	O(10)N(7)O(9)	117,2(2)	Eu(1)–O(9)	2,515(2)
O(2) ¹ Eu(1)O(1)	81,88(8)	O(11)N(7)O(9)	120,9(3)	Eu(1)–O(10)	2,525(2)
O(2) ¹ Eu(1)O(3)	78,51(8)	O(11)N(7)O(10)	121,9(3)	Eu(1)–O(12)	2,419(2)
O(2) ¹ Eu(1)O(4)	77,49(7)	O(1)C(1)N(1)	120,1(3)	O(1)–C(1)	1,261(3)
O(2) ¹ Eu(1)O(6)	152,38(8)	O(1)C(1)N(2)	120,2(3)	O(2)–Eu(1) ⁱ	2,2641(19)
O(2) ¹ Eu(1)O(7)	146,74(7)	N(2)C(1)N(1)	119,6(2)	O(2)–C(7)	1,264(3)
O(2) ¹ Eu(1)O(9)	127,11(7)	N(1)C(2)C(3)	107,1(2)	O(3)–N(5)	1,266(3)
O(2) ¹ Eu(1)O(10)	77,25(7)	N(1)C(2)C(9)	107,0(2)	O(4)–N(5)	1,266(3)
O(2) ¹ Eu(1)O(12)	84,78(7)	N(3)C(2)N(1)	107,5(2)	O(5)–N(5)	1,217(3)
O(3)Eu(1)O(4)	51,03(7)	N(3)C(2)C(3)	106,5(2)	O(6)–N(6)	1,232(3)
O(3)Eu(1)O(6)	122,13(8)	N(3)C(2)C(9)	107,6(2)	O(7)–N(6)	1,267(3)
O(3)Eu(1)O(7)	72,83(7)	C(9)C(2)C(3)	120,5(2)	O(8)–N(6)	1,225(3)
O(3)Eu(1)O(9)	91,34(8)	C(4)C(3)C(2)	116,8(2)	O(9)–N(7)	1,258(3)
O(3)Eu(1)O(10)	74,92(7)	N(2)C(4)C(3)	107,5(2)	O(10)–N(7)	1,245(3)
O(4)Eu(1)O(6)	100,70(7)	O(12)Eu(1)O(4)	148,38(7)	O(11)–N(7)	1,234(3)
O(7)Eu(1)O(4)	71,52(7)	O(12)Eu(1)O(6)	83,20(7)	N(1)–C(1)	1,333(3)
O(7)Eu(1)O(6)	49,38(7)	O(12)Eu(1)O(7)	128,34(7)	N(1)–C(2)	1,462(3)
O(7)Eu(1)O(9)	70,78(8)	O(12)Eu(1)O(9)	78,41(8)	N(2)–C(1)	1,315(3)
O(7)Eu(1)O(10)	110,30(7)	O(12)Eu(1)O(10)	76,35(7)	N(2)–C(4)	1,466(3)
O(9)Eu(1)O(4)	133,04(8)	C(1)O(1)Eu(1)	151,76(19)	N(3)–C(2)	1,451(3)
O(9)Eu(1)O(6)	74,34(8)	N(2)C(4)C(5)	109,1(2)	N(3)–C(7)	1,333(3)
O(9)Eu(1)O(10)	50,17(7)	N(2)C(4)C(6)	108,0(2)	N(4)–C(7)	1,316(3)
O(10)Eu(1)O(4)	123,62(7)	C(3)C(4)C(6)	107,7(2)	N(4)–C(8)	1,464(4)
O(10)Eu(1)O(6)	123,37(8)	C(5)C(4)C(3)	114,5(3)	C(2)–C(3)	1,547(4)
O(12)Eu(1)O(3)	149,28(7)	C(5)C(4)C(6)	109,7(3)	C(2)–C(9)	1,515(4)
C(7)O(2)Eu(1) ¹	156,9(2)	O(2)C(7)N(3)	118,4(3)	C(3)–C(4)	1,524(4)
N(5)O(3)Eu(1)	97,23(17)	O(2)C(7)N(4)	121,4(3)	C(4)–C(5)	1,523(4)
N(5)O(4)Eu(1)	94,86(16)	N(4)C(7)N(3)	120,3(3)	C(4)–C(6)	1,539(4)
N(6)O(6)Eu(1)	96,24(17)	N(4)C(8)C(9)	107,3(2)	C(8)–C(9)	1,537(4)
N(6)O(7)Eu(1)	97,85(16)	N(4)C(8)C(10)	109,6(3)	C(8)–C(10)	1,525(4)
N(7)O(9)Eu(1)	96,37(16)	N(4)C(8)C(11)	107,1(3)	C(8)–C(11)	1,529(5)
N(7)O(10)Eu(1)	96,24(16)	C(10)C(8)C(9)	113,5(3)		
C(1)N(1)C(2)	126,9(2)	C(10)C(8)C(11)	109,6(3)		
C(1)N(2)C(4)	126,2(2)	C(11)C(8)C(9)	109,4(3)		
C(7)N(3)C(2)	126,5(3)	C(2)C(9)C(8)	117,9(3)		
C(7)N(4)C(8)	125,7(2)				

*Операция симметрии i: [1–x, 1–y, 1–z]

Продолжение Приложения Г

Таблица Г.23 – Валентные углы и длины связей в структуре XVII [237]

Угол	ω , град	Угол	ω , град	Связь	d, Å
O(1)Gd(1)O(2) ¹	96,6(2)	C(7)O(2)Gd(1) ¹	146,5(6)	Gd(1)–O(1)	2,266(6)
O(1)Gd(1)O(3)	80,0(2)	N(5)O(6)Gd(1)	101,0(5)	Gd(1)–O(2) ¹	2,329(6)
O(1)Gd(1)O(4)	79,5(2)	N(5)O(7)Gd(1)	94,1(5)	Gd(1)–O(3)	2,378(5)
O(1)Gd(1)O(5)	153,2(2)	N(6)O(9)Gd(1)	94,1(5)	Gd(1)–O(4)	2,479(6)
O(1)Gd(1)O(6)	121,9(2)	N(6)O(10)Gd(1)	98,6(5)	Gd(1)–O(5)	2,382(5)
O(1)Gd(1)O(7)	72,7(2)	C(1)N(1)C(4)	126,7(8)	Gd(1)–O(6)	2,463(6)
O(1)Gd(1)O(9)	124,6(2)	C(1)N(2)C(2)	123,6(8)	Gd(1)–O(7)	2,606(6)
O(1)Gd(1)O(10)	78,6(2)	C(7)N(3)C(9)	126,1(7)	Gd(1)–O(9)	2,600(6)
O(1)Gd(1)N(5)	97,6(2)	C(7)N(4)C(2)	125,5(7)	Gd(1)–O(10)	2,503(6)
O(1)Gd(1)N(6)	102,1(2)	O(6)N(5)Gd(1)	54,4(4)	Gd(1)–N(5)	2,972(8)
O(2) ¹ Gd(1)O(3)	73,39(19)	O(7)N(5)Gd(1)	61,0(4)	Gd(1)–N(6)	2,968(7)
O(2) ¹ Gd(1)O(4)	143,86(19)	O(7)N(5)O(6)	115,3(8)	O(1)–C(1)	1,279(10)
O(2) ¹ Gd(1)O(5)	86,3(2)	O(8)N(5)Gd(1)	174,5(7)	O(2)–Gd(1) ¹	2,329(6)
O(2) ¹ Gd(1)O(6)	71,95(19)	O(8)N(5)O(6)	121,7(9)	O(2)–C(7)	1,277(10)
O(2) ¹ Gd(1)O(7)	71,14(19)	O(8)N(5)O(7)	123,0(9)	O(6)–N(5)	1,260(8)
O(2) ¹ Gd(1)O(9)	134,7(2)	O(9)N(6)Gd(1)	60,9(4)	O(7)–N(5)	1,254(9)
O(2) ¹ Gd(1)O(10)	140,06(19)	O(9)N(6)O(10)	117,3(7)	O(8)–N(5)	1,208(9)
O(2) ¹ Gd(1)N(5)	68,6(2)	O(10)N(6)Gd(1)	56,5(4)	O(9)–N(6)	1,257(8)
O(2) ¹ Gd(1)N(6)	143,30(19)	O(11)N(6)Gd(1)	176,1(6)	O(10)–N(6)	1,265(8)
O(3)Gd(1)O(4)	70,54(18)	O(11)N(6)O(9)	121,9(8)	O(11)–N(6)	1,241(8)
O(3)Gd(1)O(5)	75,38(18)	O(11)N(6)O(10)	120,8(8)	O(12)–N(7)	1,238(8)
O(3)Gd(1)O(6)	140,7(2)	O(12)N(7)O(13)	118,6(9)	O(13)–N(7)	1,241(9)
O(3)Gd(1)O(7)	131,67(19)	O(12)N(7)O(14)	119,9(8)	O(14)–N(7)	1,254(9)
O(3)Gd(1)O(9)	126,81(17)	O(13)N(7)O(14)	121,5(8)	N(1)–C(1)	1,322(11)
O(3)Gd(1)O(10)	142,0(2)	O(1)C(1)N(1)	121,0(9)	N(1)–C(4)	1,467(10)
O(3)Gd(1)N(5)	141,4(2)	O(1)C(1)N(2)	119,1(9)	N(2)–C(1)	1,351(10)
O(3)Gd(1)N(6)	140,71(19)	N(1)C(1)N(2)	119,9(9)	N(2)–C(2)	1,455(9)
O(4)Gd(1)O(7)	138,3(2)	N(2)C(2)N(4)	107,4(7)	N(3)–C(7)	1,328(10)
O(4)Gd(1)O(9)	69,73(19)	N(2)C(2)C(3)	107,7(7)	N(3)–C(9)	1,471(9)
O(4)Gd(1)O(10)	74,91(19)	N(2)C(2)C(8)	108,3(7)	N(4)–C(2)	1,466(10)
O(4)Gd(1)N(5)	147,4(2)	N(4)C(2)C(3)	115,3(7)	N(4)–C(7)	1,334(9)
O(4)Gd(1)N(6)	71,32(18)	N(4)C(2)C(8)	106,5(7)	C(2)–C(3)	1,528(12)
O(5)Gd(1)O(4)	82,5(2)	C(3)C(2)C(8)	111,4(7)	C(2)–C(8)	1,533(11)
O(5)Gd(1)O(6)	84,34(19)	C(4)C(3)C(2)	116,6(7)	C(3)–C(4)	1,517(11)
O(5)Gd(1)O(7)	132,5(2)	N(1)C(4)C(3)	108,4(7)	C(4)–C(5)	1,524(10)
O(5)Gd(1)O(9)	65,72(19)	N(1)C(4)C(5)	110,0(7)	C(4)–C(6)	1,518(11)
O(5)Gd(1)O(10)	115,6(2)	N(1)C(4)C(6)	107,5(7)	C(8)–C(9)	1,506(10)
O(5)Gd(1)N(5)	108,2(2)	C(3)C(4)C(5)	113,6(7)	C(9)–C(10)	1,530(11)
O(5)Gd(1)N(6)	90,7(2)	C(3)C(4)C(6)	109,4(8)	C(9)–C(11)	1,521(10)
O(6)Gd(1)O(4)	140,11(19)	C(6)C(4)C(5)	107,8(8)		
O(6)Gd(1)O(7)	49,42(18)	O(2)C(7)N(3)	121,2(8)		
O(6)Gd(1)O(9)	70,52(19)	O(2)C(7)N(4)	119,5(8)		
O(6)Gd(1)O(10)	77,2(2)	N(3)C(7)N(4)	119,3(9)		
O(6)Gd(1)N(5)	24,58(18)	C(9)C(8)C(2)	116,6(7)		
O(6)Gd(1)N(6)	71,35(19)	N(3)C(9)C(8)	106,6(6)		
O(7)Gd(1)N(5)	24,88(18)	N(3)C(9)C(10)	108,6(7)		
O(7)Gd(1)N(6)	84,6(2)	N(3)C(9)C(11)	107,3(7)		
O(9)Gd(1)O(7)	101,50(19)	C(8)C(9)C(10)	116,8(8)		
O(9)Gd(1)N(5)	86,4(2)	C(8)C(9)C(11)	109,4(7)		
O(9)Gd(1)N(6)	24,97(18)	C(11)C(9)C(10)	107,8(7)		
O(10)Gd(1)O(7)	69,60(19)				
O(10)Gd(1)O(9)	49,87(18)				
O(10)Gd(1)N(5)	72,8(2)				
O(10)Gd(1)N(6)	24,92(18)				
N(6)Gd(1)N(5)	77,8(2)				
C(1)O(1)Gd(1)	157,8(6)				

*Операция симметрии i: [–x, 1–y, 1–z]

Продолжение Приложения Г

Таблица Г. 24 – Валентные углы и длины связей в структуре XVIII [237]

Угол	ω , град	Угол	ω , град	Связь	d, Å
O(1)Tb(1)O(3)	127,13(13)	N(7)O(9)Tb(1)	96,6(3)	Tb(1)-O(1)	2,267(4)
O(1)Tb(1)O(4)	76,47(13)	N(7)O(10)Tb(1)	95,4(3)	Tb(1)-O(2) ⁱ	2,240(4)
O(1)Tb(1)O(6)	71,01(15)	C(1)N(1)C(2)	127,2(5)	Tb(1)-O(3)	2,442(4)
O(1)Tb(1)O(7)	101,17(15)	C(1)N(2)C(4)	127,3(5)	Tb(1)-O(4)	2,498(4)
O(1)Tb(1)O(9)	138,57(15)	C(7)N(3)C(2)	127,6(5)	Tb(1)-O(6)	2,531(4)
O(1)Tb(1)O(10)	146,10(15)	C(7)N(4)C(8)	125,9(5)	Tb(1)-O(7)	2,477(4)
O(1)Tb(1)O(12)	75,40(14)	O(3)N(5)O(4)	116,4(5)	Tb(1)-O(9)	2,480(4)
O(2) ¹ Tb(1)O(1)	81,95(15)	O(5)N(5)O(3)	122,0(6)	Tb(1)-O(10)	2,505(4)
O(2) ¹ Tb(1)O(3)	79,08(15)	O(5)N(5)O(4)	121,7(5)	Tb(1)-O(12)	2,384(3)
O(2) ¹ Tb(1)O(4)	77,28(14)	O(6)N(6)O(7)	115,7(5)	O(1)-C(1)	1,262(6)
O(2) ¹ Tb(1)O(6)	152,24(16)	O(8)N(6)O(6)	122,4(6)	O(2)-Tb(1) ⁱ	2,240(4)
O(2) ¹ Tb(1)O(7)	146,51(14)	O(8)N(6)O(7)	121,9(6)	O(2)-C(7)	1,248(7)
O(2) ¹ Tb(1)O(9)	127,49(15)	O(9)N(7)O(10)	117,2(5)	O(3)-N(5)	1,259(5)
O(2) ¹ Tb(1)O(10)	77,03(14)	O(11)N(7)O(9)	121,3(5)	O(4)-N(5)	1,262(6)
O(2) ¹ Tb(1)O(12)	85,22(14)	O(11)N(7)O(10)	121,5(5)	O(5)-N(5)	1,215(5)
O(3)Tb(1)O(4)	51,37(13)	O(1)C(1)N(1)	120,0(6)	O(6)-N(6)	1,239(6)
O(3)Tb(1)O(6)	122,34(15)	O(1)C(1)N(2)	121,1(5)	O(7)-N(6)	1,253(6)
O(3)Tb(1)O(7)	72,54(14)	N(2)C(1)N(1)	118,9(5)	O(8)-N(6)	1,224(6)
O(3)Tb(1)O(9)	90,27(15)	N(1)C(2)C(3)	106,9(4)	O(9)-N(7)	1,250(6)
O(3)Tb(1)O(10)	74,46(13)	N(1)C(2)C(9)	107,7(5)	O(10)-N(7)	1,251(6)
O(4)Tb(1)O(6)	101,65(14)	N(3)C(2)N(1)	107,7(5)	O(11)-N(7)	1,234(5)
O(4)Tb(1)O(10)	123,21(14)	N(3)C(2)C(3)	106,5(5)	N(1)-C(1)	1,334(6)
O(7)Tb(1)O(4)	71,25(13)	N(3)C(2)C(9)	107,4(5)	N(1)-C(2)	1,455(6)
O(7)Tb(1)O(6)	49,81(14)	C(9)C(2)C(3)	120,1(5)	N(2)-C(1)	1,305(7)
O(7)Tb(1)O(9)	70,83(14)	C(4)C(3)C(2)	117,5(5)	N(2)-C(4)	1,457(6)
O(7)Tb(1)O(10)	111,07(14)	N(2)C(4)C(3)	107,0(5)	N(3)-C(2)	1,454(7)
O(9)Tb(1)O(4)	132,49(15)	N(2)C(4)C(5)	109,4(5)	N(3)-C(7)	1,329(6)
O(9)Tb(1)O(6)	73,83(15)	N(2)C(4)C(6)	108,0(5)	N(4)-C(7)	1,328(6)
O(9)Tb(1)O(10)	50,72(14)	C(3)C(4)C(6)	108,2(5)	N(4)-C(8)	1,457(7)
O(10)Tb(1)O(6)	123,18(14)	C(5)C(4)C(3)	113,5(5)	C(2)-C(3)	1,543(8)
O(12)Tb(1)O(3)	149,47(14)	C(5)C(4)C(6)	110,5(5)	C(2)-C(9)	1,512(8)
O(12)Tb(1)O(4)	148,60(13)	O(2)C(7)N(3)	119,8(6)	C(3)-C(4)	1,518(7)
O(12)Tb(1)O(6)	82,07(14)	O(2)C(7)N(4)	121,2(5)	C(4)-C(5)	1,510(8)
O(12)Tb(1)O(7)	128,06(14)	N(4)C(7)N(3)	119,0(6)	C(4)-C(6)	1,537(8)
O(12)Tb(1)O(9)	78,72(15)	N(4)C(8)C(9)	107,6(5)	C(8)-C(9)	1,536(7)
O(12)Tb(1)O(10)	76,60(13)	N(4)C(8)C(10)	110,1(6)	C(8)-C(10)	1,516(9)
C(1)O(1)Tb(1)	151,6(4)	N(4)C(8)C(11)	107,5(5)	C(8)-C(11)	1,531(8)
C(7)O(2)Tb(1) ¹	156,2(4)	C(10)C(8)C(9)	113,1(6)		
N(5)O(3)Tb(1)	97,4(3)	C(10)C(8)C(11)	109,0(5)		
N(5)O(4)Tb(1)	94,7(3)	C(11)C(8)C(9)	109,4(6)		
N(6)O(6)Tb(1)	95,9(4)	C(2)C(9)C(8)	117,9(6)		
N(6)O(7)Tb(1)	98,1(4)				

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

Продолжение Приложения Г

Таблица Г.25 – Валентные углы и длины связей в структуре XIX [237]

Угол	ω , град	Угол	ω , град	Связь	d, Å
O(1)Dy(1)O(3)	128,4(3)	N(7)O(9)Dy(1)	95,6(7)	Dy(1)–O(1)	2,261(8)
O(1)Dy(1)O(4)	76,5(3)	N(7)O(10)Dy(1)	96,1(7)	Dy(1)–O(2) ¹	2,214(8)
O(1)Dy(1)O(6)	70,6(3)	C(1)N(1)C(2)	124,8(10)	Dy(1)–O(3)	2,432(9)
O(1)Dy(1)O(7)	100,9(3)	C(1)N(2)C(4)	127,8(11)	Dy(1)–O(4)	2,513(9)
O(1)Dy(1)O(9)	137,9(3)	C(7)N(3)C(2)	127,9(11)	Dy(1)–O(6)	2,537(9)
O(1)Dy(1)O(10)	146,2(3)	C(7)N(4)C(8)	127,5(11)	Dy(1)–O(7)	2,471(9)
O(1)Dy(1)O(12)	74,8(3)	O(3)N(5)O(4)	116,0(10)	Dy(1)–O(9)	2,488(9)
O(2) ¹ Dy(1)O(1)	82,0(3)	O(5)N(5)O(3)	123,0(11)	Dy(1)–O(10)	2,488(8)
O(2) ¹ Dy(1)O(3)	79,0(3)	O(5)N(5)O(4)	120,9(11)	Dy(1)–O(12)	2,375(9)
O(2) ¹ Dy(1)O(4)	76,9(3)	O(6)N(6)O(7)	117,0(11)	O(1)–C(1)	1,274(13)
O(2) ¹ Dy(1)O(6)	152,0(3)	O(6)N(6)O(8)	123,1(12)	O(2)–Dy(1) ¹	2,214(8)
O(2) ¹ Dy(1)O(7)	146,0(3)	O(8)N(6)O(7)	119,9(12)	O(2)–C(7)	1,267(13)
O(2) ¹ Dy(1)O(9)	128,6(3)	O(10)N(7)O(9)	117,1(10)	O(3)–N(5)	1,283(13)
O(2) ¹ Dy(1)O(10)	77,6(3)	O(11)N(7)O(9)	122,4(11)	O(4)–N(5)	1,302(13)
O(2) ¹ Dy(1)O(12)	85,2(3)	O(11)N(7)O(10)	120,5(11)	O(5)–N(5)	1,199(13)
O(3)Dy(1)O(4)	52,6(3)	O(1)C(1)N(1)	119,3(11)	O(6)–N(6)	1,198(13)
O(3)Dy(1)O(6)	122,5(3)	O(1)C(1)N(2)	120,9(11)	O(7)–N(6)	1,274(13)
O(3)Dy(1)O(7)	72,7(3)	N(2)C(1)N(1)	119,8(11)	O(8)–N(6)	1,233(13)
O(3)Dy(1)O(9)	89,4(4)	N(1)C(2)C(3)	110,0(10)	O(9)–N(7)	1,268(13)
O(3)Dy(1)O(10)	73,6(3)	N(1)C(2)C(9)	105,9(10)	O(10)–N(7)	1,251(12)
O(4)Dy(1)O(6)	101,3(3)	N(3)C(2)N(1)	106,6(9)	O(11)–N(7)	1,218(12)
O(7)Dy(1)O(4)	71,1(3)	N(3)C(2)C(3)	109,5(10)	N(1)–C(1)	1,359(15)
O(7)Dy(1)O(6)	49,8(3)	N(3)C(2)C(9)	105,1(10)	N(1)–C(2)	1,457(15)
O(7)Dy(1)O(9)	70,3(3)	C(3)C(2)C(9)	119,0(11)	N(2)–C(1)	1,279(15)
O(7)Dy(1)O(10)	111,1(3)	C(4)C(3)C(2)	116,0(11)	N(2)–C(4)	1,464(15)
O(9)Dy(1)O(4)	132,3(4)	N(2)C(4)C(3)	107,7(10)	N(3)–C(2)	1,442(14)
O(9)Dy(1)O(6)	73,4(3)	N(2)C(4)C(5)	108,2(12)	N(3)–C(7)	1,365(15)
O(10)Dy(1)O(4)	123,6(3)	N(2)C(4)C(6)	108,6(11)	N(4)–C(7)	1,309(15)
O(10)Dy(1)O(6)	123,2(3)	C(5)C(4)C(3)	114,4(11)	N(4)–C(8)	1,468(15)
O(10)Dy(1)O(9)	51,2(3)	C(5)C(4)C(6)	110,4(11)	C(2)–C(3)	1,535(17)
O(12)Dy(1)O(3)	148,8(3)	C(6)C(4)C(3)	107,3(12)	C(2)–C(9)	1,548(17)
O(12)Dy(1)O(4)	147,9(3)	O(2)C(7)N(3)	117,9(12)	C(3)–C(4)	1,530(16)
O(12)Dy(1)O(6)	82,4(3)	O(2)C(7)N(4)	124,2(12)	C(4)–C(5)	1,510(18)
O(12)Dy(1)O(7)	128,5(3)	N(4)C(7)N(3)	117,9(12)	C(4)–C(6)	1,520(19)
O(12)Dy(1)O(9)	79,6(4)	N(4)C(8)C(9)	106,7(11)	C(8)–C(9)	1,492(17)
O(12)Dy(1)O(10)	76,9(3)	N(4)C(8)C(10)	108,7(12)	C(8)–C(10)	1,546(18)
C(1)O(1)Dy(1)	150,4(8)	N(4)C(8)C(11)	107,8(11)	C(8)–C(11)	1,531(19)
C(7)O(2)Dy(1) ¹	155,2(9)	C(9)C(8)C(10)	114,4(12)		
N(5)O(3)Dy(1)	97,8(7)	C(9)C(8)C(11)	110,1(12)		
N(5)O(4)Dy(1)	93,4(7)	C(11)C(8)C(10)	109,0(12)		
N(6)O(6)Dy(1)	95,6(7)	C(8)C(9)C(2)	119,5(11)		
N(6)O(7)Dy(1)	96,8(7)				

