

УДК 548.736+546.64+54.057

## 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

*Нетреба Е.Е.*

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

Впервые синтезирован биядерный комплекс празеодима(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) и определена его структура. Кристаллы (I) моноклинные: 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>,  $\rho_{\text{выч}} = 1,85$  г/см<sup>3</sup>,  $Z = 2$ . Ион празеодима координирован двумя атомами кислорода двух молекул лиганда, связанных операцией симметрии  $[-x, -y+1, -z+1]$ , двумя бидентатными нитрат-анионами и тремя молекулами воды. Одна из нитрогрупп соединения находится во внешней координационной сфере металла. Координационное число празеодима равно 9.  
**Ключевые слова:** празеодим(III), спирокарбон, биядерный комплекс, структура, PCA.

### ВВЕДЕНИЕ

Спирокарбон (Sk), или 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-дион, как предшественник мочевины обладает рядом ценных биологических свойств: низкий уровень токсичности  $\text{LD}_{50} = 3000$  мг/кг массы белых мышей, мембранотропность, способность накапливаться в цитоплазме лейкозных клеток линий L1210 и СЕМ-Т4 мыши и человека соответственно [1–4]. Также он способствует повышению количества белка и снижению крахмалистости в зерне овса [5]. Автором Гуревичем в работе [6] доказана эффективность применения спирокарбона как стимулятора каллусообразования у Форзиции европейской и корнеобразования у Чубушника вечноного. В работе [7] показана эффективность применения спирокарбона как стимулятора роста и развития в овцеводстве. Поэтому получение и изучения 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 – получение координационного соединения нитрата празеодима(III), как жесткой кислоты Льюиса, с молекулами спирокарбона и воды –  $([\text{Pr}(\text{NO}_3)_2(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_3])^+ \cdot 2\text{NO}_3^-$  (I) и определение его структуры.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

**Синтез I.** Для получения I использовали гексагидрат нитрата празеодима(III)  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  («х.ч.»), Sk, полученный по методике [8], и ацетон («осч.»). Для этого нитрат празеодима растворяли в небольшом объеме ацетона, затем вносили

небольшими порциями спирокарбон и 5–10 минут перемешивали на магнитной мешалке. Полученный раствор фильтровали, укупоривали и выдерживали несколько часов до формирования кристаллов. Выделившиеся кристаллы бледно-салатового цвета отфильтровывали, промывали ацетоном и сушили на воздухе. Выход по лиганду ~ 65%.

**Элементный анализ** проведен на элементном анализаторе EA–3000 фирмы EuroVector (Италия).

Для  $[\text{Pr}(\text{NO}_3)_2(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_3]^+ \cdot 2\text{NO}_3^-$ :

найденно, %: С 21,27; Н 4,22; N 15,78;

вычислено, % С 21,22; Н 4,19; N 15,77.

**ИК спектры** лиганда и синтезированного **I** записывали в таблетках KBr на Фурье ИК-спектрофотометре SPECTRUM ONE (PerkinElmer) в области 400–4000  $\text{cm}^{-1}$ .

**РСА.** Экспериментальный материал для кристалла **I** получен на автоматическом четырехкружном дифрактометре «Xcalibur 3». Структура расшифрована прямым методом по комплексу программ SHELX–97 [9]. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены по модели наездника с  $U_{\text{изо}} = nU_{\text{эвк}}$  несущего атома ( $n=1,5$  для воды и метильных групп,  $n=1,2$  для остальных атомов водорода). Структура уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов по  $F^2$ .

Основные характеристики эксперимента и параметры элементарной ячейки приведены в табл. 1. Координаты атомов и другие параметры структуры **I** будут депонированы в Кембриджском банке структурных данных.

