

УДК 548.736+546.667+54.057

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ БИЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСА НИТРАТА ТУЛИЯ(III) С 4,4,10,10- ТЕТРАМЕТИЛ-1,3,7,9-ТЕТРААЗОСПИРО[5.5]УНДЕКАН-2,8-ДИОНОМ

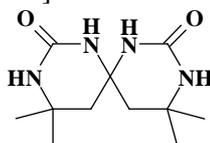
*Нетреба Е.Е.*

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

Впервые синтезирован центросимметричный биядерный комплекс нитрата тулия(III)  $[\text{Tm}(\text{NO}_3)_3(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]$  (I) и определена его структура. Кристаллы (I) моноклинные: пр. гр.  $P2_1/c$ ,  $a=6,4115(3)$ ,  $b=23,2278(10)$ ,  $c=13,7307(6)\text{\AA}$ ,  $\beta=98,186(4)^\circ$ ,  $V=2024,02(16)\text{\AA}^3$ ,  $d_{\text{выч}}=2,01\text{ г/см}^3$ ,  $Z=2$ . Координационное число Tm равно 9, координационный полиэдр представляет собой значительно искаженную трехшпачную тригональную призму. Расстояние Tm...Tm в комплексе составляет  $9,30\text{\AA}$ .  
**Ключевые слова:** тулий(III), бициклические бисмочевины, спирокарбон, биядерный комплекс, структура, PCA.

### ВВЕДЕНИЕ

Последнее время одна из бициклических бисмочевин — спирокарбон (Sk) или 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-дион вызывает интерес у исследователей различных сфер [1–5]:



Спирокарбон обладает рядом ценных биологических свойств [6–9]: низким уровнем токсичности,  $\text{LD}_{50}=3000\text{ мг/кг}$  массы белых мышей, мембранотропностью, способность проходить и накапливаться в цитоплазме лейкозных клеток линий L1210 и СЕМ-Т4 мыши и человека соответственно, также способностью повышать количества белка и снижать крахмалистость в зерне овса, стимулировать каллюсообразование и корнеобразование у растений. В работе [10] показана эффективность применения спирокарбона как стимулятора роста и развития в овцеводстве.

В литературе приводятся синтезы координационных соединений спирокарбона:  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{Sk}$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{Sk}$ ,  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Sk}$  [11]. Авторами работы [12] изучается комплексообразующая способность спирокарбона и описаны его комплексы:  $\text{LiI} \cdot \text{Sk} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{Sk}$ ,  $\text{NbCl}_5 \cdot \text{Sk} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$

Ранее нами были получены и описаны центросимметричные биядерные комплексы Sk:  $[\text{Y}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Sk}]_2(\text{NO}_3)_2$  [13],  $[\text{La}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Sk}]_2$  [14],

[Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>Sk]<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [15], [Pr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>Sk]<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [16], [Er(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)Sk]<sub>2</sub> [17], [Ho(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)Sk]<sub>2</sub> [18].

Поэтому синтез координационных соединений данного лиганда, как жесткого основания Льюиса, пояснит более полно химизм взаимодействия Sk с ионами металлов различных групп и подгрупп периодической системы химических элементов.

Цель настоящей работы — синтез координационного соединения нитрата тулия(III) с спирокарбоном и определение его структуры.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

**Синтез I.** Для получения I использовали пентагидрат нитрата тулия(III) Tm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O («х.ч.»), Sk, полученный по методике [19] и ацетон («ос.ч.»). Для этого 1,59 г (3,6 ммоль) нитрата тулия растворяли в 20 мл ацетона, затем вносили 1,22 г (4,7 ммоль) спирокарбона и 5—10 минут перемешивали на магнитной мешалке. Полученный раствор фильтровали, и выдерживали в неплотно закупоренном стаканчике до формирования кристаллов. Выделившиеся кристаллы бледно-салатового цвета отфильтровывали, промывали ацетоном и сушили на воздухе. Выход по лиганду ~ 71%.

**Элементный анализ** проведен на элементном анализаторе EA-3000 фирмы EuroVector (Италия). Для [Tm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)(C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> найдено, %: С 21,50; Н 3,59; N 15,95; вычислено, % С 21,54; Н 3,62; N 15,99.

**ИК спектры** лиганда и синтезированного I записывали в таблетках KBr на Фурье ИК-спектрофотометре SPECTRUM ONE (PerkinElmer) в области 400—4000 см<sup>-1</sup>.