*Операция симметрии i: [1–x, 1–y, 1–z]

Продолжение Приложения Г

Таблица Г.26 – Валентные углы и длины связей в структуре XX [233]

Угол	ω , град	Угол	ω , град	Связь	d, Å
O(1)Ho(1)O(3)	127,81(6)	O(12)Ho(1)O(4)	148,57(6)	Ho(1)–O(1)	2,2453(17)
O(1)Ho(1)O(4)	76,53(6)	O(12)Ho(1)O(6)	81,88(7)	Ho(1)–O(2) ⁱ	2,2264(18)
O(1)Ho(1)O(6)	70,71(7)	O(12)Ho(1)O(7)	128,61(6)	Ho(1)–O(3)	2,4128(18)
O(1)Ho(1)O(7)	100,80(7)	O(12)Ho(1)O(9)	78,88(8)	Ho(1)–O(4)	2,4831(18)
O(1)Ho(1)O(9)	138,27(7)	O(12)Ho(1)O(10)	75,95(6)	Ho(1)–O(6)	2,516(2)
O(1)Ho(1)O(10)	145,79(7)	O(12)Ho(1)N(5)	160,33(7)	Ho(1)–O(7)	2,4621(18)
O(1)Ho(1)O(12)	75,55(6)	O(12)Ho(1)N(6)	106,06(7)	Ho(1)–O(9)	2,4594(19)
O(1)Ho(1)N(5)	102,08(6)	O(12)Ho(1)N(7)	75,61(6)	Ho(1)–O(10)	2,4806(18)
O(1)Ho(1)N(6)	83,80(7)	N(5)Ho(1)N(6)	92,94(6)	Ho(1)–O(12)	2,3601(17)
O(1)Ho(1)N(7)	150,30(6)	N(5)Ho(1)N(7)	107,46(6)	Ho(1)–N(5)	2,865(2)
O(2) ⁱ Ho(1)O(1)	81,79(7)	N(7)Ho(1)N(6)	97,50(6)	Ho(1)–N(6)	2,910(2)
O(2) ⁱ Ho(1)O(3)	78,76(7)	C(1)O(1)Ho(1)	150,35(17)	O(8)–N(6)	1,224(3)
O(2) ⁱ Ho(1)O(4)	76,72(6)	C(7)O(2)Ho(1) ⁱ	155,28(18)	O(9)–N(7)	1,260(3)
O(2) ⁱ Ho(1)O(6)	151,77(7)	N(5)O(3)Ho(1)	97,40(14)	O(10)–N(7)	1,249(3)
O(2) ⁱ Ho(1)O(7)	145,84(6)	N(5)O(4)Ho(1)	94,06(13)	O(11)–N(7)	1,226(3)
O(2) ⁱ Ho(1)O(9)	128,30(7)	N(6)O(6)Ho(1)	95,45(15)	N(1)–C(1)	1,336(3)
O(2) ⁱ Ho(1)O(10)	77,38(7)	N(6)O(7)Ho(1)	97,56(14)	N(1)–C(2)	1,463(3)
O(2) ⁱ Ho(1)O(12)	85,27(7)	N(7)O(9)Ho(1)	96,62(14)	N(2)–C(1)	1,319(3)
O(2) ⁱ Ho(1)N(5)	75,08(7)	N(7)O(10)Ho(1)	95,92(14)	N(2)–C(4)	1,468(3)
O(2) ⁱ Ho(1)N(6)	158,82(6)	C(1)N(1)C(2)	126,6(2)	N(3)–C(2)	1,455(3)
O(2) ⁱ Ho(1)N(7)	102,71(7)	C(1)N(2)C(4)	126,0(2)	N(3)–C(7)	1,340(3)
O(3)Ho(1)O(4)	52,03(6)	C(7)N(3)C(2)	127,0(2)	N(4)–C(7)	1,320(3)
O(3)Ho(1)O(6)	123,28(7)	C(7)N(4)C(8)	125,9(2)	Ho(1)–N(7)	2,890(2)
O(3)Ho(1)O(7)	72,87(7)	O(3)N(5)Ho(1)	56,63(12)	O(1)–C(1)	1,259(3)
O(3)Ho(1)O(9)	89,88(8)	O(4)N(5)Ho(1)	59,82(11)	O(2)–Ho(1) ⁱ	2,2265(17)
O(3)Ho(1)O(10)	74,09(6)	O(4)N(5)O(3)	116,3(2)	O(2)–C(7)	1,255(3)
O(3)Ho(1)N(5)	25,97(6)	O(5)N(5)Ho(1)	174,83(19)	O(3)–N(5)	1,265(3)
O(3)Ho(1)N(6)	98,21(7)	O(5)N(5)O(3)	121,6(2)	O(4)–N(5)	1,264(3)
O(3)Ho(1)N(7)	81,55(6)	O(5)N(5)O(4)	122,1(2)	O(5)–N(5)	1,219(3)
O(4)Ho(1)O(6)	102,18(7)	O(6)N(6)Ho(1)	59,41(13)	O(6)–N(6)	1,242(3)
O(4)Ho(1)N(5)	26,12(6)	O(6)N(6)O(7)	115,9(2)	O(7)–N(6)	1,260(3)
O(4)Ho(1)N(6)	84,89(6)	O(7)N(6)Ho(1)	57,01(12)	N(4)–C(8)	1,462(3)
O(4)Ho(1)N(7)	133,16(6)	O(8)N(6)Ho(1)	171,96(17)	C(2)–C(3)	1,533(3)
O(6)Ho(1)N(5)	116,17(7)	O(8)N(6)O(6)	122,6(2)	C(2)–C(9)	1,530(3)
O(6)Ho(1)N(6)	25,14(6)	O(8)N(6)O(7)	121,5(2)	C(3)–C(4)	1,525(3)
O(6)Ho(1)N(7)	98,28(7)	O(9)N(7)Ho(1)	57,71(12)	C(4)–C(5)	1,528(4)
O(7)Ho(1)O(4)	70,96(6)	O(10)N(7)Ho(1)	58,62(12)	C(4)–C(6)	1,536(4)
O(7)Ho(1)O(6)	50,41(6)	O(10)N(7)O(9)	116,3(2)	C(8)–C(9)	1,527(4)
O(7)Ho(1)O(10)	111,69(6)	O(11)N(7)Ho(1)	178,18(19)	C(8)–C(10)	1,525(4)
O(7)Ho(1)N(5)	71,05(6)	O(11)N(7)O(9)	121,2(2)	C(8)–C(11)	1,534(4)
O(7)Ho(1)N(6)	25,42(6)	O(11)N(7)O(10)	122,5(2)		
O(7)Ho(1)N(7)	91,68(7)	O(1)C(1)N(1)	120,4(2)		
O(9)Ho(1)O(4)	132,38(8)	O(1)C(1)N(2)	120,0(2)		
O(9)Ho(1)O(6)	73,47(7)	N(2)C(1)N(1)	119,6(2)		
O(9)Ho(1)O(7)	70,92(7)	N(1)C(2)C(3)	107,59(19)		
O(9)Ho(1)O(10)	51,13(6)	N(1)C(2)C(9)	107,4(2)		
O(9)Ho(1)N(5)	112,58(8)	N(3)C(2)N(1)	106,75(19)		
O(9)Ho(1)N(6)	72,26(6)	O(10)Ho(1)N(5)	98,42(6)		
O(9)Ho(1)N(7)	25,67(6)	O(10)Ho(1)N(6)	122,31(6)		
O(10)Ho(1)O(4)	123,46(6)	O(10)Ho(1)N(7)	25,46(6)		
O(10)Ho(1)O(6)	122,97(7)	O(12)Ho(1)O(3)	148,43(6)		

*Операция симметрии i: [1–x, 1–y, 1–z]

Продолжение Приложения Г

Таблица Г.27 – Валентные углы и длины связей в структуре XXI [236]

Угол	ω , град	Угол	ω , град	Связь	d, Å
O(1)Er(1)O(3)	128,6(4)	N(7)O(9)Er(1)	96,6(9)	Er(1)–O(1)	2,237(11)
O(1)Er(1)O(4)	76,2(4)	N(7)O(10)Er(1)	97,0(9)	Er(1)–O(2) ⁱ	2,223(11)
O(1)Er(1)O(6)	71,0(4)	C(1)N(1)C(2)	124,9(14)	Er(1)–O(3)	2,380(11)
O(1)Er(1)O(7)	100,4(5)	C(1)N(2)C(4)	123,5(14)	Er(1)–O(4)	2,388(16)
O(1)Er(1)O(9)	138,1(5)	C(7)N(3)C(2)	125,2(15)	Er(1)–O(6)	2,510(13)
O(1)Er(1)O(10)	145,5(5)	C(7)N(4)C(8)	126,8(15)	Er(1)–O(7)	2,445(12)
O(1)Er(1)O(12)	75,0(4)	O(3)N(5)O(4)	111,3(15)	Er(1)–O(9)	2,458(12)
O(2) ⁱ Er(1)O(1)	82,0(4)	O(5)N(5)O(3)	121,6(16)	Er(1)–O(10)	2,472(11)
O(2) ⁱ Er(1)O(3)	78,2(5)	O(5)N(5)O(4)	126,8(16)	Er(1)–O(12)	2,344(12)
O(2) ⁱ Er(1)O(4)	76,1(4)	O(6)N(6)O(7)	115,3(14)	O(1)–C(1)	1,277(19)
O(2) ⁱ Er(1)O(6)	152,3(5)	O(6)N(6)O(8)	124,7(16)	O(2)–Er(1) ⁱ	2,223(11)
O(2) ⁱ Er(1)O(7)	145,2(4)	O(8)N(6)O(7)	119,9(16)	O(2)–C(7)	1,269(19)
O(2) ⁱ Er(1)O(9)	128,9(5)	O(10)N(7)O(9)	115,0(13)	O(3)–N(5)	1,282(17)
O(2) ⁱ Er(1)O(10)	77,7(4)	O(11)N(7)O(9)	121,5(15)	O(4)–N(5)	1,306(18)
O(2) ⁱ Er(1)O(12)	85,8(5)	O(11)N(7)O(10)	123,5(16)	O(5)–N(5)	1,249(19)
O(3)Er(1)O(4)	53,3(4)	O(1)C(1)N(1)	120,1(15)	O(6)–N(6)	1,213(19)
O(3)Er(1)O(6)	123,6(4)	O(1)C(1)N(2)	118,0(15)	O(7)–N(6)	1,275(17)
O(3)Er(1)O(7)	73,4(4)	N(2)C(1)N(1)	121,5(15)	O(8)–N(6)	1,220(17)
O(3)Er(1)O(9)	89,2(5)	N(1)C(2)N(3)	107,1(12)	O(9)–N(7)	1,285(18)
O(3)Er(1)O(10)	73,7(4)	N(1)C(2)C(3)	108,3(14)	O(10)–N(7)	1,250(17)
O(4)Er(1)O(6)	102,3(4)	N(1)C(2)C(9)	106,8(13)	O(11)–N(7)	1,189(16)
O(4)Er(1)O(7)	71,0(4)	N(3)C(2)C(3)	108,4(13)	N(1)–C(1)	1,33(2)
O(4)Er(1)O(9)	132,4(5)	N(3)C(2)C(9)	105,6(13)	N(1)–C(2)	1,470(19)
O(4)Er(1)O(10)	124,3(4)	C(3)C(2)C(9)	119,9(14)	N(2)–C(1)	1,33(2)
O(7)Er(1)O(6)	50,2(4)	C(4)C(3)C(2)	118,6(14)	N(2)–C(4)	1,477(19)
O(7)Er(1)O(9)	70,8(5)	N(2)C(4)C(3)	108,8(13)	N(3)–C(2)	1,474(19)
O(7)Er(1)O(10)	112,2(4)	N(2)C(4)C(5)	105,6(14)	N(3)–C(7)	1,36(2)
O(9)Er(1)O(6)	72,7(5)	N(2)C(4)C(6)	107,7(14)	N(4)–C(7)	1,27(2)
O(9)Er(1)O(10)	51,4(4)	C(3)C(4)C(5)	115,2(16)	N(4)–C(8)	1,47(2)
O(10)Er(1)O(6)	122,3(4)	C(3)C(4)C(6)	109,7(14)	C(2)–C(3)	1,50(2)
O(12)Er(1)O(3)	148,1(4)	C(5)C(4)C(6)	109,5(14)	C(2)–C(9)	1,56(3)
O(12)Er(1)O(4)	147,7(4)	O(2)C(7)N(3)	113,3(17)	C(3)–C(4)	1,49(2)
O(12)Er(1)O(6)	81,5(5)	O(2)C(7)N(4)	125,1(17)	C(4)–C(5)	1,52(2)
O(12)Er(1)O(7)	128,5(4)	N(4)C(7)N(3)	121,4(16)	C(4)–C(6)	1,56(2)
O(12)Er(1)O(9)	79,6(5)	N(4)C(8)C(9)	106,3(14)	C(8)–C(9)	1,51(2)
O(12)Er(1)O(10)	76,0(4)	N(4)C(8)C(10)	111,2(17)	C(8)–C(11)	1,53(3)
C(1)O(1)Er(1)	149,1(11)	N(4)C(8)C(11)	107,4(14)		
C(7)O(2)Er(1) ⁱ	154,5(11)	C(9)C(8)C(10)	114,2(16)		
N(5)O(3)Er(1)	98,2(10)	C(9)C(8)C(11)	108,6(17)		
N(5)O(4)Er(1)	97,1(10)	C(10)C(8)C(11)	108,8(17)		
N(6)O(6)Er(1)	96,3(10)	C(8)C(9)C(2)	118,9(16)		
N(6)O(7)Er(1)	97,7(10)				

*Операция симметрии i: [1–x, 1–y, 1–z]

Продолжение Приложения Г

Таблица Г.28 – Валентные углы и длины связей в структуре XXII [238]

Угол	ω , град	Угол	ω , град	Связь	d, Å
O(1)Tm(1)O(3)	128,50(11)	N(7)O(9)Tm(1)	96,9(3)	Tm(1)–O(1)	2,224(3)
O(1)Tm(1)O(4)	76,63(11)	N(7)O(10)Tm(1)	95,5(3)	Tm(1)–O(2) ⁱ	2,203(3)
O(1)Tm(1)O(6)	70,84(12)	C(1)N(1)C(2)	126,2(4)	Tm(1)–O(3)	2,393(3)
O(1)Tm(1)O(7)	100,40(12)	C(1)N(2)C(4)	126,5(4)	Tm(1)–O(4)	2,466(3)
O(1)Tm(1)O(9)	138,31(13)	C(7)N(3)C(2)	127,2(4)	Tm(1)–O(6)	2,493(4)
O(1)Tm(1)O(10)	145,57(11)	C(7)N(4)C(8)	125,7(4)	Tm(1)–O(7)	2,434(3)
O(1)Tm(1)O(12)	75,57(11)	O(4)N(5)O(3)	116,0(4)	Tm(1)–O(9)	2,433(3)
O(2) ⁱ Tm(1)O(1)	81,49(12)	O(5)N(5)O(3)	121,8(4)	Tm(1)–O(10)	2,462(3)
O(2) ⁱ Tm(1)O(3)	79,20(12)	O(5)N(5)O(4)	122,2(4)	Tm(1)–O(12)	2,336(3)
O(2) ⁱ Tm(1)O(4)	76,54(11)	O(6)N(6)O(7)	115,5(4)	O(1)–C(1)	1,261(5)
O(2) ⁱ Tm(1)O(6)	151,43(13)	O(8)N(6)O(6)	123,3(5)	O(2)–Tm(1) ⁱ	2,203(3)
O(2) ⁱ Tm(1)O(7)	145,82(11)	O(8)N(6)O(7)	121,3(4)	O(2)–C(7)	1,255(5)
O(2) ⁱ Tm(1)O(9)	128,73(12)	O(10)N(7)O(9)	116,0(4)	O(3)–N(5)	1,273(4)
O(2) ⁱ Tm(1)O(10)	77,35(11)	O(11)N(7)O(9)	121,5(4)	O(4)–N(5)	1,267(5)
O(2) ⁱ Tm(1)O(12)	85,25(12)	O(11)N(7)O(10)	122,5(4)	O(5)–N(5)	1,218(5)
O(3)Tm(1)O(4)	52,60(10)	O(1)C(1)N(1)	119,6(4)	O(6)–N(6)	1,237(5)
O(3)Tm(1)O(6)	123,77(12)	O(1)C(1)N(2)	120,7(4)	O(7)–N(6)	1,260(5)
O(3)Tm(1)O(7)	73,06(12)	N(2)C(1)N(1)	119,7(4)	O(8)–N(6)	1,224(5)
O(3)Tm(1)O(9)	89,09(13)	N(1)C(2)C(3)	107,5(3)	O(9)–N(7)	1,256(5)
O(3)Tm(1)O(10)	73,49(10)	N(1)C(2)C(9)	107,2(4)	O(10)–N(7)	1,255(5)
O(4)Tm(1)O(6)	103,02(11)	N(3)C(2)N(1)	106,5(3)	O(11)–N(7)	1,234(4)
O(7)Tm(1)O(4)	70,87(11)	N(3)C(2)C(3)	107,8(4)	N(1)–C(1)	1,339(5)
O(7)Tm(1)O(6)	50,73(11)	N(3)C(2)C(9)	107,5(4)	N(1)–C(2)	1,468(5)
O(7)Tm(1)O(10)	112,37(11)	C(9)C(2)C(3)	119,6(4)	N(2)–C(1)	1,307(5)
O(9)Tm(1)O(4)	132,14(13)	C(4)C(3)C(2)	117,2(4)	N(2)–C(4)	1,472(5)
O(9)Tm(1)O(6)	73,02(12)	N(2)C(4)C(3)	107,0(4)	N(3)–C(2)	1,450(5)
O(9)Tm(1)O(7)	71,02(12)	N(2)C(4)C(5)	108,7(4)	N(3)–C(7)	1,346(5)
O(9)Tm(1)O(10)	51,57(11)	N(2)C(4)C(6)	108,0(4)	N(4)–C(7)	1,321(5)
O(10)Tm(1)O(4)	123,23(11)	C(3)C(4)C(5)	114,2(4)	N(4)–C(8)	1,458(6)
O(10)Tm(1)O(6)	122,73(11)	C(6)C(4)C(3)	108,3(4)	C(2)–C(3)	1,533(6)
O(12)Tm(1)O(3)	147,99(11)	C(6)C(4)C(5)	110,4(4)	C(2)–C(9)	1,529(6)
O(12)Tm(1)O(4)	148,64(11)	O(2)C(7)N(3)	119,1(4)	C(3)–C(4)	1,524(6)
O(12)Tm(1)O(6)	81,19(11)	O(2)C(7)N(4)	121,6(4)	C(4)–C(5)	1,525(6)
O(12)Tm(1)O(7)	128,54(11)	N(4)C(7)N(3)	119,3(4)	C(4)–C(6)	1,523(6)
O(12)Tm(1)O(9)	79,06(13)	N(4)C(8)C(9)	108,5(4)	C(8)–C(9)	1,531(6)
O(12)Tm(1)O(10)	75,89(11)	N(4)C(8)C(10)	110,7(5)	C(8)–C(10)	1,520(7)
C(1)O(1)Tm(1)	150,8(3)	N(4)C(8)C(11)	107,5(4)	C(8)–C(11)	1,538(6)
C(7)O(2)Tm(1) ⁱ	154,4(3)	C(9)C(8)C(11)	108,4(4)		
N(5)O(3)Tm(1)	97,3(3)	C(10)C(8)C(9)	113,4(4)		
N(5)O(4)Tm(1)	93,9(2)	C(10)C(8)C(11)	108,2(4)		
N(6)O(6)Tm(1)	95,5(3)	C(2)C(9)C(8)	117,1(4)		
N(6)O(7)Tm(1)	97,7(3)				

*Операция симметрии i: [1–x, 1–y, 1–z]

Продолжение Приложения Г

Таблица Г.29 – Валентные углы и длины связей в структуре XXIII [240]