**Таблица 1**  
**Основные кристаллографические данные и характеристики эксперимента структуры I**

Параметры	Значения	Параметры	Значения
Эмпирическая формула	$\text{C}_{22}\text{H}_{52}\text{N}_{14}\text{O}_{28}\text{Pr}_2$	$F(000)$	1248
<i>M</i>	1242,60	Размер кристалла, мм	0,04 x 0,06 x 0,27
Температура съемки, К	293(2)	Область углов $\theta$ , град	3,10–27,50
Излучение ( $\lambda$ , Å)	MoK $\alpha$ (0,71073)	$2\theta_{\text{max}}$ , град.	55,00
Сингония	Моноклинная	Интервалы индексов отражений	$-8 \leq h \leq 8$
Пр. гр.	$P2_1/n$		$-20 \leq k \leq 20$
Параметры ячейки:			$-28 \leq l \leq 28$
<i>a</i> , Å	6,5351(3)	Число измеренных рефлексов	37070
<i>b</i> , Å	15,6937(5)	Число независимых рефлексов	5122
<i>c</i> , Å	21,8019(6)	Число рефлексов с $I > 2\sigma(I)$	( $R_{\text{int}} = 0,0872$ )
$\beta$ , град	94,744(3)	Число уточняемых переменных	302
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	2228,32(13)	R–фактор ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R_1 = 0,0342$ , $wR_2 = 0,0520$
<i>Z</i>	2	R–фактор по всем отражениям	$R_1 = 0,0576$ , $wR_2 = 0,0558$
$\rho$ (выч.), г/см <sup>3</sup>	1,852	GOOF по $F^2$	1,006
$\mu$ (MoK $\alpha$ ), мм <sup>-1</sup>	2,268	$\Delta\rho_{\text{max}}$ и $\Delta\rho_{\text{min}}$ , eÅ <sup>-3</sup>	0,630 и -0,524

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На ИК-спектрах соединения **I** и Sk наблюдаются следующие полосы (рис. 1 и 2, табл. 2):

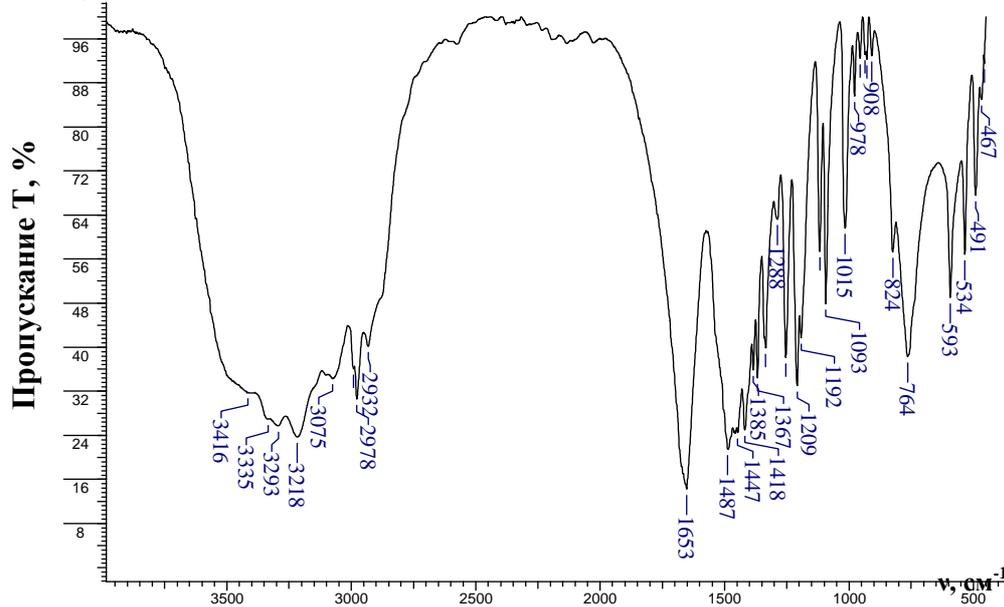


Рис. 1. ИК-спектр лиганда Sk (в таблетке KBr).