**РСА.** Экспериментальный материал для кристалла I получен на автоматическом четырехкружном дифрактометре «Xcalibur 3». Структура расшифрована прямым методом по комплексу программ SHELX-97 [20]. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены по модели наездника с U<sub>изо</sub>=nU<sub>экив</sub> несущего атома (n=1,5 для воды и метильных групп, n=1,2 для остальных атомов водорода). Структура уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов по F<sup>2</sup>.

Основные характеристики эксперимента и параметры элементарной ячейки кристалла I при 293(2)K следующие: эмпирическая формула C<sub>22</sub>H<sub>44</sub>N<sub>14</sub>O<sub>24</sub>Tm<sub>2</sub>; M=1226,57; λ= 0,71073Å (MoKα); кристаллы моноклинные, пространственная группа P2<sub>1</sub>/c; a=6,4115(3), b=23,2278(10), c=13,7307(6)Å, β=98,186(4)°, V=2024,02(16)Å<sup>3</sup>; Z=2; d<sub>выч</sub>=2,01 г/см<sup>3</sup>; μ(MoKα)=4,460 мм<sup>-1</sup>; F(000)=1208; размер кристалла, мм — 0,05x0,05x0,32; область углов θ — 3,00—32,49°; 2θ<sub>max</sub>=58,00°; интервалы индексов отражений -8≤h≤7, -31≤k≤29, -13≤l≤17; число измеренных рефлексов — 13511; число независимых рефлексов — 4720; R<sub>int</sub> = 0,0435; число рефлексов с I>2σ(I) — 3712; число уточняемых переменных — 285; R-фактор (I>2σ(I)): R<sub>1</sub>=0,0357, wR<sub>2</sub>=0,0570; R-фактор по всем отражениям: R<sub>1</sub>=0,055, wR<sub>2</sub>=0,0623; GOOF по F<sup>2</sup> — 1,055; Δρ<sub>max</sub>=0,856 eÅ<sup>-3</sup>; Δρ<sub>min</sub>= -0,737 eÅ<sup>-3</sup>. Координаты атомов и другие параметры структуры I депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 925790; deposit@ccdc.cam.ac.uk или [http://www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif)).

**РФА.** Для подтверждения чистоты синтезированного образца **I** проведено уточнение по методу Ритвельда порошковой рентгенограммы, дифрактометр Siemens D500, Си-излучение, графитовый монохроматор на вторичном пучке с использованием результатов монокристалльного PCA в качестве исходной модели для программы FullProf [21]. Для этого образец **I** после растирания помещали в стеклянную кювету с рабочим объемом  $2 \times 1 \times 0,1 \text{ см}^3$  для регистрации дифрактограммы.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ИК-спектрах соединения **I** и молекул Sk наблюдаются следующие характеристические полосы:

для спирокарбона, ( $\bar{\nu}$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3416 (Н–О□Н); 3335, 3293, 3218 (N–H); 3075, 2991, 2978, 2932 (C–C, C–H); 1653 (–NH–C=O, амид-I); 1418 (C–NH);

для **I** ( $\bar{\nu}$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3749 (Н–О□Н) [22]; 3382, 3362 (N–H); 3008, 2979, 2934, 2888 (C–C, C–H); 1674, 1652 (–NH–C=O, амид-I); 1409 (C–NH); 1386, 1256, 1036, 814 [23–25] ( $\text{NO}_3^-$ ); 542 [25] (Н<sub>о</sub>←O=C).

При сравнении валентных колебаний  $\nu(-\text{NH}-\text{C}=\text{O}$ , амид-I) Sk и **I** наблюдается расщепление синглета в дуплет и смещение на  $1 \text{ см}^{-1}$  в дальнюю область и смещение на  $21 \text{ см}^{-1}$  в ближнюю область из-за координирования молекулы Sk, а также смещение в ближнюю область  $\nu_s(\text{N}-\text{H})$ ,  $\nu_{\text{as}}(\text{N}-\text{H})$  с 3335, 3293 и 3218  $\text{см}^{-1}$  до 3382, 3361  $\text{см}^{-1}$ , что характерно для аминогрупп при координированном карбониле мочевиного фрагмента [26]. На спектре наблюдается полоса поглощения при 3749  $\text{см}^{-1}$ , соответствующая валентному колебанию координированной воды. Также присутствуют линии при 1386, 1256, 1036, 814  $\text{см}^{-1}$ , которые соответствуют координированным по бидентатно-хелатному типу нитрат-анионам.