Угол	ω , град	Угол	ω , град	Угол	ω , град	Связь	d, Å
O(1)Yb(1)O(3)	128,60(13)	O(7)Yb(1)N(7)	92,25(14)	O(5)N(5)O(3)	121,7(5)	Yb(1)–O(1)	2,221(4)
O(1)Yb(1)O(4)	76,45(12)	O(9)Yb(1)O(4)	131,97(14)	O(5)N(5)O(4)	121,9(5)	Yb(1)–O(2) ⁱ	2,188(4)
O(1)Yb(1)O(6)	70,52(14)	O(9)Yb(1)O(6)	73,02(15)	O(6)N(6)Yb(1)	59,1(3)	Yb(1)–O(3)	2,391(4)
O(1)Yb(1)O(7)	100,04(14)	O(9)Yb(1)O(7)	71,01(14)	O(6)N(6)O(7)	115,3(5)	Yb(1)–O(4)	2,466(3)
O(1)Yb(1)O(9)	138,27(14)	O(9)Yb(1)O(10)	51,72(13)	O(7)N(6)Yb(1)	56,7(3)	Yb(1)–O(6)	2,490(4)
O(1)Yb(1)O(10)	145,78(13)	O(9)Yb(1)N(5)	111,80(15)	O(8)N(6)Yb(1)	171,7(4)	Yb(1)–O(7)	2,434(4)
O(1)Yb(1)O(12)	75,80(13)	O(9)Yb(1)N(6)	72,01(13)	O(8)N(6)O(6)	123,6(5)	Yb(1)–O(9)	2,420(4)
O(1)Yb(1)N(5)	102,49(14)	O(9)Yb(1)N(7)	26,01(12)	O(8)N(6)O(7)	121,1(5)	Yb(1)–O(10)	2,458(4)
O(1)Yb(1)N(6)	83,16(13)	O(10)Yb(1)O(4)	123,34(12)	O(9)N(7)Yb(1)	57,0(3)	Yb(1)–O(12)	2,325(3)
O(1)Yb(1)N(7)	150,48(13)	O(10)Yb(1)O(6)	122,80(14)	O(10)N(7)Yb(1)	58,6(3)	Yb(1)–N(5)	2,842(5)
O(2) ⁱ Yb(1)O(1)	81,68(14)	O(10)Yb(1)N(5)	97,96(13)	O(10)N(7)O(9)	115,6(5)	Yb(1)–N(6)	2,888(5)
O(2) ⁱ Yb(1)O(3)	79,18(14)	O(10)Yb(1)N(6)	122,84(13)	O(11)N(7)Yb(1)	177,4(4)	Yb(1)–N(7)	2,865(5)
O(2) ⁱ Yb(1)O(4)	76,49(13)	O(10)Yb(1)N(7)	25,72(12)	O(11)N(7)O(9)	121,0(5)	O(1)–C(1)	1,255(6)
O(2) ⁱ Yb(1)O(6)	151,29(14)	O(12)Yb(1)O(3)	147,97(13)	O(11)N(7)O(10)	123,4(5)	O(2)–Yb(1) ⁱ	2,188(4)
O(2) ⁱ Yb(1)O(7)	145,52(13)	O(12)Yb(1)O(4)	148,78(13)	O(1)C(1)N(1)	121,1(5)	O(2)–C(7)	1,266(6)
O(2) ⁱ Yb(1)O(9)	128,95(14)	O(12)Yb(1)O(6)	80,86(13)	O(1)C(1)N(2)	120,0(5)	O(3)–N(5)	1,270(5)
O(2) ⁱ Yb(1)O(10)	77,39(13)	O(12)Yb(1)O(7)	128,46(13)	N(2)C(1)N(1)	118,9(5)	O(4)–N(5)	1,273(5)
O(2) ⁱ Yb(1)O(12)	85,60(13)	O(12)Yb(1)O(9)	79,06(14)	N(1)C(2)C(3)	106,9(4)	O(5)–N(5)	1,220(5)
O(2) ⁱ Yb(1)N(5)	75,17(14)	O(12)Yb(1)O(10)	75,88(13)	N(1)C(2)C(9)	108,1(4)	O(6)–N(6)	1,239(5)
O(2) ⁱ Yb(1)N(6)	158,54(13)	O(12)Yb(1)N(5)	160,71(13)	N(3)C(2)N(1)	107,2(4)	O(7)–N(6)	1,270(5)
O(2) ⁱ Yb(1)N(7)	103,00(14)	O(12)Yb(1)N(6)	105,27(13)	N(3)C(2)C(3)	106,9(4)	O(8)–N(6)	1,226(5)
O(3)Yb(1)O(4)	52,83(12)	O(12)Yb(1)N(7)	75,54(13)	N(3)C(2)C(9)	108,1(4)	O(9)–N(7)	1,266(5)
O(3)Yb(1)O(6)	123,92(13)	N(5)Yb(1)N(6)	93,47(13)	C(9)C(2)C(3)	119,1(4)	O(10)–N(7)	1,250(5)
O(3)Yb(1)O(7)	72,98(13)	N(5)Yb(1)N(7)	106,89(14)	C(4)C(3)C(2)	116,8(4)	O(11)–N(7)	1,236(5)
O(3)Yb(1)O(9)	88,83(14)	N(7)Yb(1)N(6)	97,68(13)	N(2)C(4)C(3)	108,1(4)	N(1)–C(1)	1,331(6)
O(3)Yb(1)O(10)	73,38(12)	C(1)O(1)Yb(1)	150,0(4)	N(2)C(4)C(5)	109,0(4)	N(1)–C(2)	1,456(6)
O(3)Yb(1)N(5)	26,32(12)	C(7)O(2)Yb(1) ⁱ	154,1(4)	N(2)C(4)C(6)	108,1(4)	N(2)–C(1)	1,320(6)
O(3)Yb(1)N(6)	98,81(13)	N(5)O(3)Yb(1)	97,1(3)	C(3)C(4)C(5)	113,8(4)	N(2)–C(4)	1,467(6)
O(3)Yb(1)N(7)	80,63(13)	N(5)O(4)Yb(1)	93,4(3)	C(3)C(4)C(6)	108,3(4)	N(3)–C(2)	1,455(6)
O(4)Yb(1)O(6)	102,97(13)	N(6)O(6)Yb(1)	95,6(3)	C(5)C(4)C(6)	109,3(4)	N(3)–C(7)	1,341(6)
O(4)Yb(1)N(5)	26,57(12)	N(6)O(7)Yb(1)	97,5(3)	O(2)C(7)N(3)	119,0(5)	N(4)–C(7)	1,329(6)
O(4)Yb(1)N(6)	85,25(13)	N(7)O(9)Yb(1)	97,0(3)	O(2)C(7)N(4)	121,7(5)	N(4)–C(8)	1,461(7)
O(4)Yb(1)N(7)	133,07(12)	N(7)O(10)Yb(1)	95,7(3)	N(4)C(7)N(3)	119,2(5)	C(2)–C(3)	1,536(7)
O(6)Yb(1)N(5)	117,07(13)	C(1)N(1)C(2)	128,0(5)	N(4)C(8)C(9)	107,9(4)	C(2)–C(9)	1,524(7)
O(6)Yb(1)N(6)	25,27(12)	C(1)N(2)C(4)	125,7(4)	N(4)C(8)C(10)	109,5(5)	C(3)–C(4)	1,526(7)
O(6)Yb(1)N(7)	97,98(15)	C(7)N(3)C(2)	126,8(5)	N(4)C(8)C(11)	108,2(5)	C(4)–C(5)	1,536(7)
O(7)Yb(1)O(4)	70,62(13)	C(7)N(4)C(8)	126,2(5)	C(10)C(8)C(9)	113,5(5)	C(4)–C(6)	1,542(7)
O(7)Yb(1)O(6)	50,98(12)	O(3)N(5)Yb(1)	56,6(3)	C(10)C(8)C(11)	108,4(5)	C(8)–C(9)	1,538(7)
O(7)Yb(1)O(10)	112,54(14)	O(3)N(5)O(4)	116,5(4)	C(11)C(8)C(9)	109,2(5)	C(8)–C(10)	1,513(8)
O(7)Yb(1)N(5)	70,83(13)	O(4)N(5)Yb(1)	60,0(2)	C(2)C(9)C(8)	117,6(4)	C(8)–C(11)	1,529(7)
O(7)Yb(1)N(6)	25,85(11)	O(5)N(5)Yb(1)	174,6(4)				

*Операция симметрии i: [1–x, 1–y, 1–z]

Продолжение Приложения Г

Таблица Г.30 – Валентные углы и длины связей в структуре XXIV [239]

Угол	ω, град	Угол	ω, град	Угол	ω, град	Связь	d, Å
O(1)Lu(1)O(3)	128,77(6)	O(7)Lu(1)N(7)	92,37(6)	O(5)N(5)O(3)	122,0(2)	Lu(1)–O(1)	2,2124(15)
O(1)Lu(1)O(4)	76,76(6)	O(9)Lu(1)O(4)	131,89(7)	O(5)N(5)O(4)	122,0(2)	Lu(1)–O(2) ⁱ	2,1921(15)
O(1)Lu(1)O(6)	70,49(6)	O(9)Lu(1)O(6)	72,80(7)	O(6)N(6)Lu(1)	59,40(11)	Lu(1)–O(3)	2,3814(16)
O(1)Lu(1)O(7)	99,89(7)	O(9)Lu(1)O(7)	71,21(7)	O(6)N(6)O(7)	115,64(18)	Lu(1)–O(4)	2,4701(17)
O(1)Lu(1)O(9)	138,04(7)	O(9)Lu(1)O(10)	51,84(6)	O(7)N(6)Lu(1)	56,79(11)	Lu(1)–O(6)	2,4918(18)
O(1)Lu(1)O(10)	145,49(6)	O(9)Lu(1)N(5)	111,78(7)	O(8)N(6)Lu(1)	171,81(16)	Lu(1)–O(7)	2,4322(17)
O(1)Lu(1)O(12)	75,77(6)	O(9)Lu(1)N(6)	72,10(6)	O(8)N(6)O(6)	123,1(2)	Lu(1)–O(9)	2,4263(19)
O(1)Lu(1)N(5)	102,68(6)	O(9)Lu(1)N(7)	25,92(6)	O(8)N(6)O(7)	121,2(2)	Lu(1)–O(10)	2,4611(17)
O(1)Lu(1)N(6)	83,01(6)	O(10)Lu(1)O(4)	123,36(6)	O(9)N(7)Lu(1)	57,28(11)	Lu(1)–O(12)	2,3251(16)
O(1)Lu(1)N(7)	150,25(6)	O(10)Lu(1)O(6)	122,58(6)	O(10)N(7)Lu(1)	58,86(11)	Lu(1)–N(5)	2,8447(19)
O(2) ⁱ Lu(1)O(1)	81,89(7)	O(10)Lu(1)N(5)	98,18(6)	O(10)N(7)O(9)	116,11(18)	Lu(1)–N(6)	2,8833(19)
O(2) ⁱ Lu(1)O(3)	79,27(7)	O(10)Lu(1)N(6)	123,08(5)	O(11)N(7)Lu(1)	177,88(17)	Lu(1)–N(7)	2,8637(19)
O(2) ⁱ Lu(1)O(4)	76,48(6)	O(10)Lu(1)N(7)	25,93(6)	O(11)N(7)O(9)	121,3(2)	O(1)–C(1)	1,265(2)
O(2) ⁱ Lu(1)O(6)	151,42(7)	O(12)Lu(1)O(3)	147,90(6)	O(11)N(7)O(10)	122,6(2)	O(2)–Lu(1) ⁱ	2,1923(15)
O(2) ⁱ Lu(1)O(7)	145,34(6)	O(12)Lu(1)O(4)	148,90(6)	O(1)C(1)N(1)	120,74(19)	O(2)–C(7)	1,262(2)
O(2) ⁱ Lu(1)O(9)	128,90(6)	O(12)Lu(1)O(6)	80,86(6)	O(1)C(1)N(2)	119,68(19)	O(3)–N(5)	1,271(2)
O(2) ⁱ Lu(1)O(10)	77,21(6)	O(12)Lu(1)O(7)	128,79(6)	N(2)C(1)N(1)	119,58(19)	O(4)–N(5)	1,268(2)
O(2) ⁱ Lu(1)O(12)	85,46(6)	O(12)Lu(1)O(9)	79,05(7)	N(1)C(2)C(3)	107,26(17)	O(5)–N(5)	1,224(2)
O(2) ⁱ Lu(1)N(5)	75,24(6)	O(12)Lu(1)O(10)	75,48(6)	N(1)C(2)C(9)	108,07(18)	O(6)–N(6)	1,245(3)
O(2) ⁱ Lu(1)N(6)	158,48(6)	O(12)Lu(1)N(5)	160,63(6)	N(3)C(2)N(1)	106,82(16)	O(7)–N(6)	1,269(2)
O(2) ⁱ Lu(1)N(7)	103,04(6)	O(12)Lu(1)N(6)	105,55(6)	N(3)C(2)C(3)	107,46(17)	O(8)–N(6)	1,229(2)
O(3)Lu(1)O(4)	52,64(5)	O(12)Lu(1)N(7)	75,42(6)	N(3)C(2)C(9)	107,44(17)	O(9)–N(7)	1,261(2)
O(3)Lu(1)O(6)	123,88(6)	N(5)Lu(1)N(6)	93,30(6)	C(9)C(2)C(3)	119,19(17)	O(10)–N(7)	1,257(2)
O(3)Lu(1)O(7)	72,75(6)	N(5)Lu(1)N(7)	106,96(6)	C(4)C(3)C(2)	116,97(17)	O(11)–N(7)	1,235(2)
O(3)Lu(1)O(9)	88,81(7)	N(7)Lu(1)N(6)	97,68(6)	N(2)C(4)C(3)	107,65(16)	N(1)–C(1)	1,339(3)
O(3)Lu(1)O(10)	73,69(6)	C(1)O(1)Lu(1)	149,51(15)	N(2)C(4)C(5)	109,14(19)	N(1)–C(2)	1,464(3)
O(3)Lu(1)N(5)	26,29(5)	C(7)O(2)Lu(1) ⁱ	154,09(16)	N(2)C(4)C(6)	107,63(18)	N(2)–C(1)	1,328(3)
O(3)Lu(1)N(6)	98,61(6)	N(5)O(3)Lu(1)	97,65(12)	C(3)C(4)C(6)	108,37(18)	N(2)–C(4)	1,472(3)
O(3)Lu(1)N(7)	80,73(6)	N(5)O(4)Lu(1)	93,52(12)	C(5)C(4)C(3)	113,59(19)	N(3)–C(2)	1,462(3)
O(4)Lu(1)O(6)	103,32(6)	N(6)O(6)Lu(1)	95,12(13)	C(5)C(4)C(6)	110,26(19)	N(3)–C(7)	1,343(3)
O(4)Lu(1)N(5)	26,41(5)	N(6)O(7)Lu(1)	97,34(13)	O(2)C(7)N(3)	118,7(2)	N(4)–C(7)	1,326(3)
O(4)Lu(1)N(6)	85,20(6)	N(7)O(9)Lu(1)	96,81(13)	O(2)C(7)N(4)	121,2(2)	N(4)–C(8)	1,473(3)
O(4)Lu(1)N(7)	132,99(5)	N(7)O(10)Lu(1)	95,22(13)	N(4)C(7)N(3)	120,08(19)	C(2)–C(3)	1,545(3)
O(6)Lu(1)N(5)	117,21(6)	C(1)N(1)C(2)	126,99(18)	N(4)C(8)C(9)	107,94(18)	C(2)–C(9)	1,538(3)
O(6)Lu(1)N(6)	25,47(6)	C(1)N(2)C(4)	125,82(18)	N(4)C(8)C(10)	109,9(2)	C(3)–C(4)	1,533(3)
O(6)Lu(1)N(7)	97,64(7)	C(7)N(3)C(2)	126,75(18)	N(4)C(8)C(11)	107,17(19)	C(4)–C(5)	1,530(3)
O(7)Lu(1)O(4)	70,41(6)	C(7)N(4)C(8)	125,49(19)	C(9)C(8)C(11)	108,9(2)	C(4)–C(6)	1,539(3)
O(7)Lu(1)O(6)	51,18(6)	O(3)N(5)Lu(1)	56,06(10)	C(10)C(8)C(9)	113,5(2)	C(8)–C(9)	1,534(3)
O(7)Lu(1)O(10)	112,92(6)	O(4)N(5)Lu(1)	60,07(11)	C(10)C(8)C(11)	109,2(2)	C(8)–C(10)	1,528(4)
O(7)Lu(1)N(5)	70,58(6)	O(4)N(5)O(3)	115,97(18)	C(8)C(9)C(2)	117,78(18)	C(8)–C(11)	1,542(3)
O(7)Lu(1)N(6)	25,88(6)	O(5)N(5)Lu(1)	174,53(17)				

*Операция симметрии i: [1–x, 1–y, 1–z]

Приложение Д

Таблица Д.1 – Результаты рентгенофазового анализа порошков некоторых синтезированных соединений при 293 К

Исследуемое соединение	Sk·H ₂ O (I)	{[Sc ₂ (Sk) ₃ (H ₂ O) ₆] ⁶⁺ ·6(NO ₃ ⁻) _n } _n (V)	{[Mn(Sk) ₂ (H ₂ O) ₂] ²⁺ ·2(NO ₃ ⁻) _n } _n (VI)
Интервал углов съемки, град	3<2θ<70	4<2θ<70	3<2θ<70
Время накопления в каждой точке, сек	40	120	60
a, Å	5,6885(12)	22,0589(6)	12,5260(6)
b, Å	17,8496(12)	–	14,9796(7)
c, Å	13,518(3)	12,7806(6)	18,1954(11)
α, град	–	–	–
β, град	91,449(15)	–	107,304(3)
γ, град	–	–	–
V, Å ³	1372,1(4)	6219,0(6)	3259,6(3)
Средний размер кристаллитов в порошковом образце, нм	18	–	85
Содержание основной фазы в образце, %	100±1	100±1	98±1
Содержание примесей, %	нет	нет	~0,9 % рамделлит MnO ₂
Литература	–	[249]	[234]

Продолжение Приложения Д

Продолжение таблицы Д.1

Исследуемое соединение	[Ho(NO ₃) ₃ Sk(H ₂ O)] ₂ (XX)	[Er(NO ₃) ₃ Sk(H ₂ O)] ₂ (XXI)	[Tm(NO ₃) ₃ Sk(H ₂ O)] ₂ (XXII)	[Lu(NO ₃) ₃ Sk(H ₂ O)] ₂ (XXIV)
Интервал углов съемки, град	5<2θ<70	3<2θ<70	5<2θ<70	3<2θ<70
Время накопления в каждой точке, сек	80	80	80	120
a, Å	6,4352(18)	6,4250(2)	6,4173(16)	6,3954(3)
b, Å	23,2236(6)	23,2298(7)	23,2289(5)	23,2287(7)
c, Å	13,7652(4)	13,7387(5)	13,7204(3)	13,6834(6)
α, град	–	–	–	–
β, град	98,361(2)	98,269(3)	98,214(2)	98,098(3)
γ, град	–	–	–	–
V, Å ³	2035,33(9)	2029,22(12)	2024,26(8)	2012,48(14)
Средний размер кристаллитов в порошковом образце, нм	135	66	90	71
Содержание основной фазы в образце, %	100±1	100±1	100±1	100±1
Содержание примесей, %	нет	нет	нет	нет
Литература	[233]	[236]	[238]	[239]

Продолжение Приложения Д

Продолжение таблицы Д.1

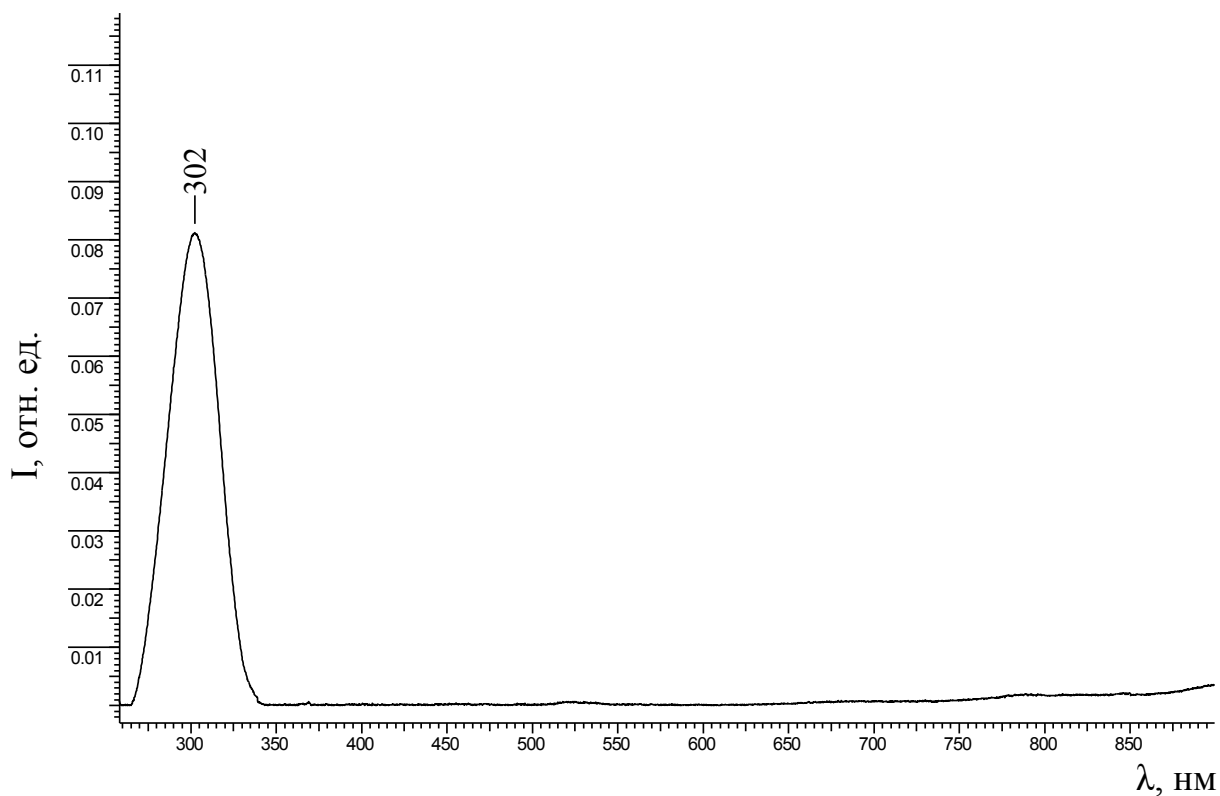
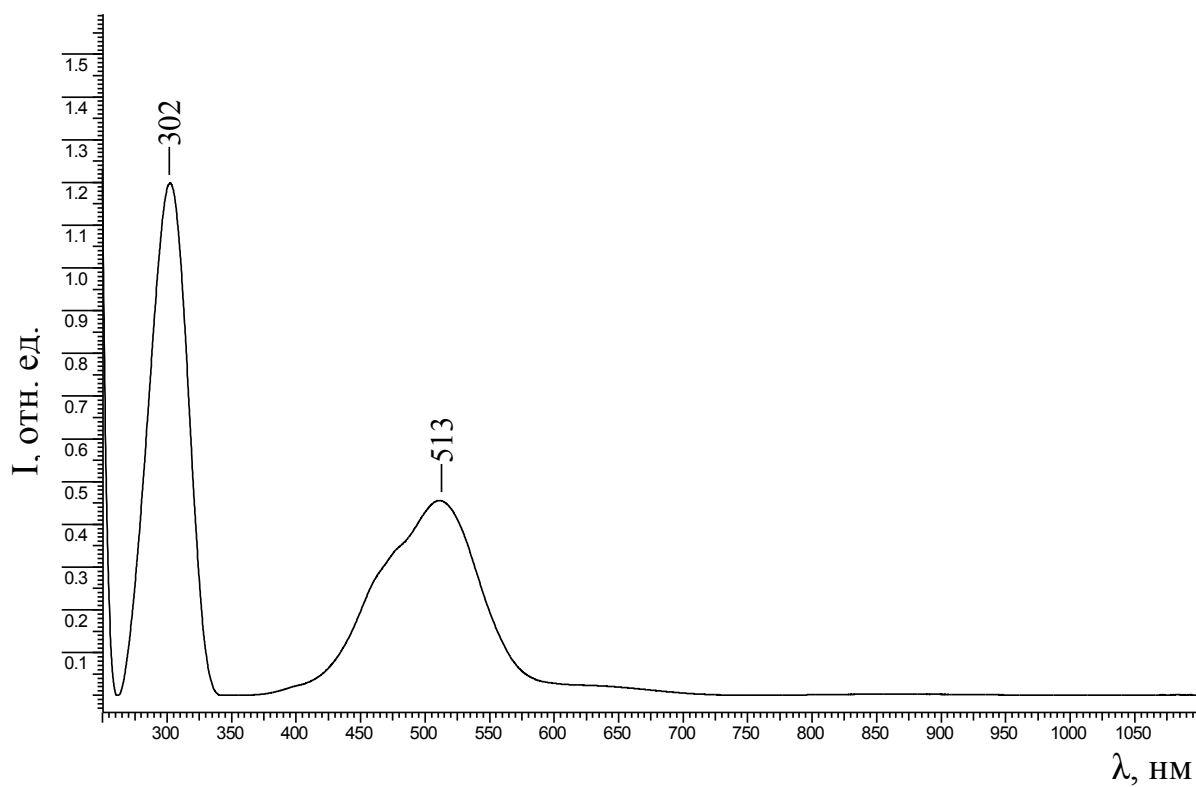
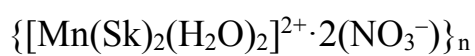
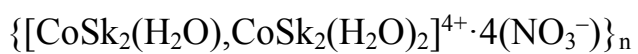
Исследуемое соединение	$\{[\text{CuSk}_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+} \cdot 2(\text{NO}_3^-)\}_n$ (VIII)	$[\text{ZnCl}_2\text{Sk}]_n$ (IX)	$\{[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2\text{Sk}(\text{H}_2\text{O})]\}_n$ (XI)
Интервал углов съемки, град	5<20<70	5<20<70	5<20<70
Время накопления в каждой точке, сек	80	80	80
a, Å	12,535(4)	6,20369(11)	8,9972(4)
b, Å	7,3161(13)	11,2334(18)	9,6104(4)
c, Å	16,841(5)	11,3601(16)	12,5203(4)
α, град	–	–	76,373(3)
β, град	92,11(2)	95,3001(11)	73,485(3)
γ, град	–	–	73,485(3)
V, Å ³	1543,4(7)	788,28(2)	919,80(6)
Средний размер кристаллитов в порошковом образце, нм	37	76	106
Содержание основной фазы в образце, %	96%	100±1	91,4
Содержание примесей, %	4% неопределяемые	нет	8,6 % нитрат Sk
Литература	[235]	[225]	[229]