По данным PCA соединение **I** представляет собой биядерные комплексы состава  $[\text{Tm}(\text{NO}_3)_3(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]$ , которые находятся в кристалле в частном положении на центре инверсии. Атом тулия координирован двумя атомами кислорода O(1) и O(2) двух молекул лиганда, связанных между собой операцией симметрии [1-x, -y, 1-z], тремя бидентатными нитрат-анионами и молекулой воды. Координационное число Tm равно 9, координационный полиэдр представляет собой значительно искаженную трехшапочную тригональную призму в основаниях которой лежат атомы O(1), O(2), O(12) и O(3), O(7), O(9). Угол между основаниями призмы составляет  $16^\circ$ , а между средними плоскостями боковых граней  $55\text{--}70^\circ$ . Расстояние Tm...Tm в комплексе составляет  $9,30\text{\AA}$ . Шестичленные гетероциклы находятся в конформации конверт с отклонением атомов C(3) и C(9) от плоскостей остальных атомов цикла на  $-0,515(6)\text{\AA}$  и  $-0,518(7)\text{\AA}$ , соответственно. В такой конформации цикла возникают укороченные внутримолекулярные контакты Н(3b)...Н(10a)  $2,18$  и Н(5a)...Н(9a)  $2,11\text{\AA}$  (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов  $2,32\text{\AA}$  [27]), (рис. 1А, табл. 1).

Внутри комплекса образована межмолекулярная водородная связь N(1)–H(1)...O(4) (Н...О  $2,39\text{\AA}$ , N–H...O  $135^\circ$ ). Между собой комплексы и координированные нитрат анионы связаны в слои параллельные плоскости (0 1 0) за

счет множественных межмолекулярных водородных связей O(12)–H(12a)...O(11)<sup>i</sup> [i: 1-x, 1-y, 2-z] (H...O 1,98Å, O–H...O 160°), O(12)–H(12b)...O(7)<sup>ii</sup> [ii: 1+x, y, z] (H...O 2,08Å, O–H...O 165°), N(2)–H(2)...O(8)<sup>ii</sup> (H...O 2,35Å, N–H...O 154°), N(3)–H(3)...O(5)<sup>ii</sup> (H...O 2,24Å, N–H...O 164°) и N(4)–H(4)...O(11)<sup>iii</sup> [iii: x, y, -1+z] (H...O 2,21Å, N–H...O 172°) (рис. 1Б).

Таблица 1

Длины связей (Å) и валентные углы (град.) в структуре I\*

Угол	ω, град	Угол	ω, град	Связь	d, Å
O(1)Tm(1)O(3)	128,50(11)	N(6)O(7)Tm(1)	97,7(3)	Tm(1)–O(1)	2,224(3)
O(1)Tm(1)O(4)	76,63(11)	N(7)O(9)Tm(1)	96,9(3)	Tm(1)–O(2) <sup>i</sup>	2,203(3)
O(1)Tm(1)O(6)	70,84(12)	N(7)O(10)Tm(1)	95,5(3)	Tm(1)–O(3)	2,393(3)
O(1)Tm(1)O(7)	100,40(12)	C(1)N(1)C(2)	126,2(4)	Tm(1)–O(4)	2,466(3)
O(1)Tm(1)O(9)	138,31(13)	C(1)N(2)C(4)	126,5(4)	Tm(1)–O(6)	2,493(4)
O(1)Tm(1)O(10)	145,57(11)	C(7)N(3)C(2)	127,2(4)	Tm(1)–O(7)	2,434(3)
O(1)Tm(1)O(12)	75,57(11)	C(7)N(4)C(8)	125,7(4)	Tm(1)–O(9)	2,433(3)
O(2) <sup>i</sup> Tm(1)O(1)	81,49(12)	O(4)N(5)O(3)	116,0(4)	Tm(1)–O(10)	2,462(3)
O(2) <sup>i</sup> Tm(1)O(3)	79,20(12)	O(5)N(5)O(3)	121,8(4)	Tm(1)–O(12)	2,336(3)
O(2) <sup>i</sup> Tm(1)O(4)	76,54(11)	O(5)N(5)O(4)	122,2(4)	O(1)–C(1)	1,261(5)
O(2) <sup>i</sup> Tm(1)O(6)	151,43(13)	O(6)N(6)O(7)	115,5(4)	O(2)–Tm(1) <sup>i</sup>	2,203(3)
O(2) <sup>i</sup> Tm(1)O(7)	145,82(11)	O(8)N(6)O(6)	123,3(5)	O(2)–C(7)	1,255(5)
O(2) <sup>i</sup> Tm(1)O(9)	128,73(12)	O(8)N(6)O(7)	121,3(4)	O(3)–N(5)	1,273(4)
O(2) <sup>i</sup> Tm(1)O(10)	77,35(11)	O(10)N(7)O(9)	116,0(4)	O(4)–N(5)	1,267(5)
O(2) <sup>i</sup> Tm(1)O(12)	85,25(12)	O(11)N(7)O(9)	121,5(4)	O(5)–N(5)	1,218(5)
O(3)Tm(1)O(4)	52,60(10)	O(11)N(7)O(10)	122,5(4)	O(6)–N(6)	1,237(5)
O(3)Tm(1)O(6)	123,77(12)	O(1)C(1)N(1)	119,6(4)	O(7)–N(6)	1,260(5)
O(3)Tm(1)O(7)	73,06(12)	O(1)C(1)N(2)	120,7(4)	O(8)–N(6)	1,224(5)
O(3)Tm(1)O(9)	89,09(13)	N(2)C(1)N(1)	119,7(4)	O(9)–N(7)	1,256(5)
O(3)Tm(1)O(10)	73,49(10)	N(1)C(2)C(3)	107,5(3)	O(10)–N(7)	1,255(5)
O(4)Tm(1)O(6)	103,02(11)	N(1)C(2)C(9)	107,2(4)	O(11)–N(7)	1,234(4)
O(7)Tm(1)O(4)	70,87(11)	N(3)C(2)N(1)	106,5(3)	N(1)–C(1)	1,339(5)
O(7)Tm(1)O(6)	50,73(11)	N(3)C(2)C(3)	107,8(4)	N(1)–C(2)	1,468(5)
O(7)Tm(1)O(10)	112,37(11)	N(3)C(2)C(9)	107,5(4)	N(2)–C(1)	1,307(5)
O(9)Tm(1)O(4)	132,14(13)	C(9)C(2)C(3)	119,6(4)	N(2)–C(4)	1,472(5)
O(9)Tm(1)O(6)	73,02(12)	C(4)C(3)C(2)	117,2(4)	N(3)–C(2)	1,450(5)
O(9)Tm(1)O(7)	71,02(12)	N(2)C(4)C(3)	107,0(4)	N(3)–C(7)	1,346(5)
O(9)Tm(1)O(10)	51,57(11)	N(2)C(4)C(5)	108,7(4)	N(4)–C(7)	1,321(5)
O(10)Tm(1)O(4)	123,23(11)	N(2)C(4)C(6)	108,0(4)	N(4)–C(8)	1,458(6)
O(10)Tm(1)O(6)	122,73(11)	C(3)C(4)C(5)	114,2(4)	C(2)–C(3)	1,533(6)
O(12)Tm(1)O(3)	147,99(11)	C(6)C(4)C(3)	108,3(4)	C(2)–C(9)	1,529(6)
O(12)Tm(1)O(4)	148,64(11)	C(6)C(4)C(5)	110,4(4)	C(3)–C(4)	1,524(6)
O(12)Tm(1)O(6)	81,19(11)	O(2)C(7)N(3)	119,1(4)	C(4)–C(5)	1,525(6)
O(12)Tm(1)O(7)	128,54(11)	O(2)C(7)N(4)	121,6(4)	C(4)–C(6)	1,523(6)
O(12)Tm(1)O(9)	79,06(13)	N(4)C(7)N(3)	119,3(4)	C(8)–C(9)	1,531(6)
O(12)Tm(1)O(10)	75,89(11)	N(4)C(8)C(9)	108,5(4)	C(8)–C(10)	1,520(7)
C(1)O(1)Tm(1)	150,8(3)	N(4)C(8)C(10)	110,7(5)	C(8)–C(11)	1,538(6)
C(7)O(2)Tm(1) <sup>i</sup>	154,4(3)	N(4)C(8)C(11)	107,5(4)		
N(5)O(3)Tm(1)	97,3(3)	C(9)C(8)C(11)	108,4(4)		
N(5)O(4)Tm(1)	93,9(2)	C(10)C(8)C(9)	113,4(4)		
N(6)O(6)Tm(1)	95,5(3)	C(10)C(8)C(11)	108,2(4)		