Продолжение Приложения Д

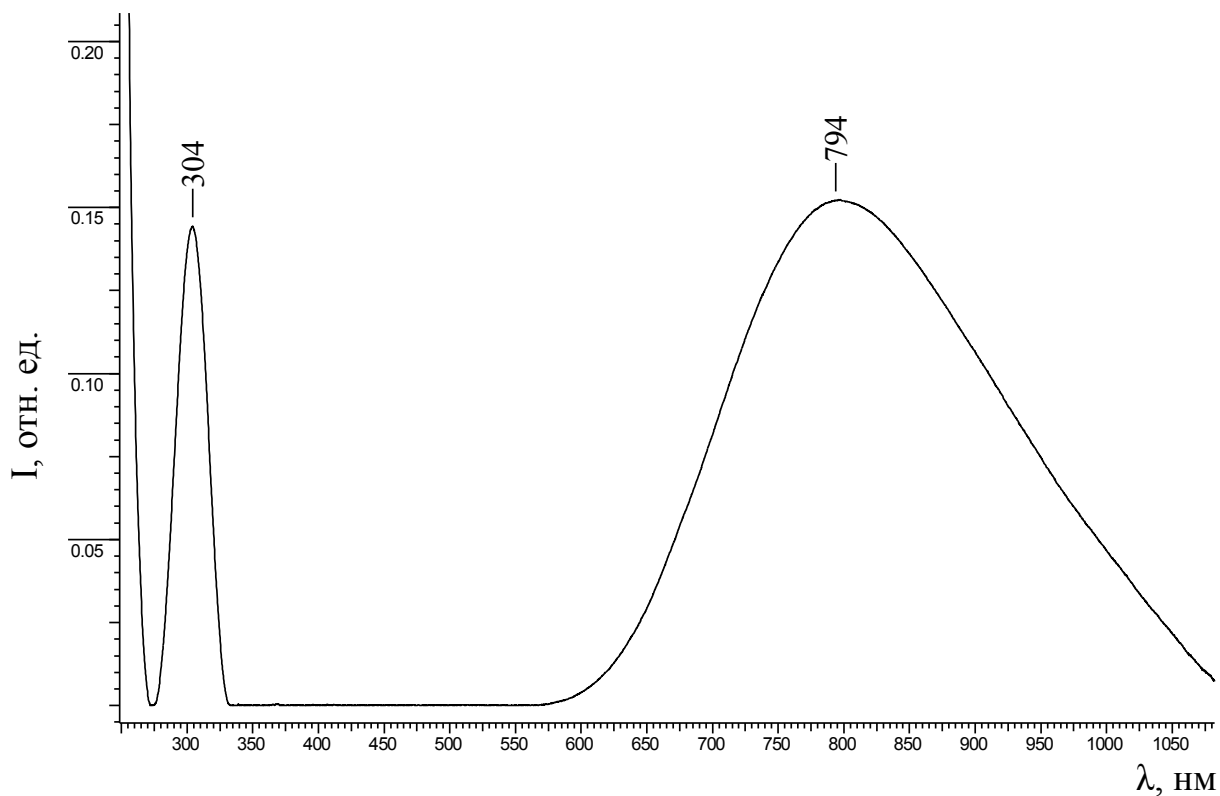
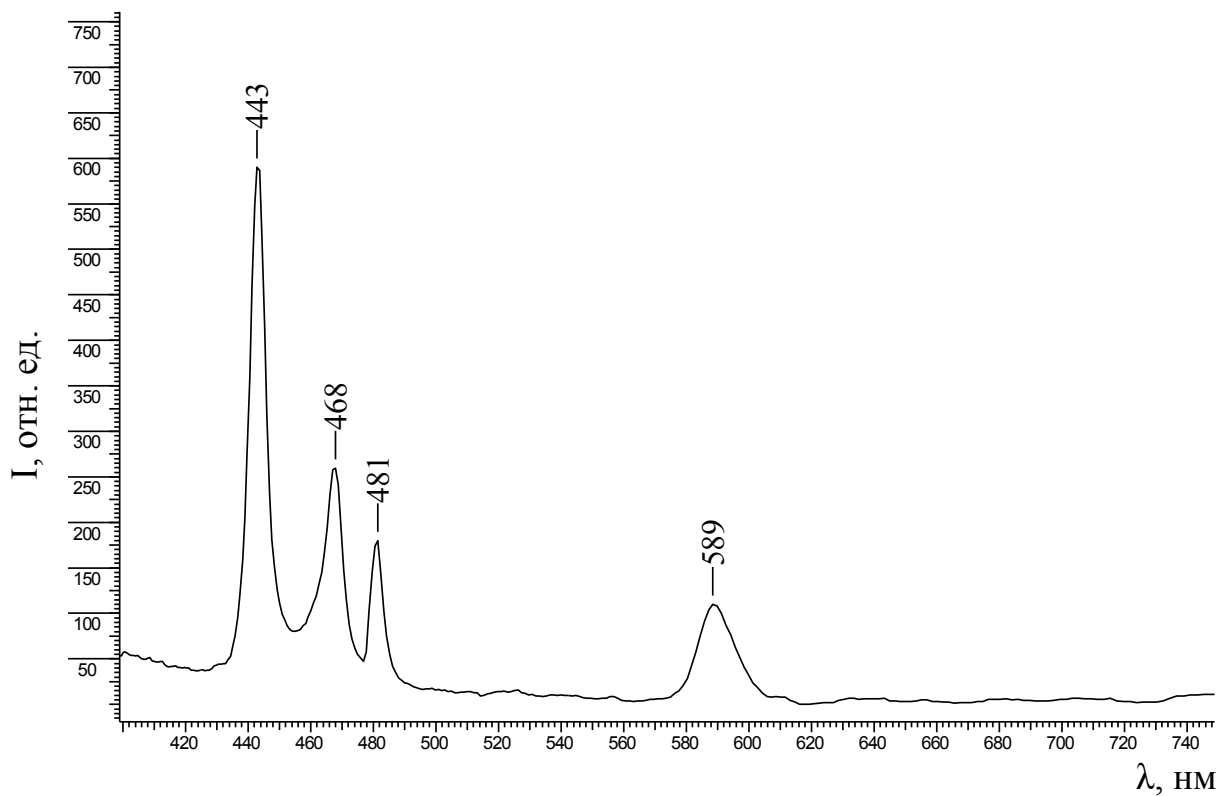
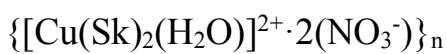
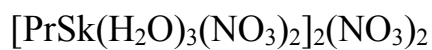
Продолжение таблицы Д.1

Исследуемое соединение	$\{[\text{CoSk}_2(\text{H}_2\text{O}), \text{CoSk}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{4+} \cdot 4(\text{NO}_3^-)\}_n$ (VII)
Интервал углов съемки, град	$3 < 2\theta < 70$
Время накопления в каждой точке, сек	80
a, Å	26,1456(9)
b, Å	7,1810(4)
c, Å	17,1997(11)
α , град	–
β , град	105,016(3)
γ , град	–
V, Å ³	3119,0(3)
Средний размер кристаллитов в порошковом образце, нм	89
Содержание основной фазы в образце, %	100±1
Содержание примесей, %	нет
Литература	[231]

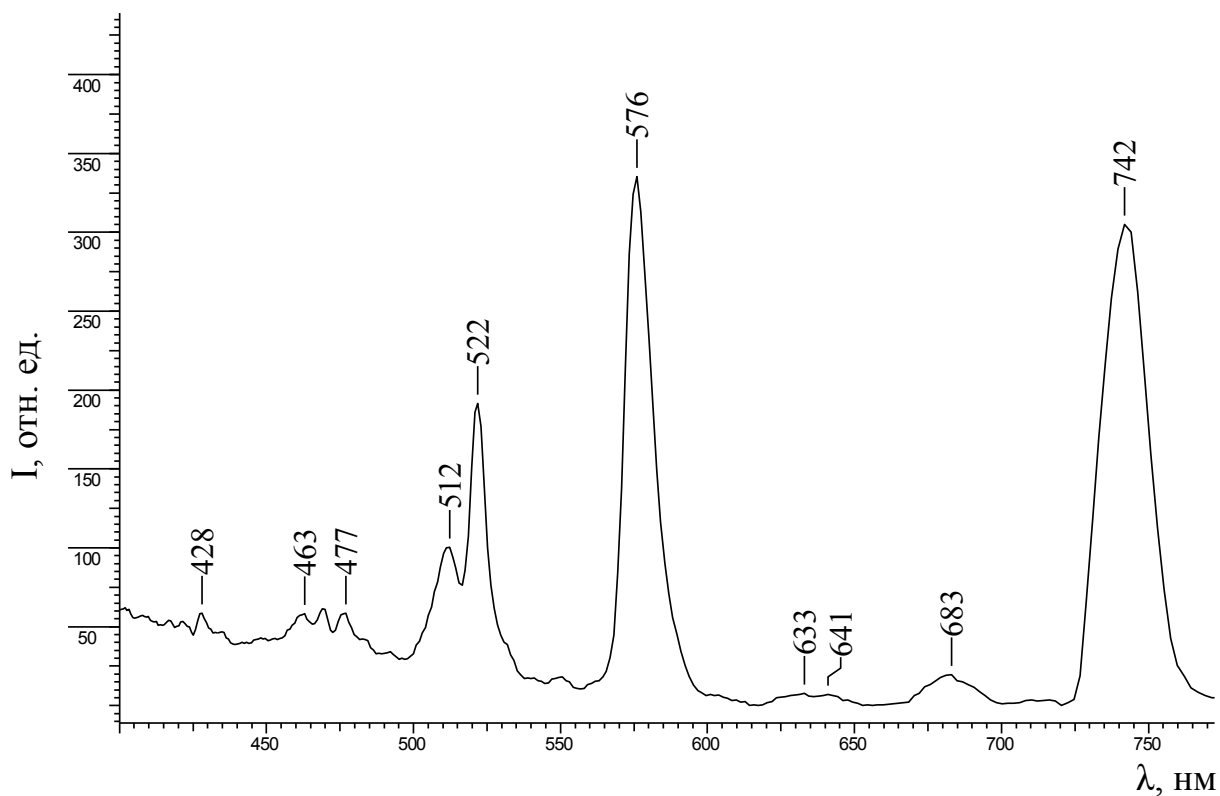
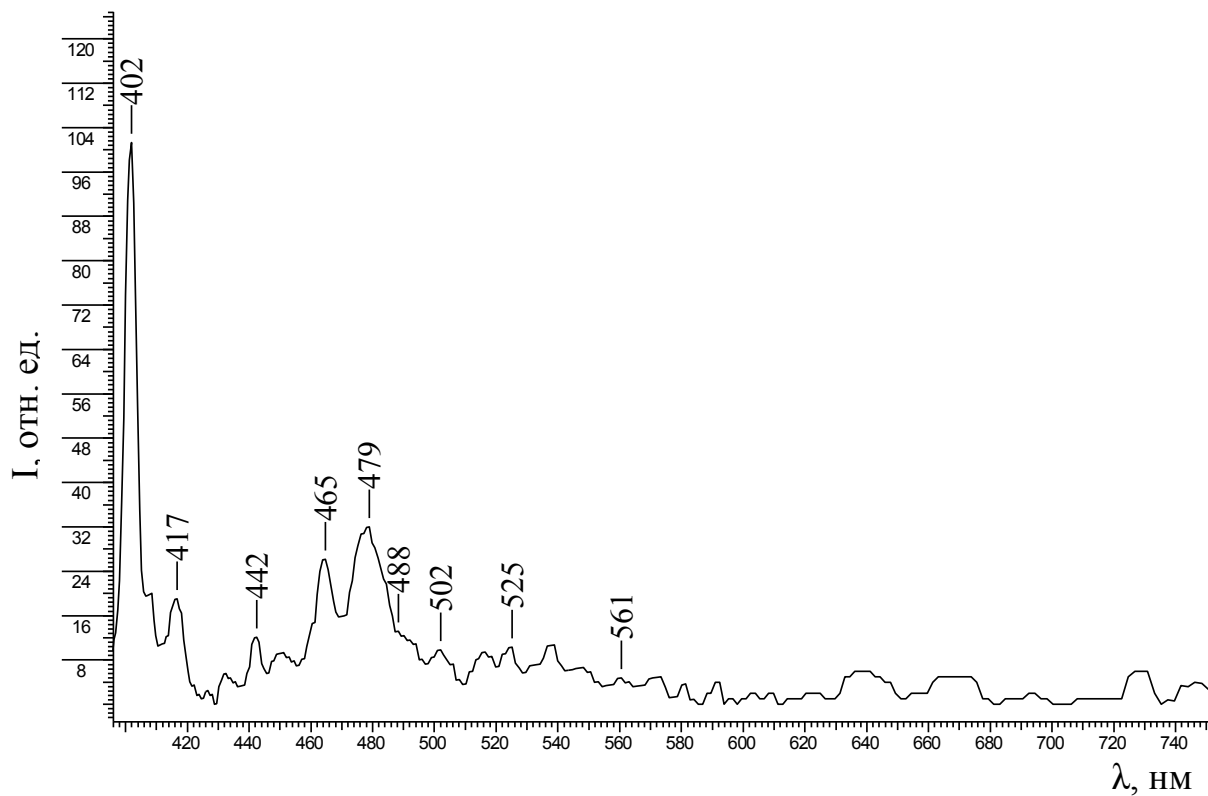
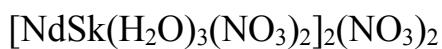
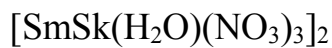
Приложение Е

Рисунок Е.1 – Электронный спектр поглощения 10^{-2} М водного раствора VIРисунок Е.2 – Электронный спектр поглощения 10^{-2} М водного раствора VII

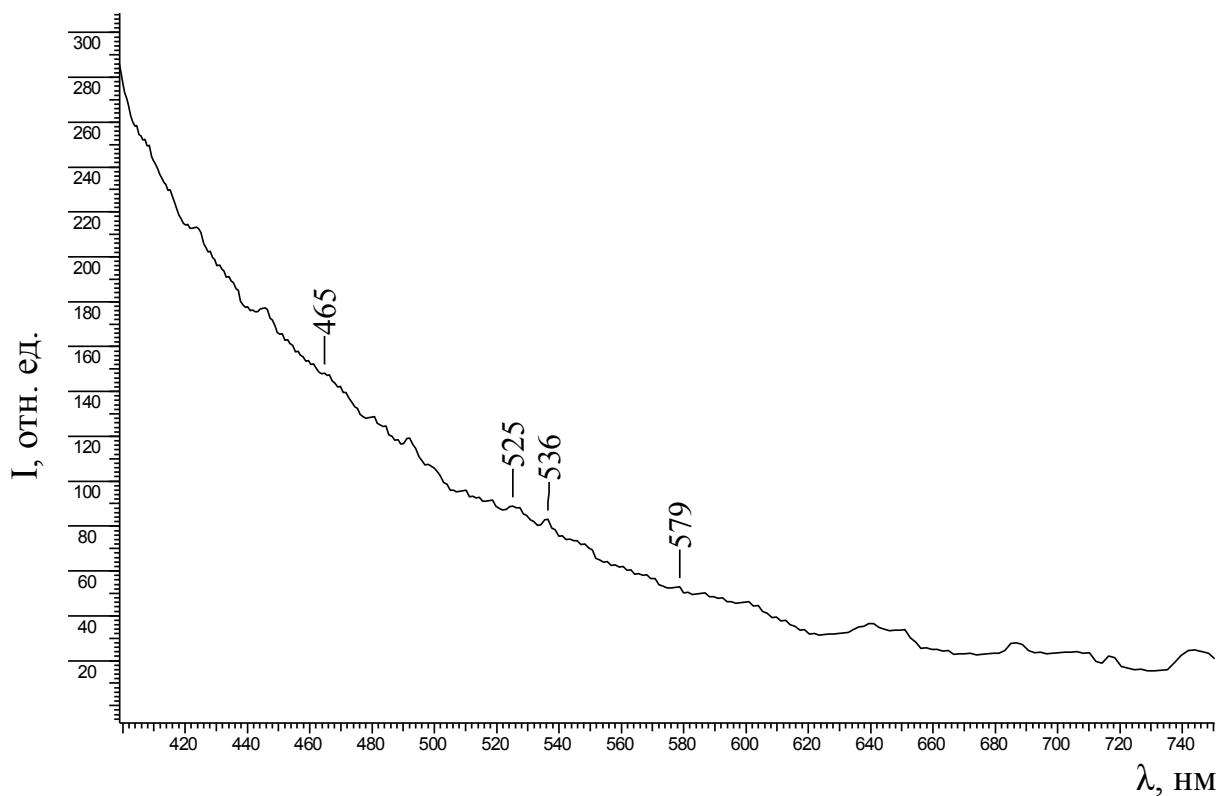
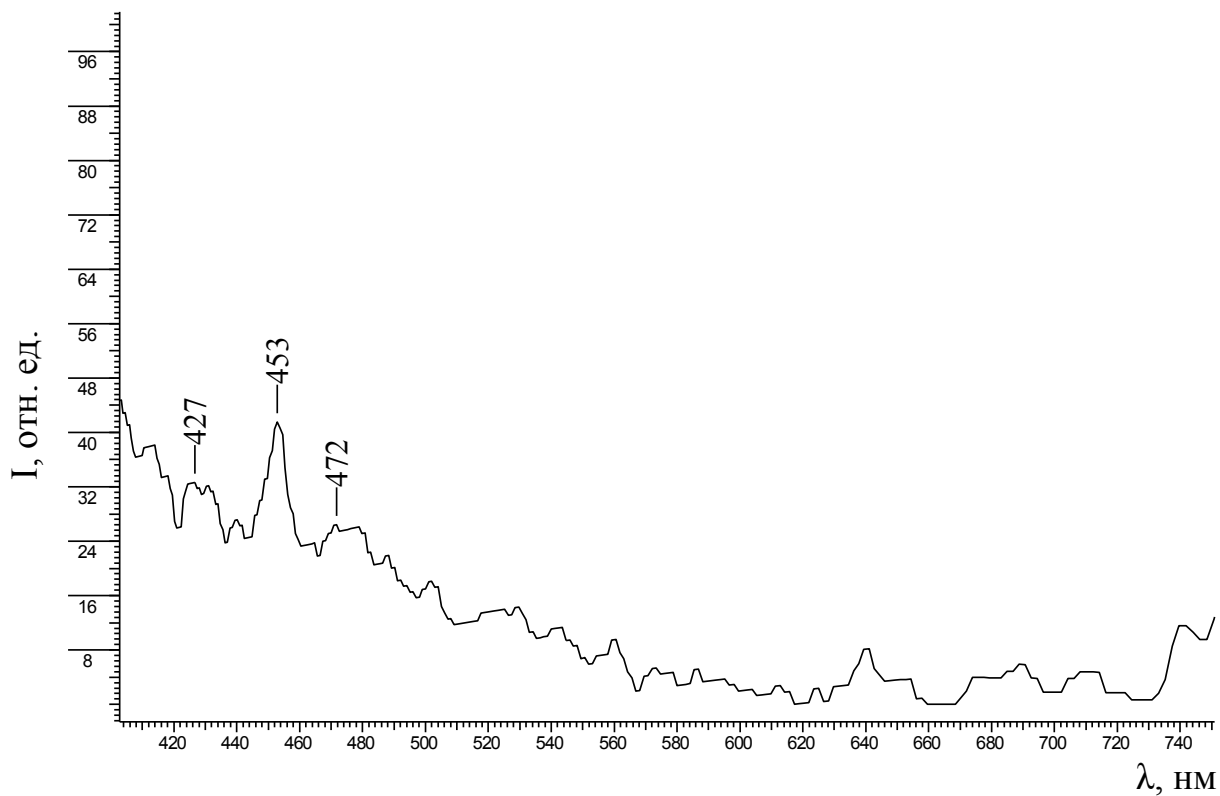
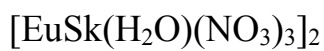
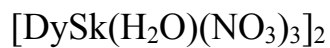
Продолжение Приложения Е

Рисунок Е.3 – Электронный спектр поглощения 10^{-2} М водного раствора VIIIРисунок Е.4 – Электронный спектр поглощения 10^{-2} М водного раствора XIII

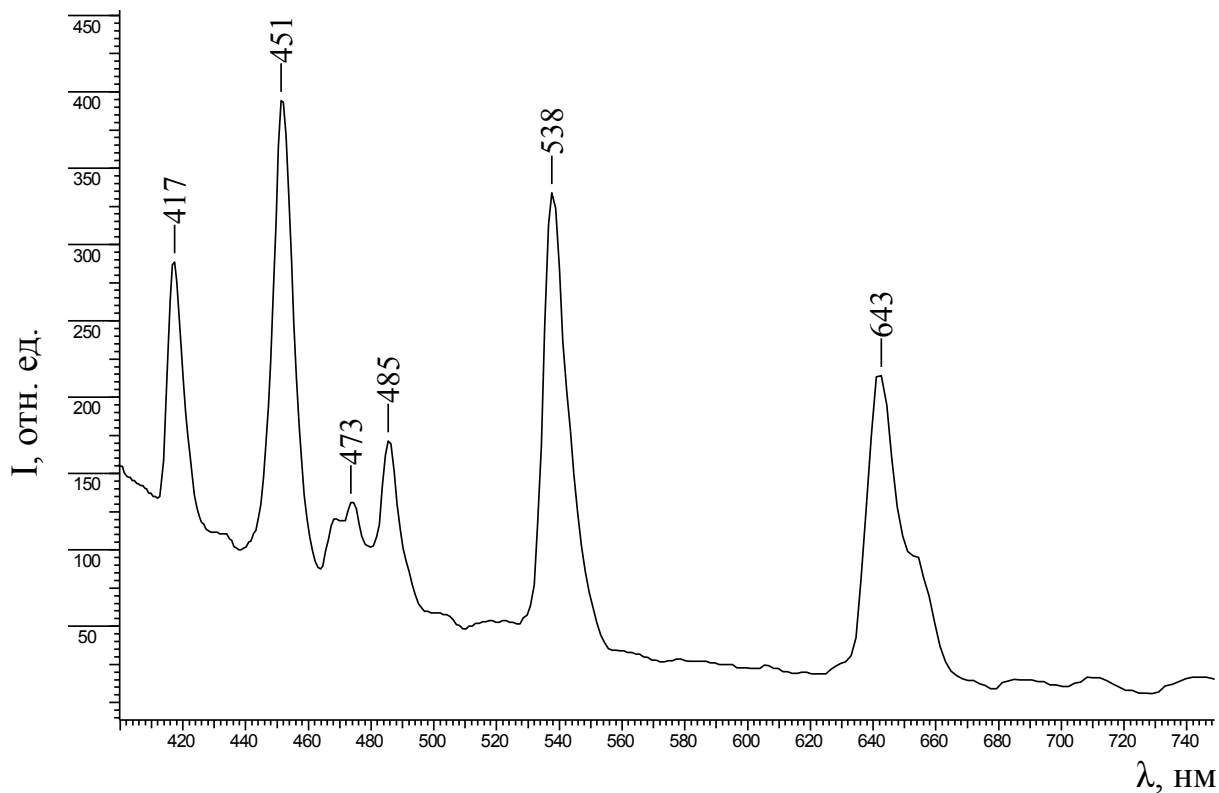
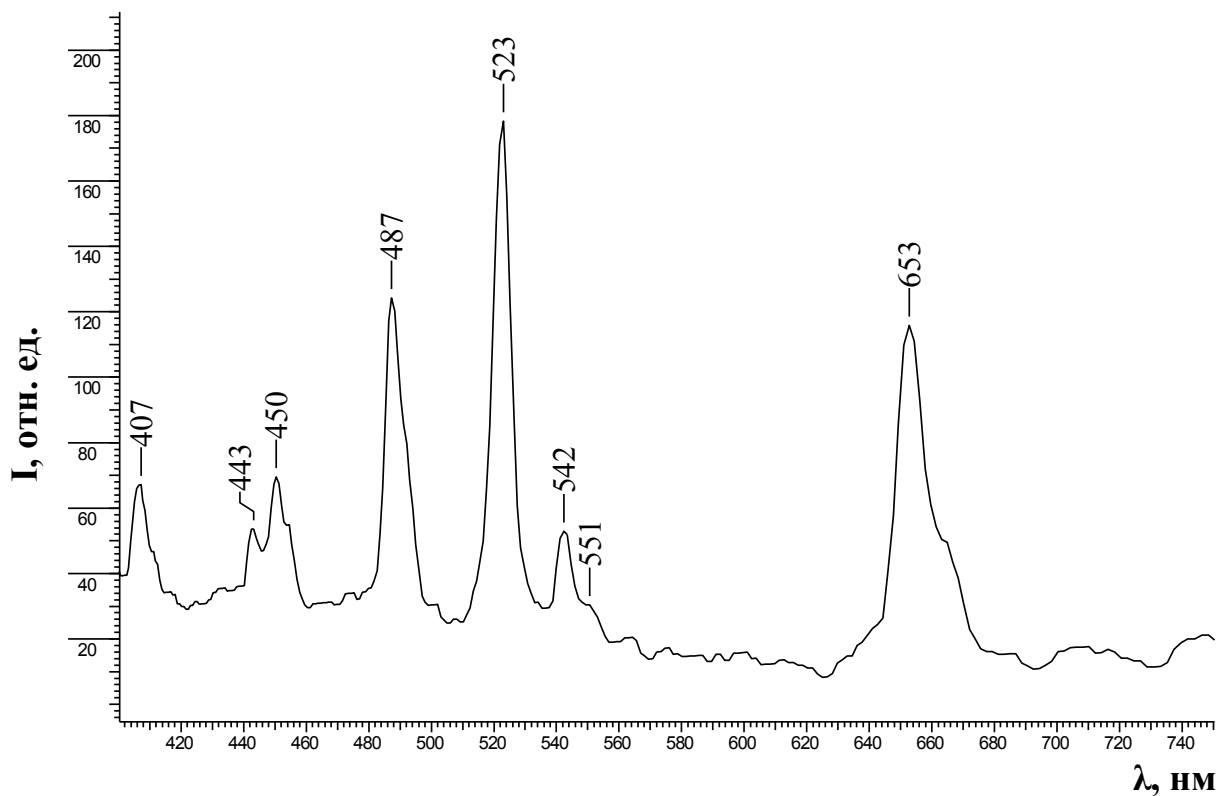
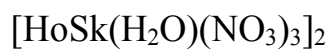
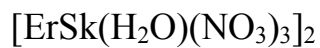
Продолжение Приложения Е

Рисунок Е.5 – Электронный спектр поглощения 10^{-2} М водного раствора XIVРисунок Е.6 – Электронный спектр поглощения 10^{-2} М водного раствора XV

Продолжение Приложения Е

Рисунок Е.7 – Электронный спектр поглощения 10^{-2} М водного раствора XVIРисунок Е.8 – Электронный спектр поглощения 10^{-2} М водного раствора XIX

Продолжение Приложения Е

Рисунок Е.9 – Электронный спектр поглощения 10^{-2} М водного раствора **XX**Рисунок Е.10 – Электронный спектр поглощения 10^{-2} М водного раствора **XXI**

Продолжение Приложения Е

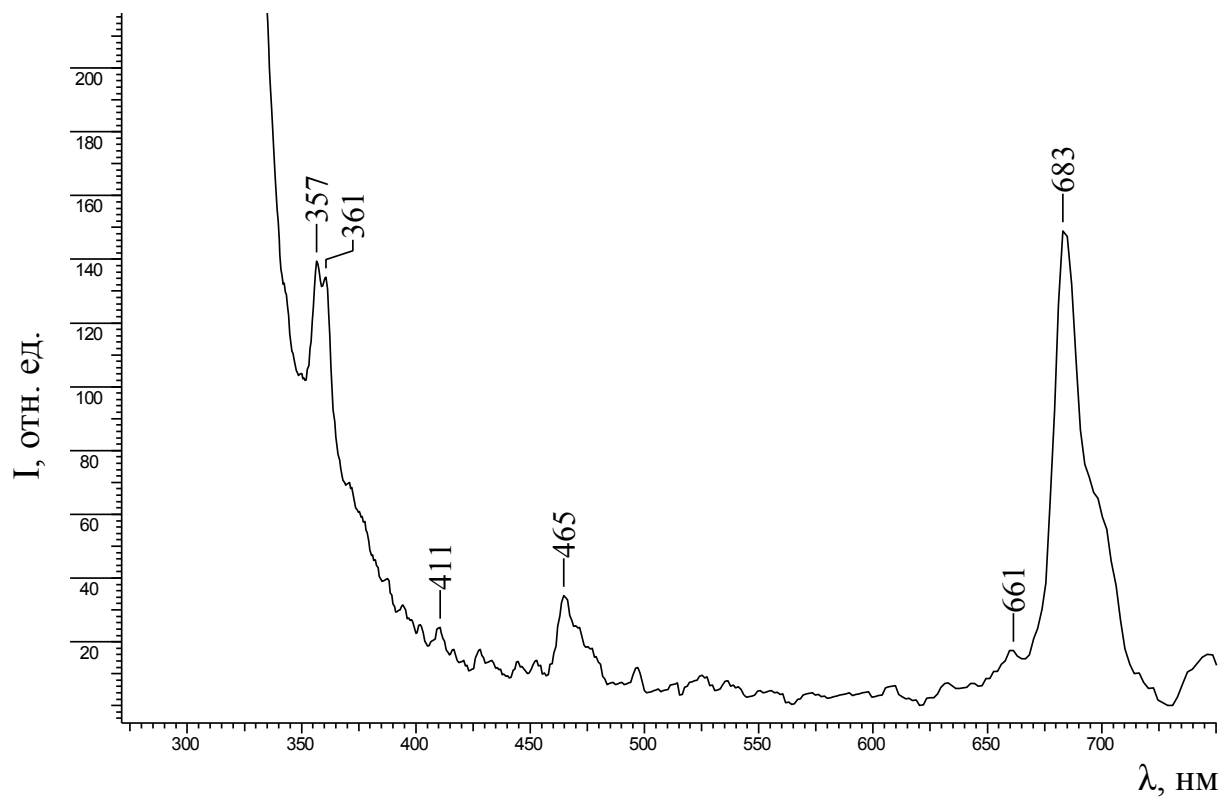


Рисунок Е.11 – Электронный спектр поглощения 10^{-2} М водного раствора **XXII**
 $[TmSk(H_2O)(NO_3)_3]_2$

Приложение Ж

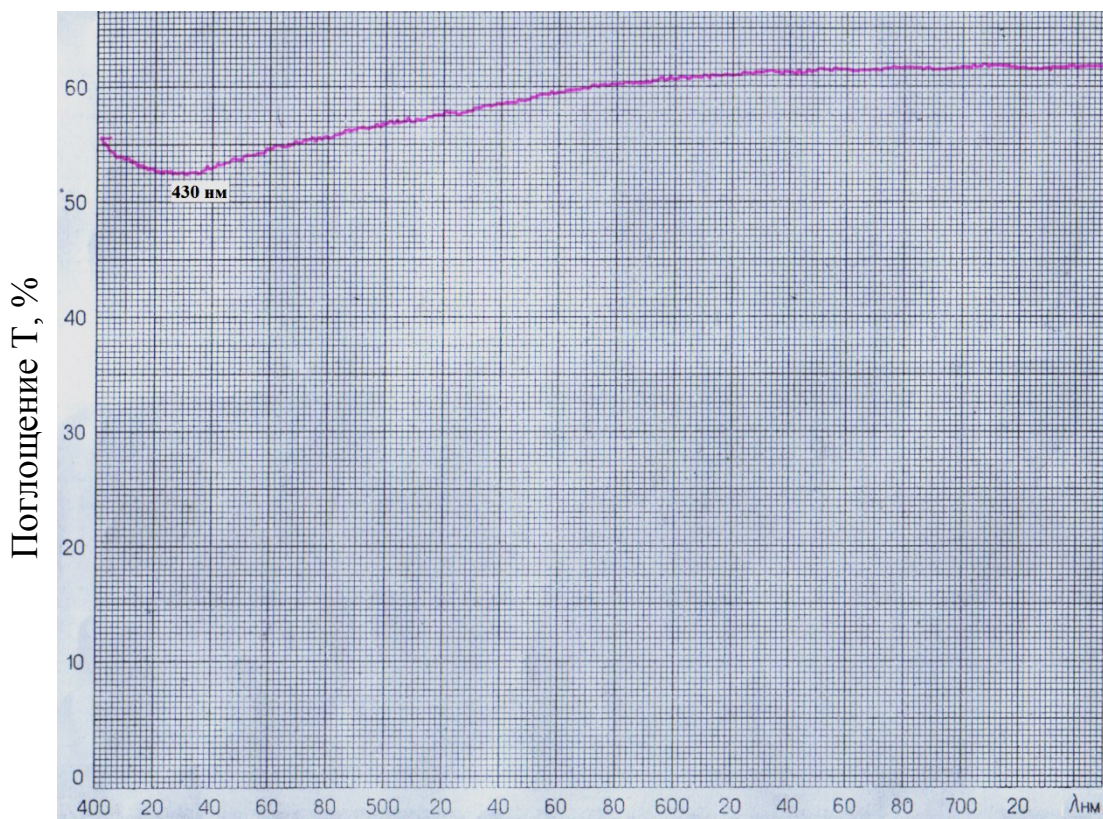


Рисунок Ж.1 – Электронный спектр диффузного отражения порошка $\{[\text{Mn}(\text{Sk})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+} \cdot 2(\text{NO}_3^-)\}_n$ (VI)

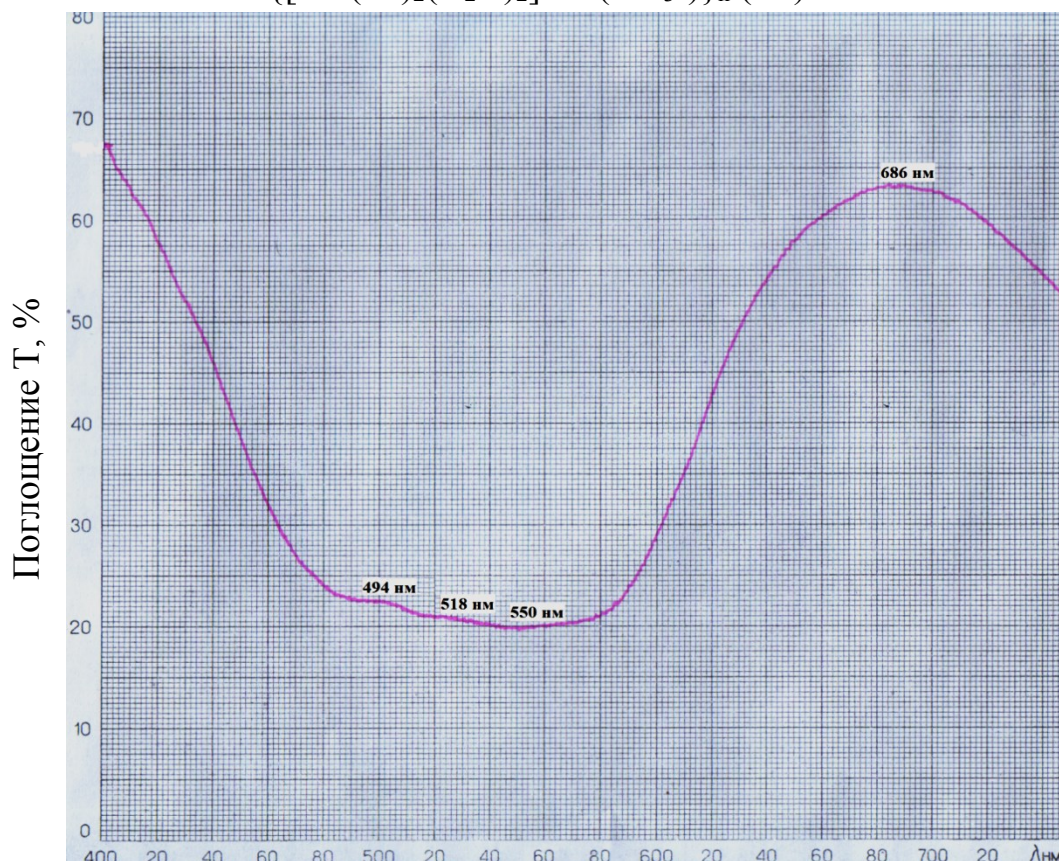


Рисунок Ж.2 – Электронный спектр диффузного отражения порошка $\{[\text{CoSk}_2(\text{H}_2\text{O}), \text{CoSk}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{4+} \cdot 4(\text{NO}_3^-)\}_n$ (VII)

Продолжение Приложения Ж

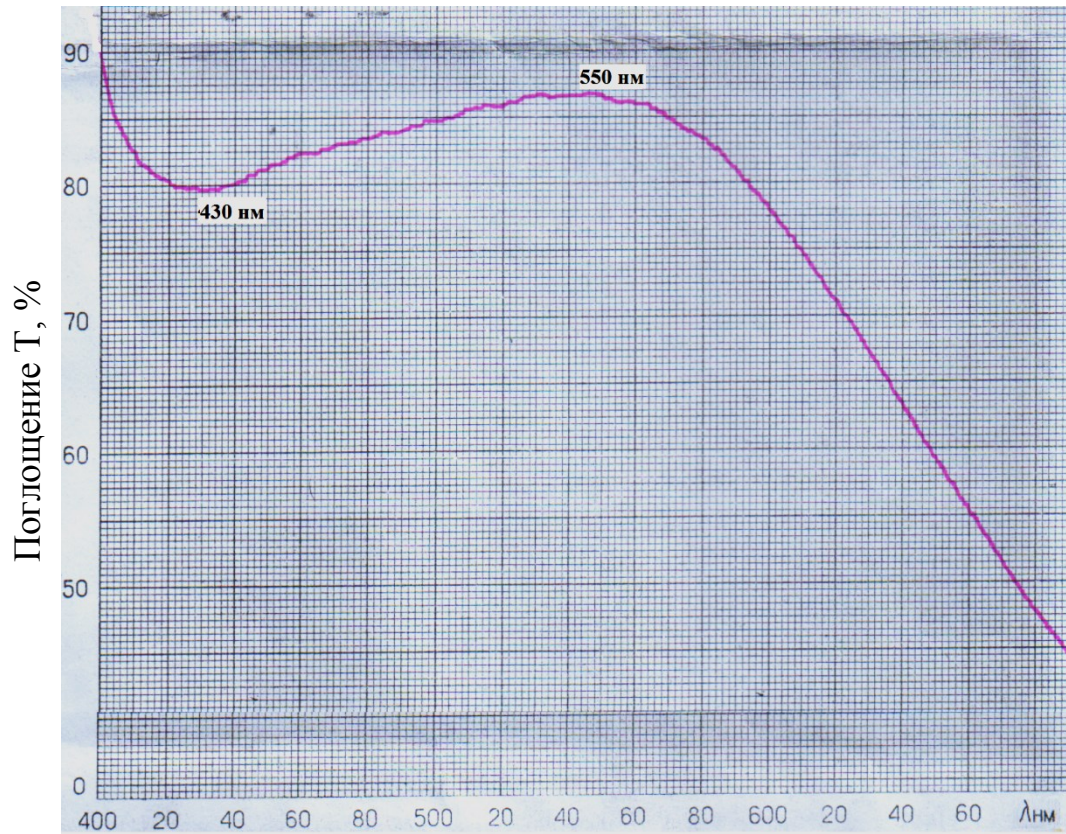


Рисунок Ж.3 – Электронный спектр диффузного отражения порошка $\{[\text{Cu}(\text{Sk})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+} \cdot 2(\text{NO}_3^-)\}_n$ (VIII)

Продолжение Приложения Ж

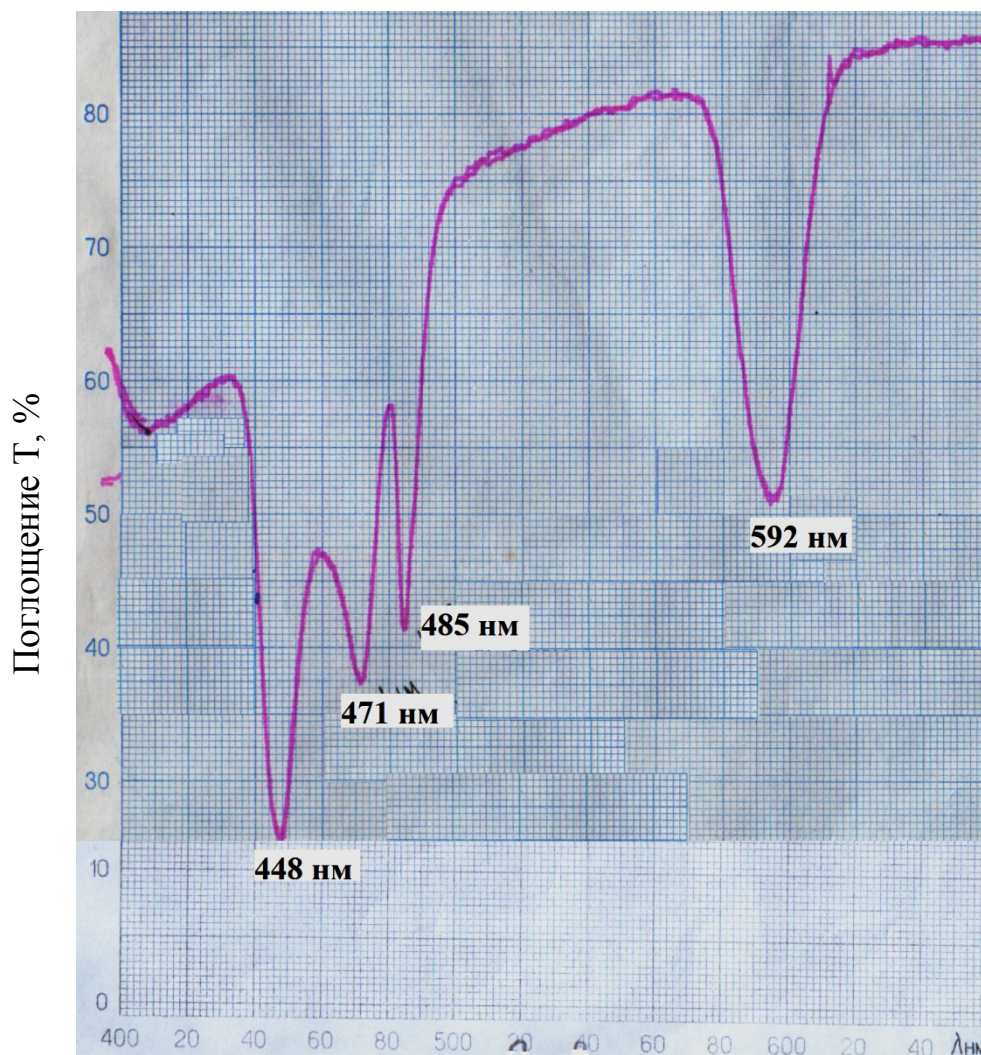


Рисунок Ж.4 – Электронный спектр диффузного отражения порошка XIII
 $[\text{PrSk}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)_2]_2(\text{NO}_3)_2$