\*Операция симметрии: i: [1-x, 1-y, 1-z]

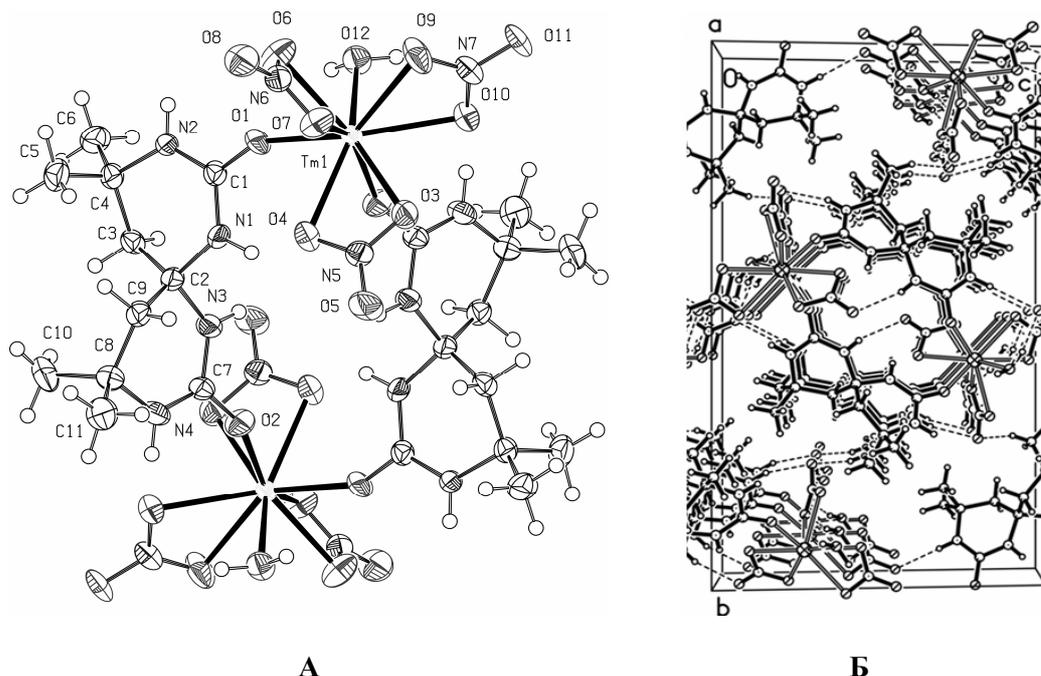


Рис. 1. Строение соединения **I** по данным РСА: **A** – строение молекулы **I**, **Б** – общий вид структуры **I**.

Результаты уточнения состава **I** с помощью РФА: получены следующие значения параметров решетки ( $T=293\text{K}$ ):  $a=6,41727(16)$ ,  $b=23,2289(5)$ ,  $c=13,7204(3)\text{\AA}$ ,  $\beta=98,214(2)^\circ$ ,  $V=2024,26(8)\text{\AA}^3$ . Средний размер кристаллитов в порошковом образце составляет 90 нм, микронапряжения практически отсутствуют. Все наблюдаемые линии на рентгенограмме соответствуют основной фазе, примесных линий не наблюдается. Содержание основной фазы в образце составляет  $100\pm 1\%$ .

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые синтезирован центросимметричный биядерный комплекс нитрата тулия(III) с 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-дионом или спирокарбон (Sk) с координационным числом 9.
2. Координационный полиэдр в полученном комплексе представляет собой значительно искаженную трехшпачную тригональную призму.
3. Методом прямого рентгеноструктурного анализа определена его структура.
4. На основании ИКС и РСА можно сказать, что за счет особенностей строения спирокарбон имеет мостиковую функцию лиганда и склонен формировать биядерные комплексы, с координированием через  $\text{C}=\text{O}$  мочевиновых фрагментов.