Продолжение Приложения Ж

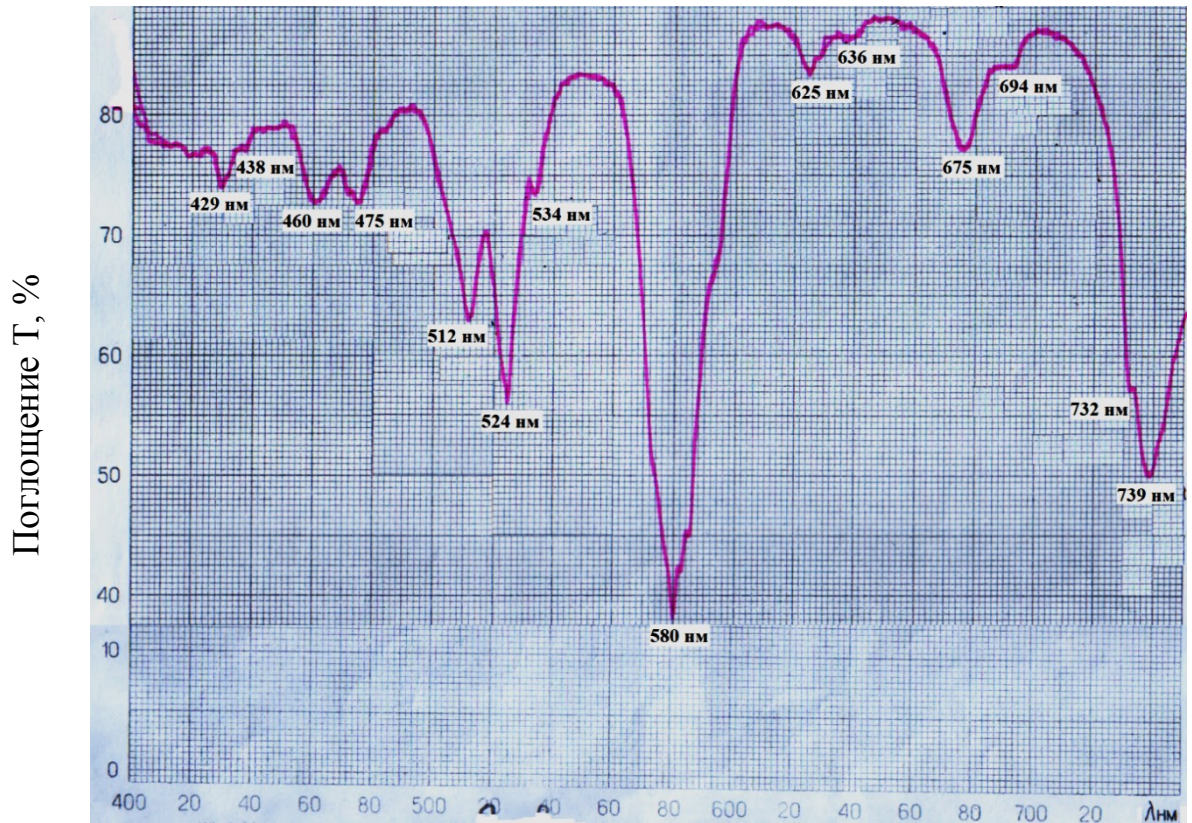


Рисунок Ж.5 – Электронный спектр диффузного отражения порошка XIV
 $[\text{NdSk}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)_2]_2(\text{NO}_3)_2$

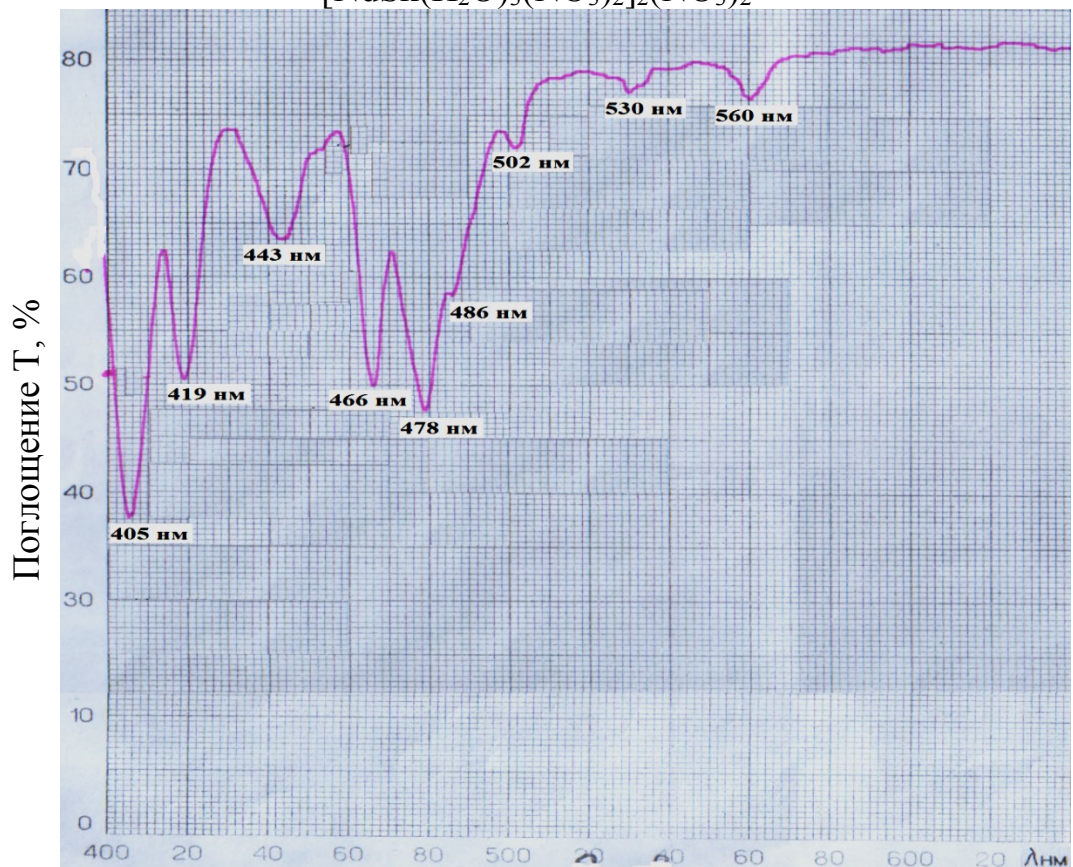


Рисунок Ж.6 – Электронный спектр диффузного отражения порошка XV
 $[\text{SmSk}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_3]_2$

Продолжение Приложения Ж



Рисунок Ж.7 – Электронный спектр диффузного отражения порошка XVI $[\text{EuSk}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_3]_2$

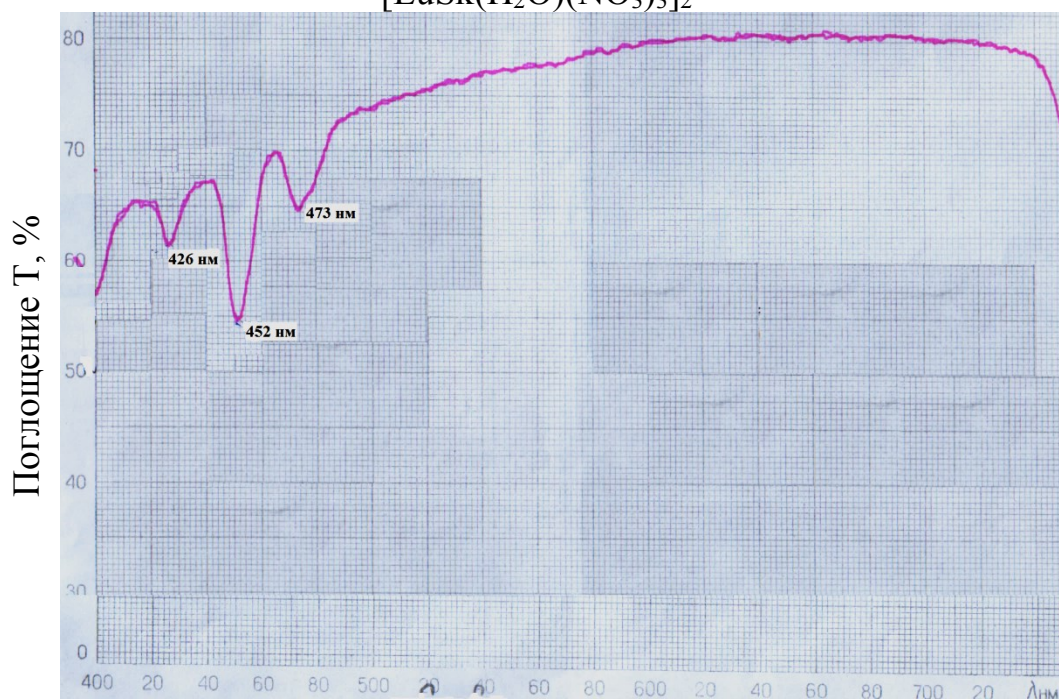


Рисунок Ж.8 – Электронный спектр диффузного отражения порошка XIX $[\text{DySk}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_3]_2$

Продолжение Приложения Ж

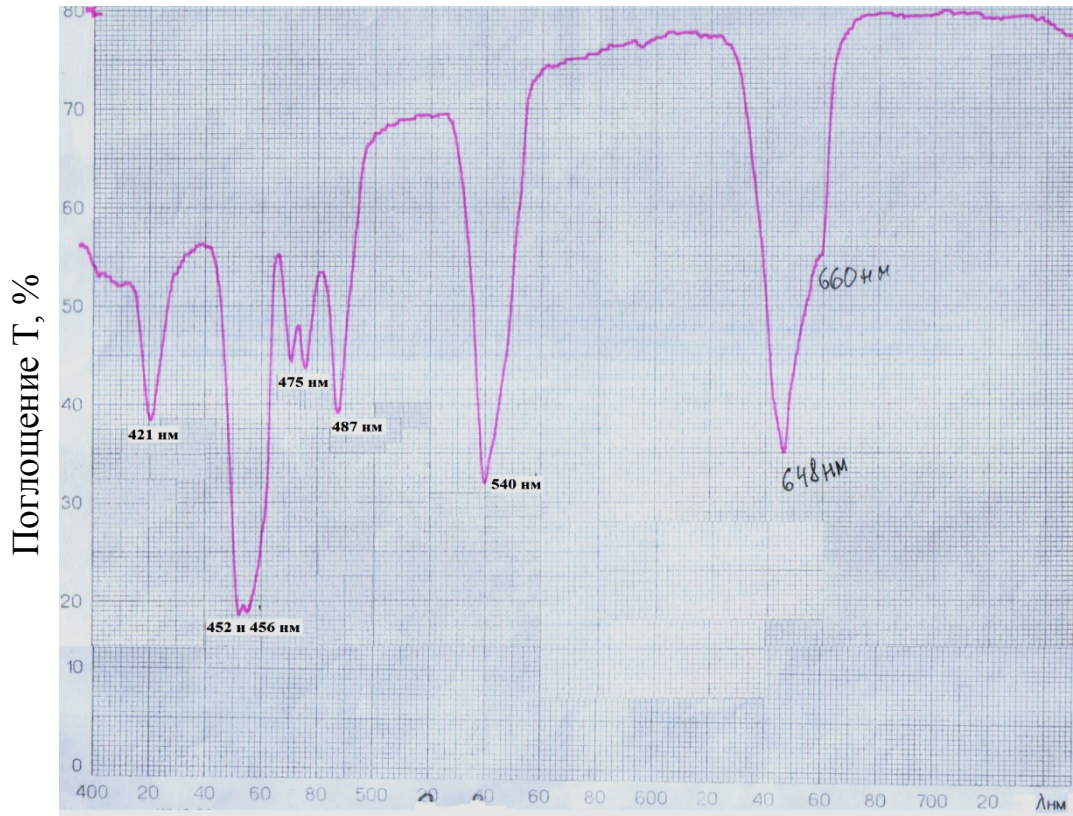


Рисунок Ж.9 – Электронный спектр диффузного отражения порошка XX $[\text{HoSk}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_2]$

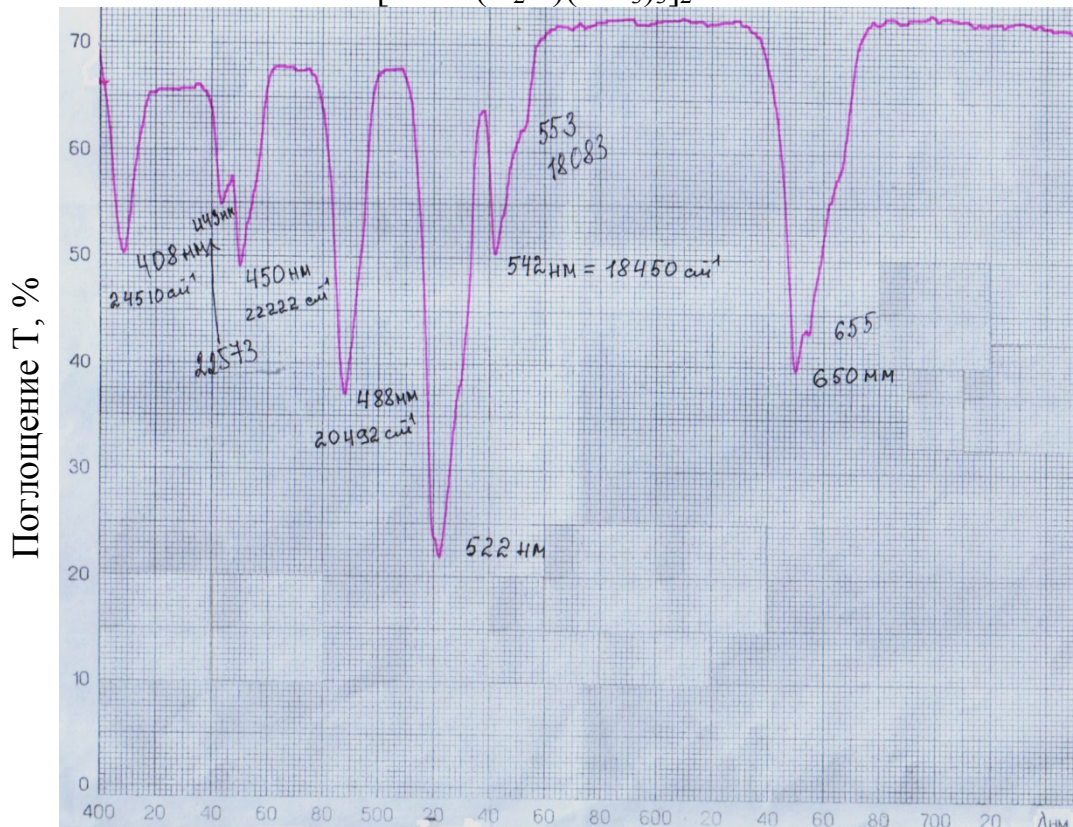


Рисунок Ж.10 – Электронный спектр диффузного отражения порошка XXI $[\text{ErSk}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_2]$

Продолжение Приложения Ж

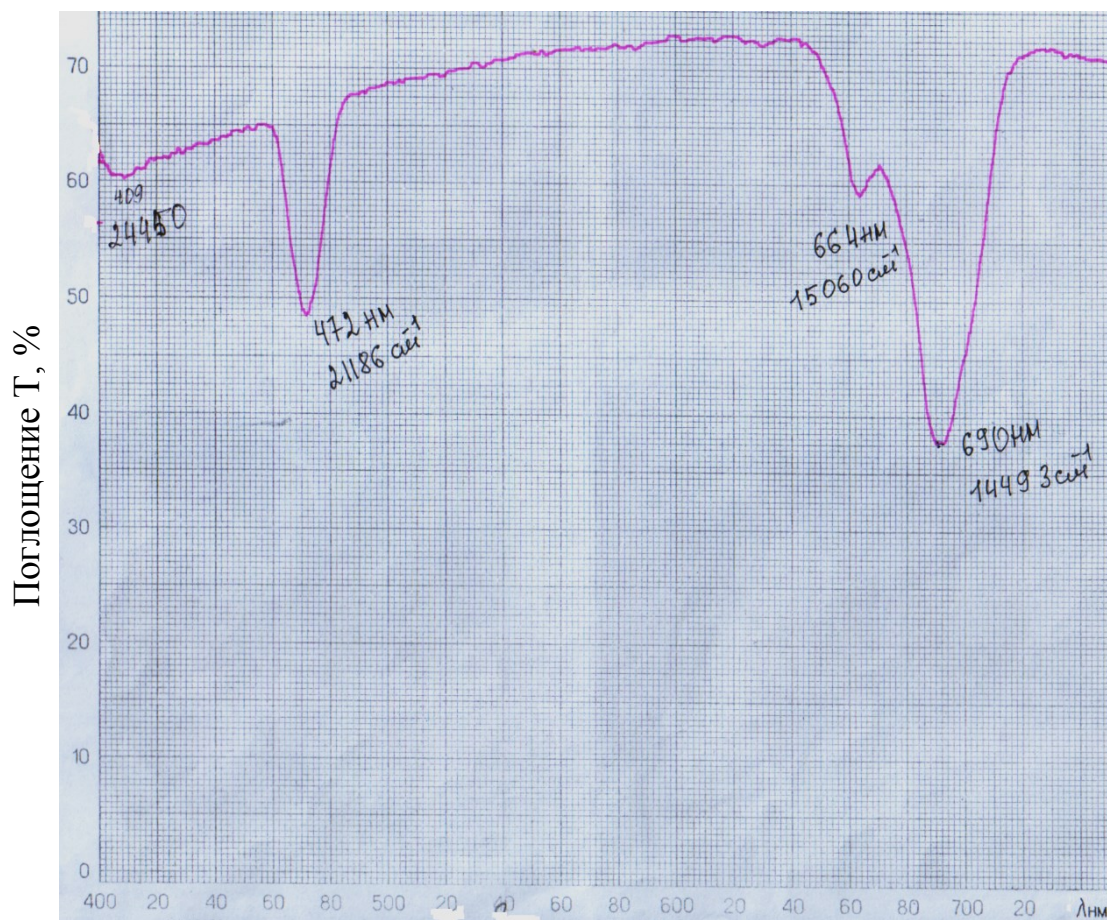


Рисунок Ж.11 – Электронный спектр диффузного отражения порошка XXII
[TmSk(H₂O)(NO₃)₃]₂

Приложение И

Таблица И.1 – Кинетические данные системы $V(C_6H_5CH(CH_3)_2)=1 \text{ см}^3$,

$V(ACN)=1 \text{ см}^3$, $C_0(VII)=0,005 \text{ моль/л}$ при $t=50^\circ\text{C}$

t, мин	H, см ³	ΔH , см ³	t, с	V (O ₂), моль	t, мин	H, см ³	ΔH , см ³	t, с	V (O ₂), моль
65,5	7,8	0,1	3930	0,0002	109	8	0,3	6540	0,0006
84,5	7,9	0,2	5070	0,0004					

Таблица И.2 – Кинетические данные системы $V(C_6H_5CH(CH_3)_2)=1 \text{ см}^3$, $V(ACN)=1$

см^3 , $C_0(VII)=0,005 \text{ моль/л}$ при $t=60^\circ\text{C}$

t, мин	H, см ³	ΔH , см ³	t, с	V (O ₂), моль	t, мин	H, см ³	ΔH , см ³	t, с	V (O ₂), моль
83	14,3	2,9	4980	0,005916	157,5	29,3	17,9	9450	0,036516
83,5	14,5	3,1	5010	0,006324	158,5	30	18,6	9510	0,037944
88,5	15,2	3,8	5310	0,007752	159,5	30,6	19,2	9570	0,039168
91	15,9	4,5	5460	0,00918	161,5	30,8	19,4	9690	0,039576
95	16,5	5,1	5700	0,010404	163	31,3	19,9	9780	0,040596
96,5	17,2	5,8	5790	0,011832	164,5	31,7	20,3	9870	0,041412
98	17,8	6,4	5880	0,013056	165,5	32	20,6	9930	0,042024
99	18,3	6,9	5940	0,014076	167	32,3	20,9	10020	0,042636
103,5	18,6	7,2	6210	0,014688	168,5	32,4	21	10110	0,04284
105	19,3	7,9	6300	0,016116	170	32,5	21,1	10200	0,043044
106,5	19,6	8,2	6390	0,016728	171	32,9	21,5	10260	0,04386
109	20	8,6	6540	0,017544	172,5	33	21,6	10350	0,044064
111	20,3	8,9	6660	0,018156	174	34	22,6	10440	0,046104
114	20,5	9,1	6840	0,018564	177	34,7	23,3	10620	0,047532
115	21,3	9,9	6900	0,020196	179	35,2	23,8	10740	0,048552
122	22,7	11,3	7320	0,023052	181	36	24,6	10860	0,050184
137	25,3	13,9	8220	0,028356	182	36,4	25	10920	0,051
153,5	28,4	17	9210	0,03468	185	37,3	25,9	11100	0,052836
155	28,7	17,3	9300	0,035292					

Продолжение Приложения И

Таблица И.3 – Кинетические данные системы $V(C_6H_5CH(CH_3)_2)=1 \text{ см}^3$, $V(ACN)=1 \text{ см}^3$, $C_0(\text{VII})=0,005 \text{ моль/л}$ при $t=70^\circ\text{C}$

t, мин	H, см ³	ΔH , см ³	t, с	V (O ₂), моль	t, мин	H, см ³	ΔH , см ³	t, с	V (O ₂), моль
1	0	0	60	0	101,5	42,4	42,4	6090	0,086496
14,5	2,3	2,3	870	0,004692	103	43,3	43,3	6180	0,088332
21	2,6	2,6	1260	0,005304	109,5	48,2	48,2	6570	0,098328
25	3,8	3,8	1500	0,007752	117	53	53	7020	0,10812
28	4,6	4,6	1680	0,009384	122	56,4	56,4	7320	0,115056
30,5	5,2	5,2	1830	0,010608	130	61,8	61,8	7800	0,126072
33,5	5,7	5,7	2010	0,011628	131	62,5	62,5	7860	0,1275
39	8,4	8,4	2340	0,017136	138,5	67,4	67,4	8310	0,137496
41,5	9,5	9,5	2490	0,01938	139,5	68,5	68,5	8370	0,13974
46,5	11,5	11,5	2790	0,02346	151	77,9	77,9	9060	0,158916
48,5	12,5	12,5	2910	0,0255	155	79,3	79,3	9300	0,161772
52,5	15,2	15,2	3150	0,031008	158,5	81,6	81,6	9510	0,166464
56,5	17,3	17,3	3390	0,035292	159,5	82,3	82,3	9570	0,167892
59,5	19	19	3570	0,03876	161,5	83,2	83,2	9690	0,169728
67,5	23	23	4050	0,04692	166	85,6	85,6	9960	0,174624
69	23,8	23,8	4140	0,048552	170,5	88,6	88,6	10230	0,180744
73,5	25,8	25,8	4410	0,052632	174,5	91,7	91,7	10470	0,187068
76	27,8	27,8	4560	0,056712	179	94,8	94,8	10740	0,193392
79	29,2	29,2	4740	0,059568	181	96	96	10860	0,19584
84	32,2	32,2	5040	0,065688	183	98,2	98,2	10980	0,200328