Список литературы

1. Mahbub A. Biopharmaceutical studies of spirobisshexahydropyrimidine / A. Mahbub, H. Fazal, L. Khalid // *Indian Journal of Experimental Biology*. – 1992. – Vol. 30. – P. 1181-1183.
2. 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 // *Медицина хімія*. – 2009. – Т. 11, № 1. – С. 58-62.
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. Мусатов А.Г. Факторы оптимизации формирования продуктивности растений и качества зерна ярового ячменя и овса / А. Г. Мусатов, А. А. Семьякина, Р. Ф. Дашевский // *Хранение и переработка зерна*. – 2007. – № 7. – С. 38-41.
7. 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.
8. Гуревич А.С. Применение стимуляторов корнеобразования для окоренения 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.
9. 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.
10. 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 „Технология виробництва продуктів тваринництва“ / М. В. Козичар. – Херсон, 1998. – 16 с.
11. Синтез і дослідження біологічної активності спірокарбону та його комплексних сполук : матеріали VII Всеук. студ. наук. конф. [„Сучасні проблеми природничих наук“], (Ніжин, 21–22 березня 2012 р.) / М–во освіти і науки, молоді та спорту України, Ніжин. держ. ун–т ім. М. Гоголя. – Н.: Ніжин. держ. ун–т ім. М. Гоголя, 2012. – 112 с.
12. Федоренко А.М. Синтез и исследование комплексных соединений лития, цинка и ниобия с 6,6,6'-тетраметил-4,4'-спиробис(гексагидропиримидином-2,2') / Александр Михайлович Федоренко, Александра Игнатъевна Царева, Михаил Васильевич Повстаной, Н. В. Середюк / *Укр. хим. журн.* – 1992. – Т. 58, № 7. – С. 519-522.
13. 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 // *Наук. вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. – 2012. – № 2(28). – С. 40-47.
14. 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 (Сер. Химия)*. – 2012. – Т. 25(64), № 4. – С. 255-263.

15. 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 (спирокарбон – Sk) / Е. Е. Нетреба // Вісник Харківського нац. ун-ту (Сер. Хімія). – 2012. – Вип. 21(44), № 1026 – С. 319-326.
16. 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 (Сер. Химия). – 2013. – Т. 26(65), № 1. – С. 323-331.
17. 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 БГУ. Серия 2. – 2013. – № 2. – С. 21-29.
18. 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 (Сер. Химия). – 2013. – Т. 26(65), № 2. – С. 239-247.
19. Нетреба Е. Е., Федоренко А. М., Павлов А. А. Синтез и исследование молекулярно-кристаллической структуры 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-диона (спирокарбон – Sk) // Наук. вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія). – 2011. – № 1(25). – С. 107-115.
20. Sheldrick G. M. Foundations of Crystallography // Acta Cryst., Sect. A. – 2008. – Vol. 64. – P. 112-122.
21. Rodriguez–Carvajal J., Roisnel T. FullProf.98 and WinPLOTR: New Windows 95/NT Applications for Diffraction. Commission for Powder Diffraction, International Union of Crystallography, Newsletter No.20 (May–August) Summer 1998.
22. Баличева Т.Г., Лобанева О.А. Электронные и колебательные спектры неорганических и координационных соединений. – Л.: Ленингр. ун-т, 1983. – 70 с.
23. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1966. – 224 с.
24. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. Аналитика. Кн. 1. – М.: Высшая шк., 2003. – 557 с.
25. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991. – 284 с.
26. Григорьев А.И. Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений. – Л.: ЛГУ, 1977. – С. 84.
27. Зефиоров Ю.В., Зоркий П.М. Ван-дер-ваальсовы радиусы и их применение в химии // Успехи химии. – 1989. – Т. 58, №5. – С. 713-716.

**Нетреба Є.Є. Синтез та дослідження молекулярної та кристалічної структури біядерного комплексу нітрату тулію(III) з 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспіро[5.5]ундекан-2,8-діоном / Є.Є. Нетреба // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2013. – Т. 26 (65), № 3. – С. 285-292.**

Вперше синтезовано біядерний комплекс празеодиму(III)  $([\text{Pr}(\text{NO}_3)_2(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_3])^+ \cdot 2\text{NO}_3^-$  (I) та визначена його структура. Кристали (I) моноклінні: пр. гр.  $P2_1/n$ ,  $a = 6.5351(3)$ ,  $b = 15.6937(5)$ ,  $c = 21.8019(6)$  Å,  $\beta = 94.744(3)^\circ$ ,  $V = 2228.32(13)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{роз.}} = 1,85$  г/см<sup>3</sup>,  $Z = 2$ . Іон празеодиму координований двома атомами кисню двох молекул ліганду, пов'язаних операцією симетрії  $[-x, -y + 1, -z + 1]$ , двома бідентантними нітрат-аніонами і трьома молекулами води. Одна з нітрогруп сполуки знаходиться у зовнішній координаційній сфері металу. Координаційне число празеодиму дорівнює 9.

**Ключові слова:** празеодим(III), спірокарбон, біядерний комплекс, структура, PCA.

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF MOLECULAR AND CRYSTAL  
STRUCTURE OF COORDINATION COMPOUNDS OF THULIUM(III)  
NITRATE WITH 4,4,10,10-TETRAMETHYL-1,3,7,9-  
TETRAAZOSPIRO[5.5]UNDECAN-2,8-DION

*Netreba Y.*

*Taurida V. Vernadsky National University, Simferopol, Ukraine  
E-mail: evgtnu@gmail.com*

Structure of first synthesized binuclear complex  $[\text{Tm}(\text{NO}_3)_3(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]$  (**I**), its structure was determined by means of X-Ray diffraction study. Crystals are monoclinic: sp. gr.  $P2_1/c$   $a=6,4115(3)$ ,  $b=23,2278(10)$ ,  $c=13,7307(6)\text{\AA}$ ,  $\beta=98,186(4)^\circ$ ,  $V=2024,02(16)\text{\AA}^3$ ,  $d_{\text{calc}}=2,01\text{ g/cm}^3$ ,  $Z=2$ . Coordination number of thulium is 9, its coordination polyhedron is a distorted three capped trigonal prism. The Tm...Tm distance in binuclear complex is  $9,30\text{\AA}$ . Thulium atom is coordinated with two oxygen atoms O (1) and O (2) two molecules of ligand linked symmetry operation  $[1-x, y, 1-z]$ , three bidentate nitrate anions and water molecules. The angle between the base of the prism is  $16^\circ$ , and between the middle planes of the side faces  $55-70^\circ$ . Six-membered heterocycles are envelope conformation deviation atoms (3) and C (9) of the other ring atoms planes at  $-0,515(6)\text{\AA}$  and  $-0,518(7)\text{\AA}$ , respectively. Inside the complex is formed by intermolecular hydrogen bond  $\text{N}(1)-\text{H}(1)\dots\text{O}(4)$  ( $\text{H}\dots\text{O}$   $2,39\text{\AA}$ ,  $\text{N}-\text{H}\dots\text{O}$   $135^\circ$ ). Between a coordinated complexes and nitrate anions bound in layers parallel to the plane  $[0\ 0\ 1]$  by intermolecular hydrogen bonding of multiple  $\text{O}(12)-\text{H}(12a)\dots\text{O}(11)^i$  [ $i:1-x,1-y,2-z$ ] ( $\text{H}\dots\text{O}$   $1,98\text{\AA}$ ,  $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$   $160^\circ$ ),  $\text{O}(12)-\text{H}(12b)\dots\text{O}(7)^{ii}$  [ $ii:1+x,y,z$ ] ( $\text{H}\dots\text{O}$   $2,08\text{\AA}$ ,  $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$   $165^\circ$ ),  $\text{N}(2)-\text{H}(2)\dots\text{O}(8)^{ii}$  ( $\text{H}\dots\text{O}$   $2,35\text{\AA}$ ,  $\text{N}-\text{H}\dots\text{O}$   $154^\circ$ ),  $\text{N}(3)-\text{H}(3)\dots\text{O}(5)^{ii}$  ( $\text{H}\dots\text{O}$   $2,24\text{\AA}$ ,  $\text{N}-\text{H}\dots\text{O}$   $164^\circ$ ) and  $\text{N}(4)-\text{H}(4)\dots\text{O}(11)^{iii}$  [ $iii:x,y,-1+z$ ] ( $\text{H}\dots\text{O}$   $2,21\text{\AA}$ ,  $\text{N}-\text{H}\dots\text{O}$   $172^\circ$ ). To confirm the purity of the synthesized sample **I** carried by Rietveld refinement of X-ray powder:  $a=6,41727(16)$ ,  $b=23,2289(5)$ ,  $c=13,7204(3)\text{\AA}$ ,  $\beta=98,214(2)^\circ$ ,  $V=2024,26(8)\text{\AA}^3$ . The average crystallite size in the particulate sample is 90 nm, almost no microstresses. All the observed lines correspond to the X-ray main phase impurity lines are observed. The content of the main phase of the sample was  $100 \pm 1\%$ .

**Keywords:** thulium(III), bicyclic urea, spirocarbone, binuclear complex, structure, XRD, Rietveld, XRF.

*Поступила в редакцию 18.08.2013 г.*