Продолжение Приложения И

Таблица И.4 – Кинетические данные системы $V(C_6H_5CH(CH_3)_2)=1 \text{ см}^3$, $V(ACN)=1 \text{ см}^3$, $C_0(\text{VII})=0,005 \text{ моль/л}$ при $t=75^\circ\text{C}$

t, мин	H, см ³	ΔH , см ³	t, с	V (O ₂), моль	t, мин	H, см ³	ΔH , см ³	t, с	V (O ₂), моль
3,5	3,9	0	210	0	67	16,4	12,5	4020	0,0255
22,5	4	0,1	1350	0,000204	71	18,7	14,8	4260	0,0302
29	5,2	1,3	1740	0,002652	77,5	21,3	17,4	4650	0,0355
34	6,3	2,4	2040	0,004896	80	22,3	18,4	4800	0,0375
37	6,7	2,8	2220	0,005712	81	23,6	19,7	4860	0,0402
39	7,6	3,7	2340	0,007548	85,5	25,9	22	5130	0,0449
44,5	9,5	5,6	2670	0,011424	93	32,8	28,9	5580	0,059
51	9,6	5,7	3060	0,011628	99	37,2	33,3	5940	0,0679
54,5	10,8	6,9	3270	0,014076	100,5	38,3	34,4	6030	0,0702
58	12,7	8,8	3480	0,017952	111	49,3	45,4	6660	0,0926
60	13,4	9,5	3600	0,01938	114,5	53,8	49,9	6870	0,1018
66	15,9	12	3960	0,02448	118,5	58,3	54,4	7110	0,111

Таблица И.5 – Кинетические данные системы $V(C_6H_5CH(CH_3)_2)=1 \text{ см}^3$, $V(ACN)=1 \text{ см}^3$, $C_0(\text{VII})=0,0001 \text{ моль/л}$ при $t=75^\circ\text{C}$

t, мин	H, см ³	ΔH , см ³	t, с	V (O ₂), моль	t, мин	H, см ³	ΔH , см ³	t, с	V (O ₂), моль
1,5	1,2	0	90	0	112,5	20,8	19,6	6750	0,03998
31	2,8	1,6	1860	0,00326	116,5	21,7	20,5	6990	0,04182
35,5	3,9	2,7	2130	0,00551	120	23,6	22,4	7200	0,0457
44	4,8	3,6	2640	0,00734	126,5	25,4	24,2	7590	0,04937
66,5	8	6,8	3990	0,01387	149	31,7	30,5	8940	0,06222
88	13,6	12,4	5280	0,0253	175	36,4	35,2	10500	0,07181
103,5	18,7	17,5	6210	0,0357	177,5	36,9	35,7	10650	0,07283

Продолжение Приложения И

Таблица И.6 – Кинетические данные системы $V(C_6H_5CH(CH_3)_2)=1 \text{ см}^3$, $V(ACN)=1 \text{ см}^3$, $C_0(\text{VII})=0,001 \text{ моль/л}$ при $t=75^\circ\text{C}$

t, мин	H, см ³	ΔH , см ³	t, с	V (O ₂), моль	t, мин	H, см ³	ΔH , см ³	t, с	V (O ₂), моль
1,5	2,4	0	90	0	70	27,7	25,3	4200	0,051612
14	2,4	0	840	0	73	29,1	26,7	4380	0,054468
20	2,6	0,2	1200	0,000408	75,5	30,7	28,3	4530	0,057732
25	3,8	1,4	1500	0,002856	81,5	33,5	31,1	4890	0,063444
27	4,4	2	1620	0,00408	83,5	34,8	32,4	5010	0,066096
30,5	6,1	3,7	1830	0,007548	87	37,7	35,3	5220	0,072012
34	7,3	4,9	2040	0,009996	89	38,6	36,2	5340	0,073848
37,5	8,7	6,3	2250	0,012852	94,5	40,4	38	5670	0,07752
39	9,7	7,3	2340	0,014892	96	40,9	38,5	5760	0,07854
42	11,2	8,8	2520	0,017952	98	42,5	40,1	5880	0,081804
44	12,1	9,7	2640	0,019788	100	43,7	41,3	6000	0,084252
46	13,1	10,7	2760	0,021828	103,5	46,1	43,7	6210	0,089148
47	14,4	12	2820	0,02448	107,5	48,5	46,1	6450	0,094044
49	15,5	13,1	2940	0,026724	110,5	50,9	48,5	6630	0,09894
52	16,9	14,5	3120	0,02958	114,5	52,8	50,4	6870	0,102816
54	17,8	15,4	3240	0,031416	119,5	54,3	51,9	7170	0,105876
56	19,3	16,9	3360	0,034476	123	56,7	54,3	7380	0,110772
58	20,4	18	3480	0,03672	127	58,4	56	7620	0,11424
59	21	18,6	3540	0,037944	129	59,3	56,9	7740	0,116076
62	21,3	18,9	3720	0,038556	130,5	60,6	58,2	7830	0,118728
62,5	22,3	19,9	3750	0,040596	134	62,9	60,5	8040	0,12342
67,5	26,3	23,9	4050	0,048756	138,5	66,1	63,7	8310	0,129948

Продолжение Приложения И

Таблица И.7 – Кинетические данные системы $V(C_6H_5CH(CH_3)_2)=1 \text{ см}^3$, $V(ACN)=1 \text{ см}^3$, $C_0(\text{VII})=0,01 \text{ моль/л}$ при $t=75^\circ\text{C}$

t, мин	t, с	H, см ³	ΔH , см ³	V (O ₂), моль	t, мин	t, с	H, см ³	ΔH , см ³	V (O ₂), моль
1,5	90	1,4	0	0	85	5100	65,5	64,1	0,130764
10	600	1,8	0,4	0,000816	87,5	5250	68,4	67	0,13668
16	960	2,5	1,1	0,002244	91,5	5490	73	71,6	0,146064
17,5	1050	4,4	3	0,00612	94	5640	76,5	75,1	0,153204
23	1380	5,7	4,3	0,008772	95,5	5730	79	77,6	0,158304
25	1500	7,2	5,8	0,011832	99	5940	82,1	80,7	0,164628
27,5	1650	9,3	7,9	0,016116	104	6240	87,9	86,5	0,17646
30,5	1830	12,3	10,9	0,022236	109,5	6570	92,5	91,1	0,185844
33,5	2010	14,5	13,1	0,026724	113,5	6810	96,7	95,3	0,194412
38,5	2310	18,6	17,2	0,035088	115	6900	98,3	96,9	0,197676
41,5	2490	20,3	18,9	0,038556	116,5	6990	99,1	97,7	0,199308
42,5	2550	20,9	19,5	0,03978	119,5	7170	101,7	100,3	0,204612
44	2640	22,4	21	0,04284	126,5	7590	107,3	105,9	0,216036
47	2820	25,9	24,5	0,04998	130	7800	110,8	109,4	0,223176
53,5	3210	31,7	30,3	0,061812	136,5	8190	116,4	115	0,2346
57,5	3450	36,1	34,7	0,070788	138,5	8310	118,1	116,7	0,238068
60	3600	39,8	38,4	0,078336	139	8340	118,5	117,1	0,238884
61,5	3690	42	40,6	0,082824	150	9000	128,3	126,9	0,258876
70	4200	50	48,6	0,099144	155,5	9330	133,1	131,7	0,268668
79,5	4770	60	58,6	0,119544	160,5	9630	136	134,6	0,274584
81,5	4890	62,1	60,7	0,123828					

Продолжение Приложения И

Таблица И.8 – Кинетические данные системы $V(C_6H_5CH(CH_3)_2)=1 \text{ см}^3$, $V(ACN)=1 \text{ см}^3$, $C_0(\text{VII})=0,005 \text{ моль/л}$ и $C(\text{NHPI})=0,02 \text{ моль/л}$ при $t=75^\circ\text{C}$

t, мин	H, см ³	ΔH , см ³	t, с	V (O ₂), моль	t, мин	H, см ³	ΔH , см ³	t, с	V (O ₂), моль
3	5	0	180	0	52,5	148,1	143,1	3150	0,291924
4	8,6	3,6	240	0,007344	54,5	154,6	149,6	3270	0,305184
5	12,2	7,2	300	0,014688	57	163,6	158,6	3420	0,323544
6,5	17,2	12,2	390	0,024888	58,5	168,1	163,1	3510	0,332724
7,5	20	15	450	0,0306	60	172,6	167,6	3600	0,341904
8	21	16	480	0,03264	62,5	182	177	3750	0,36108
9	23	18	540	0,03672	64,5	189,2	184,2	3870	0,375768
13	34,7	29,7	780	0,060588	66	194,6	189,6	3960	0,386784
15	39,8	34,8	900	0,070992	68	201	196	4080	0,39984
16	42,4	37,4	960	0,076296	69	205	200	4140	0,408
17,5	46,6	41,6	1050	0,084864	71	210,2	205,2	4260	0,418608
20,5	55	50	1230	0,102	72,5	214,1	209,1	4350	0,426564
23	61,2	56,2	1380	0,114648	76,5	227,5	222,5	4590	0,4539
24	63,7	58,7	1440	0,119748	78	230,9	225,9	4680	0,460836
25	66,8	61,8	1500	0,126072	80	235,4	230,4	4800	0,470016
26	69,6	64,6	1560	0,131784	84	248,9	243,9	5040	0,497556
28,5	77,1	72,1	1710	0,147084	86	251,4	246,4	5160	0,502656
30	80,8	75,8	1800	0,154632	87,5	253,3	248,3	5250	0,506532
3	5	0	180	0	90,5	262,4	257,4	5430	0,525096
31,5	84,5	79,5	1890	0,16218	94	274	269	5640	0,54876
36	97,9	92,9	2160	0,189516	100	290,2	285,2	6000	0,581808
37	100,1	95,1	2220	0,194004	101	292,9	287,9	6060	0,587316
38	102,3	97,3	2280	0,198492	107,5	311	306	6450	0,62424
40	108,9	103,9	2400	0,211956	109	315,3	310,3	6540	0,633012
42	114,6	109,6	2520	0,223584	111	320,7	315,7	6660	0,644028
44	120,1	115,1	2640	0,234804	115	332	327	6900	0,66708
45,5	124,2	119,2	2730	0,243168	116,5	336,2	331,2	6990	0,675648
48,5	135	130	2910	0,2652	122,5	351,2	346,2	7350	0,706248
51	143,2	138,2	3060	0,281928	94	274	269	5640	0,54876

Продолжение Приложения И

Таблица И.9 – Кинетические данные системы $V(C_6H_5CH(CH_3)_2)=1 \text{ см}^3$, $V(ACN)=1 \text{ см}^3$, $C_0(\text{VII})=0,0025 \text{ моль/л}$ и $C(\text{NHPI})=0,02 \text{ моль/л}$ при $t=75^\circ\text{C}$

t, мин	H, см ³	ΔH , см ³	t, с	V (O ₂), моль	t, мин	H, см ³	ΔH , см ³	t, с	V (O ₂), моль
1	0,1	0	60	0	34	55,8	55,7	2040	0,113628
3,5	4,3	4,2	210	0,008568	36	58,4	58,3	2160	0,118932
6	10,4	10,3	360	0,021012	38	60,9	60,8	2280	0,124032
8,5	15,8	15,7	510	0,032028	39,5	61,6	61,5	2370	0,12546
9,5	17,6	17,5	570	0,0357	41	62,3	62,2	2460	0,126888
11	19,8	19,7	660	0,040188	42,5	64,8	64,7	2550	0,131988
12	21,3	21,2	720	0,043248	44,5	67,3	67,2	2670	0,137088
13	22,6	22,5	780	0,0459	46,5	69,8	69,7	2790	0,142188
14	24,7	24,6	840	0,050184	48,5	72,4	72,3	2910	0,147492
16,5	29	28,9	990	0,058956	49	73,3	73,2	2940	0,149328
19	32,5	32,4	1140	0,066096	54	78,8	78,7	3240	0,160548
22,5	33,6	33,5	1350	0,06834	55	79,8	79,7	3300	0,162588
23,5	38,4	38,3	1410	0,078132	56,5	81,3	81,2	3390	0,165648
24,5	43,2	43,1	1470	0,087924	57,5	84	83,9	3450	0,171156
26	45,1	45	1560	0,0918	60,5	87,5	87,4	3630	0,178296
30,5	46,2	46,1	1830	0,094044	62	89,3	89,2	3720	0,181968

Приложение К

Таблица К.1 – Результаты проращивания семян томатов (*Solanum lycopersicum L.*), сорта «Новичок», контроль и в растворах VI [259]

№ п/п	КОНТРОЛЬ		$\{[Mn(Sk)_2(H_2O)_2]^{2+} \cdot 2(NO_3^-)]_n$ (VI)			
			0,1 % раствора		0,01 % раствора	
	Длина корня, см	Высота проростка, см	Длина корня, см	Высота проростка, см	Длина корня, см	Высота проростка, см
1	4,3	6,5	0,16	0	0,52	0
2	4,4	6,5	0,17	0	0,51	0
3	4,3	6,5	0,15	0	0,42	0
4	4,5	6,6	0,15	0	0,46	0
5	4,5	6,6	0,17	0	0,38	0
6	4,4	6,3	0,17	0	0,47	0
7	4,3	6,6	0,16	0	0,41	0
8	4,4	6,4	0,15	0	0,49	0
9	4,5	6,4	0,17	0	0,41	0
10	4,3	6,4	0,15	0	0,43	0
11	4,3	6,6	0,15	0	0,34	0
12	4,3	6,4	0,17	0	0,45	0
13	4,3	6,6	0,15	0	0,38	0
14	4,4	6,2	0,17	0	0,44	0
15	4,5	6,2	0,16	0	0,46	0
16	4,4	6,3	0,17	0	0,43	0
17	4,6	6,3	0,17	0	0,41	0
18	4,3	6,3	0,16	0	0,42	0
19	4,6	6,5	0,16	0	0,49	0
20	4,3	6,3	0,17	0	0,52	0
21	4,4	6,4	0,17	0	0,41	0
22	4,3	6,6	0,17	0	0,42	0
23	4,2	6,2	0,16	0	0,43	0
24	4,5	6,3	0,17	0	0,46	0
25	4,3	6,5	0,17	0	0,45	0
26	4,6	6,3	0,17	0	0,48	0
27	4,4	6,3	0,17	0	0,47	0
28	4,5	6,4	0,15	0	0,37	0
29	4,6	6,3	0,16	0	0,39	0
30	4,6	6,6	0,16	0	0,39	0
\bar{x}	4,4	6,4	0,16	0	0,44	0
s	0,12	0,13	0,008	0	0,05	0
$s_{\bar{x}}$	0,02	0,02	0,002	0	0,01	0
$ts_{\bar{x}}$	0,04	0,05	0,003	0	0,02	0
$\bar{x} \pm ts_{\bar{x}}$	4,4±0,04	6,41±0,05	0,16±0,003	нет проростка	0,44±0,02	нет проростка

Продолжение Приложения К

Таблица К.2 – Результаты проращивания семян томатов (*Solanum lycopersicum L.*), сорта «Новичок», в растворах VII и растворах VIII [259]

№ п/п	[CoSk ₂ (H ₂ O)(NO ₃) ₂ , CoSk ₂ (H ₂ O) ₂ (NO ₃) ₂] _n (VII)				{[CuSk ₂ (H ₂ O)] ²⁺ ·2(NO ₃ ⁻) _n } (VIII)			
	0,1 % раствора		0,01 % раствора		0,1 % раствора		0,01 % раствора	
	Длина корня, см	Высота проростка, см	Длина корня, см	Высота проростка, см	Длина корня, см	Высота проростка, см	Длина корня, см	Высота проростка, см
1	1,3	6,8	3,4	6,0	1,12	1,21	1,4	3,6
2	1,4	6,8	3,5	6,0	1,12	1,23	1,6	3,7
3	1,3	6,9	3,9	6,0	1,09	1,18	1,4	3,3
4	1,1	7,1	3,7	6,0	1,07	1,17	1,3	3,4
5	1,6	6,9	3,9	6,1	1,07	1,19	1,6	3,6
6	1,2	6,9	3,8	6,2	1,12	1,26	1,4	3,4
7	1,3	6,9	3,6	6,2	1,08	1,24	1,6	3,2
8	1,2	6,8	3,5	6,0	1,07	1,21	1,4	3,3
9	1,4	7,1	4,0	6,2	1,09	1,26	1,4	3,2
10	1,2	6,8	3,5	6,1	1,08	1,18	1,6	3,5
11	1,6	6,9	3,4	6,2	1,09	1,20	1,6	3,3
12	1,3	6,9	3,9	6,0	1,10	1,20	1,7	3,7
13	1,5	6,9	3,7	6,1	1,07	1,24	1,7	3,3
14	1,4	6,8	3,7	6,2	1,10	1,20	1,7	3,7
15	1,4	7,1	3,5	6,2	1,07	1,25	1,5	3,5
16	1,3	7,1	4,0	6,1	1,09	1,19	1,7	3,2
17	1,4	6,8	3,5	6,3	1,07	1,19	1,5	3,7
18	1,4	7,1	3,8	6,2	1,07	1,19	1,4	3,4
19	1,4	7,1	3,7	6,2	1,09	1,20	1,6	3,7
20	1,2	7,1	3,9	6,2	1,13	1,23	1,4	3,2
21	1,2	7,1	3,7	6,2	1,12	1,26	1,4	3,5
22	1,2	6,9	4,0	6,2	1,09	1,19	1,3	3,2
23	1,2	7,1	3,5	6,2	1,12	1,18	1,4	3,5
24	1,3	7,2	3,4	6,2	1,13	1,16	1,6	3,6
25	1,6	7,1	3,7	6,1	1,07	1,19	1,7	3,5
26	1,3	7,0	3,4	6,1	1,09	1,24	1,6	3,3
27	1,2	7,1	3,9	6,1	1,08	1,18	1,7	3,6
28	1,1	7,1	3,4	6,0	1,09	1,24	1,6	3,7
29	1,4	7,1	3,6	6,1	1,09	1,19	1,3	3,3
30	1,1	7,1	3,5	6,2	1,09	1,24	1,4	3,5
\bar{x}	1,3	7,0	3,7	6,1	1,09	1,21	1,5	3,4
s	0,14	0,12	0,20	0,1	0,019	0,029	0,13	0,16
$s_{\bar{x}}$	0,03	0,02	0,04	0,01	0,003	0,005	0,02	0,03
$ts_{\bar{x}}$	0,05	0,05	0,08	0,03	0,007	0,011	0,05	0,06
$\bar{x} \pm ts_{\bar{x}}$	1,3±0,05	7,0±0,05	3,7±0,08	6,1±0,03	1,09±0,007	1,21±0,011	1,5±0,05	3,4±0,06

Продолжение Приложения К

Таблица К.3 – Результаты проращивания семян томатов (*Solanum lycopersicum L.*), сорта «Новичок», в растворах IX [259]

№ п/п	[ZnCl ₂ Sk] _n (IX)			
	0,1 % раствора		0,01 % раствора	
	Длина корня, см	Высота проростка, см	Длина корня, см	Высота проростка, см
1	2,3	4,3	1,8	6,1
2	2,4	3,8	1,7	6,3
3	2,4	4,5	1,8	6,2
4	2,3	4,3	1,7	6,2
5	2,3	4,2	1,8	6,3
6	2,3	3,9	1,9	6,3
7	2,3	4,6	1,9	6,2
8	2,3	4,1	1,8	6,3
9	2,4	4,6	1,8	6,3
10	2,3	4,5	1,8	6,1
11	2,4	4,1	1,8	6,1
12	2,4	3,7	1,8	6,3
13	2,4	4,4	1,9	6,1
14	2,4	3,8	1,8	6,3
15	2,3	3,8	1,9	6,1
16	2,3	4,0	1,8	6,1
17	2,3	4,3	1,9	6,2
18	2,3	3,7	1,8	6,1
19	2,4	3,9	1,8	6,1
20	2,4	4,0	1,8	6,1
21	2,3	4,2	1,8	6,2
22	2,4	4,3	1,9	6,3
23	2,4	3,7	1,8	6,3
24	2,3	3,7	1,7	6,1
25	2,3	4,1	1,8	6,2
26	2,4	3,8	1,7	6,3
27	2,3	4,0	1,8	6,4
28	2,4	4,5	1,8	6,3
29	2,3	4,3	1,9	6,1
30	2,4	4,3	1,7	6,3
\bar{x}	2,3	4,1	1,8	6,2
s	0,05	0,28	0,05	0,09
$s_{\bar{x}}$	0,01	0,05	0,01	0,02
$ts_{\bar{x}}$	0,02	0,11	0,02	0,04
$\bar{x} \pm ts_{\bar{x}}$	2,3±0,02	4,1±0,11	1,8±0,02	6,2±0,04

Продолжение Приложения К

Таблица К.4 – Результаты проращивания семян озимой пшеницы (*Triticum aestivum L.*), сорта «Землячка Одесская», контроль и в растворах VI [259]

№ п/п	КОНТРОЛЬ		{[Mn(Sk) ₂ (H ₂ O) ₂] ²⁺ ·2(NO ₃ ⁻) _n } _n (VI)			
			0,1 % раствора		0,01 % раствора	
	Длина корня, см	Высота проростка, см	Длина корня, см	Высота проростка, см	Длина корня, см	Высота проростка, см
1	9,7	10,4	11,6	13,2	10,9	14,7
2	9,2	10,6	11,5	13,7	10,1	14,7
3	9,3	11,0	10,2	14,1	11,1	14,4
4	9,0	10,4	10,8	14,1	9,8	14,7
5	9,6	10,5	11,0	13,8	10,9	14,7
6	9,7	10,4	11,5	13,4	10,6	14,7
7	9,9	11,1	10,8	14,5	10,2	14,4
8	10,0	10,0	10,3	14,1	11,3	14,8
9	9,6	10,0	11,2	13,7	10,7	14,5
10	9,1	10,2	10,2	14,5	11,0	14,7
11	9,9	10,6	11,4	13,5	10,9	14,8
12	9,1	10,5	10,5	14,2	11,1	14,6
13	9,1	9,9	10,7	13,7	10,7	14,8
14	9,9	10,9	11,2	14,3	11,3	14,6
15	9,5	10,9	10,4	13,7	10,2	14,5
16	9,5	10,5	11,0	14,2	10,7	14,5
17	9,7	10,4	11,2	13,5	11,2	14,5
18	9,6	10,3	11,3	14,3	10,8	14,5
19	9,1	9,7	10,8	14,3	10,8	14,4
20	9,0	11,3	10,7	13,9	9,9	14,4
21	9,2	9,9	11,5	14,0	10,0	14,5
22	9,3	9,7	11,5	13,2	10,6	14,4
23	9,1	10,1	10,3	13,6	11,2	14,8
24	9,6	11,1	11,2	14,2	10,4	14,7
25	9,9	10,1	10,8	13,2	9,8	14,5
26	9,1	10,3	10,7	14,1	10,3	14,5
27	9,3	10,2	10,7	14,3	10,3	14,4
28	9,1	10,8	10,2	13,2	11,3	14,5
29	9,6	9,8	10,2	14,5	10,6	14,4
30	9,5	10,4	10,5	13,6	10,3	14,8
\bar{x}	9,4	10,4	10,9	13,9	10,6	14,6
s	0,32	0,44	0,46	0,41	0,45	0,13
$s_{\bar{x}}$	0,06	0,08	0,08	0,08	0,08	0,02
$ts_{\bar{x}}$	0,12	0,16	0,17	0,15	0,17	0,05
$\bar{x} \pm ts_{\bar{x}}$	9,4±0,12	10,4±0,16	10,9±0,17	13,9±0,15	10,6±0,17	14,6±0,05

Продолжение Приложения К

Таблица К.5 – Результаты проращивания семян озимой пшеницы (*Triticum aestivum L.*), сорта «Землячка Одесская», в растворах VII и растворах VIII [259]

№ п/п	[CoSk ₂ (H ₂ O)(NO ₃) ₂ , CoSk ₂ (H ₂ O) ₂ (NO ₃) ₂] _n (VII)				{[CuSk ₂ (H ₂ O)] ²⁺ ·2(NO ₃) ₂] _n (VIII)			
	0,1 % раствора		0,01 % раствора		0,1 % раствора		0,01 % раствора	
	Длина корня, см	Высота проростка, см	Длина корня, см	Высота проростка, см	Длина корня, см	Высота проростка, см	Длина корня, см	Высота проростка, см
1	9,1	6,2	13,7	13,0	0,00	0,00	1,6	4,6
2	9,3	6,1	13,4	12,6	0,00	0,00	1,4	4,6
3	9,3	6,4	13,7	12,9	0,00	0,00	1,5	4,6
4	8,4	6,3	13,6	12,9	0,00	0,00	1,6	4,6
5	9,4	6,6	13,5	13,0	0,00	0,00	1,3	4,6
6	9,7	6,3	13,5	12,9	0,00	0,00	1,6	4,6
7	9,0	6,2	13,4	12,7	0,00	0,00	1,7	4,6
8	8,4	6,5	13,7	12,8	0,00	0,00	1,4	4,7
9	9,5	6,2	13,5	12,7	0,00	0,00	1,3	4,6
10	9,1	6,1	13,7	13,0	0,00	0,00	1,5	4,7
11	8,5	6,3	13,6	12,9	0,00	0,00	1,7	4,6
12	9,2	6,4	13,4	12,9	0,00	0,00	1,5	4,6
13	8,7	6,1	13,4	12,8	0,00	0,00	1,6	4,6
14	9,7	6,4	13,6	12,8	0,00	0,00	1,6	4,6
15	9,4	6,4	13,7	12,9	0,00	0,00	1,3	4,7
16	9,8	6,5	13,6	12,8	0,00	0,00	1,4	4,6
17	8,6	6,2	13,6	12,8	0,00	0,00	1,4	4,7
18	8,8	6,2	13,5	12,7	0,00	0,00	1,3	4,7
19	8,7	6,6	13,5	12,9	0,00	0,00	1,6	4,7
20	9,1	6,1	13,5	13,0	0,00	0,00	1,3	4,7
21	8,6	6,1	13,4	12,7	0,00	0,00	1,7	4,7
22	8,9	6,4	13,4	13,0	0,00	0,00	1,7	4,6
23	9,2	6,1	13,7	12,9	0,00	0,00	1,7	4,7
24	9,3	6,3	13,5	12,8	0,00	0,00	1,3	4,6
25	9,8	6,1	13,7	12,7	0,00	0,00	1,4	4,6
26	10,0	6,1	13,4	13,0	0,00	0,00	1,6	4,6
27	9,0	6,4	13,5	12,7	0,00	0,00	1,5	4,7
28	8,5	6,5	13,4	12,7	0,00	0,00	1,4	4,6
29	9,5	6,4	13,6	13,0	0,00	0,00	1,6	4,6
30	9,1	6,5	13,6	12,7	0,00	0,00	1,5	4,6
\bar{x}	9,1	6,3	13,5	12,8	0,00	0,00	1,5	4,6
s	0,44	0,15	0,11	0,12	0,00	0,00	0,14	0,04
$s_{\bar{x}}$	0,08	0,03	0,02	0,02	0,00	0,00	0,03	0,01
$ts_{\bar{x}}$	0,16	0,06	0,04	0,04	0,00	0,00	0,05	0,02
$\bar{x} \pm ts_{\bar{x}}$	9,1±0,16	6,3±0,06	13,5±0,04	12,8±0,04	нет корня и проростка		1,5±0,05	4,6±0,02

Продолжение Приложения К

Таблица К.6 – Результаты проращивания семян озимой пшеницы (*Triticum aestivum L.*), сорта «Землячка Одесская», в растворах IX [259]

№ п/п	[ZnCl ₂ Sk] _n (IX)			
	0,1 % раствора		0,01 % раствора	
	Длина корня, см	Высота проростка, см	Длина корня, см	Высота проростка, см
1	18,3	13,9	19,2	14,8
2	18,4	15,3	19,2	14,6
3	18,3	14,7	19,2	14,7
4	18,4	15,1	19,2	14,5
5	18,4	14,5	19,1	14,9
6	18,3	14,8	19,2	15,1
7	18,3	14,9	19,1	14,6
8	18,3	14,0	19,2	14,6
9	18,3	14,3	19,1	14,9
10	18,4	13,9	19,1	15,0
11	18,4	14,9	19,2	15,1
12	18,4	14,5	19,2	15,1
13	18,4	15,0	19,2	14,5
14	18,4	14,6	19,1	14,2
15	18,4	15,2	19,1	14,2
16	18,3	15,3	19,2	14,9
17	18,4	14,6	19,2	15,4
18	18,4	14,2	19,1	14,9
19	18,2	14,7	19,2	15,1
20	18,3	13,9	19,2	13,9
21	18,2	14,4	19,1	14,2
22	18,4	14,1	19,2	14,0
23	18,4	15,1	19,2	14,3
24	18,3	14,9	19,1	14,1
25	18,3	15,2	19,1	14,7
26	18,4	15,0	19,2	14,4
27	18,3	15,1	19,2	15,5
28	18,3	14,7	19,2	14,9
29	18,3	14,4	19,2	14,2
30	18,4	14,3	19,1	14,6
\bar{x}	18,3	14,6	19,2	14,7
s	0,05	0,45	0,03	0,41
$s_{\bar{x}}$	0,01	0,08	0,01	0,08
$ts_{\bar{x}}$	0,02	0,17	0,01	0,15
$\bar{x} \pm ts_{\bar{x}}$	18,3±0,02	14,6±0,17	19,2±0,01	14,7±0,15

Продолжение Приложения К

Таблица К.7 – Результаты проращивания семян озимого ячменя (*Hordeum L.*), сорта «Достойный», контроль и в растворах VI [259]

№ п/п	КОНТРОЛЬ		$\{[Mn(Sk)_2(H_2O)_2]^{2+} \cdot 2(NO_3^-)]_n$ (VI)			
			0,1 % раствора		0,01 % раствора	
	Длина корня, см	Высота проростка, см	Длина корня, см	Высота проростка, см	Длина корня, см	Высота проростка, см
1	12,6	10,2	10,3	17,8	12,4	17,6
2	12,7	10,8	10,1	17,9	12,4	17,9
3	12,7	10,1	10,0	17,6	12,3	17,5
4	12,6	9,5	10,3	17,6	12,2	17,4
5	12,9	10,7	10,1	17,8	12,3	17,6
6	12,5	10,3	10,2	17,4	12,3	17,3
7	12,5	9,0	10,3	17,9	12,4	17,9
8	12,7	9,2	10,5	17,7	12,2	17,4
9	13,0	9,2	10,0	17,7	12,2	17,7
10	12,8	9,1	10,0	17,6	12,2	17,6
11	12,9	10,4	10,2	17,4	12,3	17,6
12	12,8	9,6	10,3	17,5	12,3	17,9
13	12,9	11,5	10,3	17,7	12,4	17,8
14	13,0	11,4	10,4	17,4	12,5	17,6
15	12,7	10,1	9,9	17,7	12,2	17,6
16	12,8	10,2	10,1	18,0	12,4	17,5
17	12,6	11,2	10,2	17,3	12,2	17,8
18	12,9	10,4	10,1	17,8	12,3	17,8
19	12,6	10,7	9,9	17,8	12,3	17,7
20	12,8	9,9	10,1	17,6	12,2	17,8
21	12,9	9,9	10,3	17,9	12,3	17,7
22	12,9	11,4	10,5	18,0	12,4	17,7
23	12,6	10,4	10,0	17,7	12,3	17,8
24	12,8	10,8	10,2	17,7	12,4	17,3
25	12,8	9,3	10,3	17,9	12,2	17,9
26	12,6	11,1	10,0	17,4	12,2	17,6
27	12,9	10,6	10,5	17,9	12,3	17,8
28	12,9	9,3	10,4	17,7	12,5	17,9
29	12,8	9,5	10,1	17,8	12,4	17,4
30	12,7	11,0	9,9	17,5	12,3	17,4
\bar{x}	12,8	10,2	10,2	17,7	12,3	17,6
s	0,14	0,74	0,19	0,19	0,09	0,19
$s_{\bar{x}}$	0,03	0,14	0,03	0,03	0,02	0,03
$ts_{\bar{x}}$	0,05	0,28	0,07	0,07	0,03	0,07
$\bar{x} \pm ts_{\bar{x}}$	12,8±0,05	10,2±0,28	10,2±0,07	17,7±0,07	12,3±0,03	17,6±0,07

Продолжение Приложения К

Таблица К.8 – Результаты проращивания семян озимого ячменя (*Hordeum L.*), сорта «Достойный», в растворах VII и растворах VIII [259]

№ п/п	[CoSk ₂ (H ₂ O)(NO ₃) ₂ , CoSk ₂ (H ₂ O) ₂ (NO ₃) ₂] _n (VII)				{[CuSk ₂ (H ₂ O)] ²⁺ ·2(NO ₃ ⁻) ₂] _n (VIII)			
	0,1 % раствора		0,01 % раствора		0,1 % раствора		0,01 % раствора	
	Длина корня, см	Высота проростка, см	Длина корня, см	Высота проростка, см	Длина корня, см	Высота проростка, см	Длина корня, см	Высота проростка, см
1	5,0	12,5	5,4	17,7	0,00	0,00	0,0	0,0
2	4,9	12,2	5,4	17,6	0,00	0,00	0,0	0,0
3	5,5	10,7	5,4	17,6	0,00	0,00	0,0	0,0
4	5,0	12,2	5,6	18,1	0,00	0,00	0,0	0,0
5	5,3	11,3	5,3	17,5	0,00	0,00	0,0	0,0
6	5,2	10,8	5,6	18,4	0,00	0,00	0,0	0,0
7	5,6	12,2	5,6	18,3	0,00	0,00	0,0	0,0
8	5,7	12,4	5,3	17,9	0,00	0,00	0,0	0,0
9	5,7	12,4	5,5	17,9	0,00	0,00	0,0	0,0
10	5,6	11,3	5,3	17,6	0,00	0,00	0,0	0,0
11	5,5	11,0	5,6	18,4	0,00	0,00	0,0	0,0
12	5,7	11,9	5,5	17,5	0,00	0,00	0,0	0,0
13	4,8	11,1	5,3	18,1	0,00	0,00	0,0	0,0
14	5,3	11,3	5,5	17,9	0,00	0,00	0,0	0,0
15	5,2	12,2	5,3	18,2	0,00	0,00	0,0	0,0
16	5,5	11,2	5,2	17,9	0,00	0,00	0,0	0,0
17	5,5	12,5	5,6	17,8	0,00	0,00	0,0	0,0
18	5,4	11,4	5,7	17,6	0,00	0,00	0,0	0,0
19	5,0	12,3	5,4	17,9	0,00	0,00	0,0	0,0
20	4,9	10,3	5,4	17,9	0,00	0,00	0,0	0,0
21	5,7	12,1	5,5	17,7	0,00	0,00	0,0	0,0
22	4,7	11,5	5,2	18,1	0,00	0,00	0,0	0,0
23	4,9	9,7	5,2	17,6	0,00	0,00	0,0	0,0
24	4,8	10,7	5,2	17,7	0,00	0,00	0,0	0,0
25	5,1	11,2	5,6	17,6	0,00	0,00	0,0	0,0
26	4,9	11,3	5,7	17,9	0,00	0,00	0,0	0,0
27	5,2	11,9	5,5	18,0	0,00	0,00	0,0	0,0
28	5,8	12,3	5,3	18,3	0,00	0,00	0,0	0,0
29	5,4	11,8	5,2	18,1	0,00	0,00	0,0	0,0
30	5,3	12,1	5,2	17,9	0,00	0,00	0,0	0,0
\bar{x}	5,3	11,6	5,4	17,9	0,00	0,00	0,0	0,0
s	0,32	0,72	0,16	0,26	0,00	0,00	0,00	0,00
$s_{\bar{x}}$	0,06	0,13	0,03	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00
$ts_{\bar{x}}$	0,12	0,27	0,06	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00
$\bar{x} \pm ts_{\bar{x}}$	5,3±0,12	11,6±0,27	5,4±0,06	17,9±0,1	нет корня и проростка			

Продолжение Приложения К

Таблица К.9 – Результаты проращивания семян озимого ячменя (*Hordeum L.*), сорта «Достойный», в растворах IX [259]

№ п/п	[ZnCl ₂ Sk] _n (IX)			
	0,1 % раствора		0,01 % раствора	
	Длина корня, см	Высота проростка, см	Длина корня, см	Высота проростка, см
1	5,8	12,5	6,8	15,6
2	6,0	13,5	6,5	15,2
3	5,5	12,5	6,7	15,1
4	5,0	13,3	6,7	16,0
5	5,1	13,9	6,5	15,5
6	5,1	13,8	6,4	14,9
7	6,1	13,7	6,7	15,0
8	5,3	12,7	6,9	15,2
9	5,8	13,2	6,5	15,8
10	6,0	13,1	6,7	14,7
11	5,2	13,0	6,5	15,7
12	5,8	14,0	6,8	15,5
13	5,0	12,7	6,4	15,0
14	6,0	12,6	6,6	15,8
15	5,3	12,7	6,9	15,7
16	5,2	13,2	6,6	15,9
17	5,7	12,5	6,9	15,0
18	5,1	13,9	6,5	14,9
19	5,7	13,2	6,9	16,1
20	5,4	12,9	6,4	14,9
21	6,0	13,8	6,5	15,0
22	5,5	12,4	6,6	14,8
23	5,2	13,5	6,6	15,9
24	6,0	14,0	6,8	15,1
25	5,1	12,5	6,7	16,1
26	5,1	13,9	6,9	15,0
27	5,6	12,7	6,5	14,9
28	5,2	14,0	6,8	16,1
29	5,3	12,7	6,6	16,0
30	5,9	13,3	6,9	15,7
\bar{x}	5,5	13,2	6,7	15,4
s	0,37	0,55	0,17	0,46
$s_{\bar{x}}$	0,07	0,10	0,03	0,08
$ts_{\bar{x}}$	0,14	0,21	0,06	0,17
$\bar{x} \pm ts_{\bar{x}}$	5,5±0,14	13,2±0,21	6,7±0,06	15,4±0,17

Приложение К

Таблица К.10 – Результаты проращивания семян подсолнечника (*Helianthus annuus L.*), сорта «Лакомка», контроль и в растворах VI [259]

№ п/п	КОНТРОЛЬ		{[Mn(Sk) ₂ (H ₂ O) ₂] ²⁺ ·2(NO ₃ ⁻) _n } _n (VI)			
			0,1 % раствора		0,01 % раствора	
	Длина корня, см	Высота проростка, см	Длина корня, см	Высота проростка, см	Длина корня, см	Высота проростка, см
1	8,6	6,9	5,2	11,3	7,2	9,6
2	9,1	7,7	5,4	11,3	7,3	9,7
3	9,5	8,0	5,7	10,5	7,4	9,2
4	10,1	7,8	5,1	11,2	7,3	9,9
5	9,0	7,6	5,1	10,6	7,1	9,6
6	8,9	7,6	5,6	10,3	7,8	10,2
7	9,5	7,4	5,6	10,4	7,8	10,1
8	10,1	7,1	5,2	11,0	7,5	9,3
9	8,8	7,2	5,6	11,0	7,6	9,9
10	9,5	7,2	5,5	10,7	7,3	9,4
11	8,9	7,8	5,4	10,5	7,1	9,8
12	8,4	7,1	6,0	10,3	7,8	9,8
13	8,9	8,0	5,3	11,5	7,9	9,9
14	8,8	7,0	5,1	10,5	7,3	9,9
15	8,9	7,8	5,2	10,5	7,2	9,2
16	8,8	6,9	5,6	10,3	7,2	9,7
17	8,4	7,4	5,3	10,2	7,4	9,8
18	10,1	7,2	5,5	10,9	7,4	10,1
19	10,0	7,9	5,8	10,5	7,2	10,0
20	10,1	7,8	5,8	10,5	7,2	9,6
21	9,4	6,9	5,8	10,7	7,8	10,0
22	10,0	6,8	5,7	10,6	7,6	9,4
23	9,9	6,8	5,9	10,8	7,9	9,5
24	8,5	6,8	5,5	10,3	7,9	9,6
25	9,0	7,8	5,5	10,7	7,1	10,1
26	9,3	7,7	5,3	11,2	7,8	9,7
27	10,0	7,7	5,3	10,8	7,8	9,4
28	9,1	7,3	5,4	10,3	7,8	9,4
29	8,9	7,2	5,5	10,7	7,8	9,9
30	9,8	8,0	5,2	10,3	7,4	9,9
\bar{x}	9,3	7,4	5,5	10,7	7,5	9,7
s	0,57	0,41	0,25	0,36	0,28	0,28
$s_{\bar{x}}$	0,10	0,07	0,05	0,07	0,05	0,05
$ts_{\bar{x}}$	0,21	0,15	0,09	0,13	0,11	0,10
$\bar{x} \pm ts_{\bar{x}}$	9,3±0,21	7,4±0,15	5,5±0,09	10,7±0,13	7,5±0,11	9,7±0,10

Приложение К

Таблица К.11 – Результаты проращивания семян подсолнечника (*Helianthus annuus L.*), сорта «Лакомка», в растворах VII и растворах VIII [259]

№ п/п	[CoSk ₂ (H ₂ O)(NO ₃) ₂ , CoSk ₂ (H ₂ O) ₂ (NO ₃) ₂] _n (VI)				{[CuSk ₂ (H ₂ O)] ²⁺ ·2(NO ₃ ⁻) _n } (VIII)			
	0,1 % раствора		0,01 % раствора		0,1 % раствора		0,01 % раствора	
	Длина корня, см	Высота проростка , см	Длина корня, см	Высота проростка, см	Длина корня, см	Высота проростка, см	Длина корня, см	Высота проростка, см
1	1,0	4,9	1,7	7,9	0,48	1,70	1,9	8,8
2	1,0	4,8	1,8	7,6	0,58	1,73	1,8	9,2
3	1,1	5,0	1,9	8,2	0,50	1,72	1,8	8,9
4	1,3	5,1	1,9	7,7	0,52	1,74	1,9	10,2
5	1,1	4,8	1,8	7,9	0,49	1,66	1,8	9,1
6	1,1	4,7	1,8	7,6	0,55	1,73	1,8	9,1
7	0,8	4,9	1,9	8,1	0,53	1,67	1,9	9,5
8	1,1	5,3	1,9	8,2	0,56	1,68	1,8	9,4
9	0,9	5,1	1,8	7,7	0,50	1,69	1,8	10,0
10	0,8	5,0	1,8	8,1	0,58	1,73	1,8	10,0
11	1,3	5,2	1,9	7,6	0,57	1,67	1,8	9,8
12	1,0	4,7	1,8	8,1	0,58	1,71	1,9	10,1
13	1,0	5,0	1,8	8,0	0,55	1,70	1,9	8,4
14	1,2	4,8	1,8	7,5	0,48	1,72	1,8	10,2
15	1,2	5,4	1,9	8,0	0,56	1,68	1,8	10,0
16	0,8	5,1	1,9	7,9	0,60	1,67	1,8	10,0
17	1,0	4,8	1,8	7,9	0,56	1,73	1,9	9,7
18	1,0	5,4	1,8	8,0	0,55	1,69	1,8	9,9
19	0,9	5,2	1,8	7,5	0,57	1,71	1,8	9,7
20	1,3	4,9	1,9	8,3	0,56	1,69	1,8	10,0
21	1,1	5,2	1,8	7,5	0,49	1,68	1,9	9,4
22	1,1	5,3	1,8	8,3	0,52	1,76	1,8	8,6
23	0,8	4,7	1,8	7,6	0,59	1,73	1,9	9,7
24	1,1	5,2	1,8	7,9	0,52	1,70	1,8	9,6
25	0,8	5,1	1,8	8,0	0,50	1,73	1,9	9,3
26	1,3	4,9	1,9	7,9	0,57	1,74	1,8	9,1
27	1,2	5,4	1,7	8,0	0,53	1,75	1,9	9,2
28	1,2	5,0	1,9	8,1	0,51	1,76	1,8	9,4
29	0,8	4,8	1,8	8,0	0,48	1,68	1,8	8,6
30	1,0	4,7	1,8	7,7	0,48	1,72	1,8	8,7
\bar{x}	1,1	5,0	1,8	7,9	0,53	1,71	1,8	9,5
s	0,17	0,22	0,05	0,24	0,04	0,03	0,05	0,51
$s_{\bar{x}}$	0,03	0,04	0,01	0,04	0,01	0,01	0,01	0,09
$ts_{\bar{x}}$	0,06	0,08	0,02	0,09	0,01	0,01	0,02	0,19
$\bar{x} \pm ts_{\bar{x}}$	1,1±0,06	5,0±0,08	1,8±0,02	7,9±0,09	0,53±0,01	1,71±0,01	1,8±0,02	9,5±0,19

Приложение К

Таблица К.12 – Результаты проращивания семян подсолнечника (*Helianthus annuus L.*), сорта «Лакомка», в растворах IX [259]

№ п/п	[ZnCl ₂ Sk] _n (IV)			
	0,1 % раствора		0,01 % раствора	
	Длина корня, см	Высота проростка, см	Длина корня, см	Высота проростка, см
1	4,6	12,1	4,0	9,0
2	4,3	10,9	3,9	9,3
3	4,5	11,2	4,0	9,0
4	4,5	11,7	3,9	9,5
5	4,5	10,9	4,0	9,6
6	4,5	11,4	4,0	9,6
7	4,5	11,2	4,1	9,0
8	4,6	11,1	3,9	9,6
9	4,3	12,2	3,9	9,2
10	4,5	11,0	4,0	9,1
11	4,4	11,5	4,0	9,4
12	4,5	12,2	4,1	9,6
13	4,5	11,3	4,1	9,6
14	4,4	11,6	3,9	9,6
15	4,3	12,0	3,8	9,4
16	4,5	11,1	4,1	9,0
17	4,3	11,9	4,0	9,2
18	4,4	11,8	3,8	9,3
19	4,4	12,1	4,1	9,1
20	4,4	12,3	3,9	9,6
21	4,6	11,4	4,0	9,3
22	4,4	11,2	4,0	9,5
23	4,5	12,1	3,9	9,2
24	4,6	11,6	4,0	9,6
25	4,4	11,6	3,9	9,4
26	4,4	11,4	4,0	9,4
27	4,6	12,0	3,9	9,4
28	4,4	11,3	3,9	9,0
29	4,4	11,0	3,9	9,6
30	4,3	11,0	3,9	9,1
\bar{x}	4,4	11,5	4,0	9,3
s	0,10	0,44	0,08	0,24
$s_{\bar{x}}$	0,02	0,08	0,01	0,04
$ts_{\bar{x}}$	0,04	0,16	0,03	0,09
$\bar{x} \pm ts_{\bar{x}}$	4,4±0,04	11,5±0,16	4,0±0,03	9,3±0,09