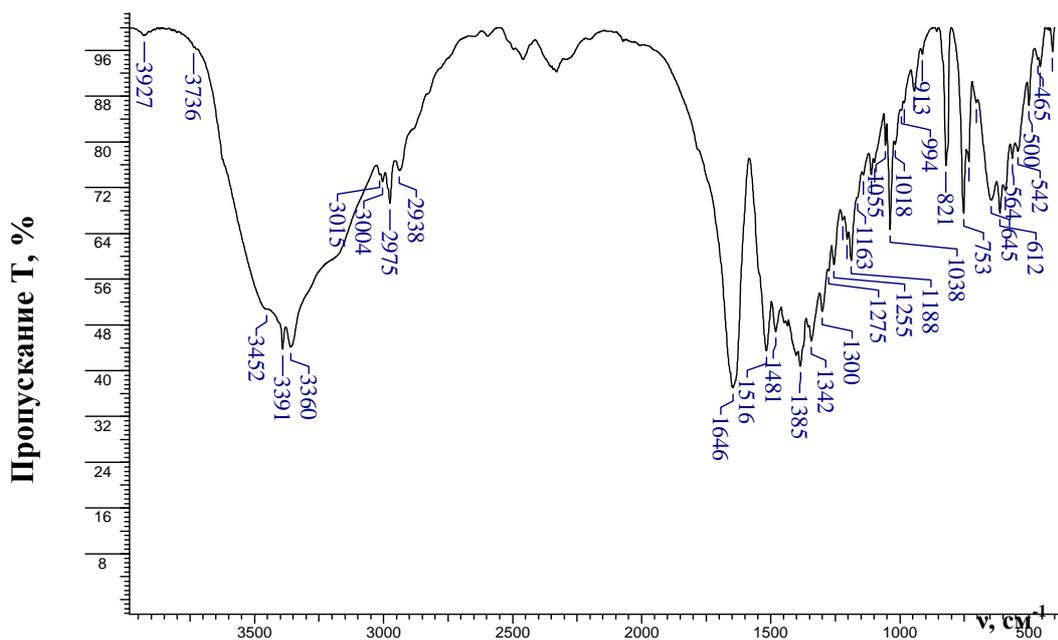


Рис. 2. ИК-спектр координационного соединения **I** (в таблетке KBr).

Таблица 2  
Результаты анализа ИК-спектров лиганда Sk и полученного соединения I

Отнесения полос поглощения,	Частоты, см <sup>-1</sup> для Sk	Отнесения полос поглощения,	Частоты, см <sup>-1</sup> для I
$\nu_s(\text{HOH})$	3416	$\nu_s(\text{HOH})$	3927, 3736 [10]
$\nu_{s+as}(\text{NH})$	3335, 3293, 3218	$\nu_{s+as}(\text{NH})$	3452, 3391, 3360
$\nu_s(-\text{CH}_2-)$	3075	$\nu_s(-\text{CH}_2-)$	3015, 3004
$\nu_{as}(\text{Me})$	2991	$\nu_s(\text{Me})$	2975
$\nu_s(\text{Me})$	2978	$\nu_{as}(-\text{CH}_2-)$	2938
$\nu_{as}(-\text{CH}_2-)$	2932	$\nu(\text{C}=\text{O}, \text{амид I})$	1646 [15]
$\nu(\text{C}=\text{O}, \text{амид I})$	1653	$\nu_3(\text{E}^-, \text{NO}_3^-)$	1516 [11, 12, 14]
$\delta(\text{NH})$	1487	$\delta(\text{NH})$	1481
$\delta_s(-\text{CH}_2-)$	1447	$\nu_{as}(\text{N}=\text{O})$	1385 [11, 12, 14]
$\nu(\text{C}-\text{N})$	1418	$\delta_s(\text{CMe}_2)$	1343, 1300
$\delta_s(\text{CMe}_2)$	1385, 1367, 1335	$\omega(-\text{CH}_2-)+\tau(-\text{CH}_2-)+\nu_3(\text{E}^-, \text{NO}_3^-)$	1255 [11, 12, 14]
$\nu(\text{CO})+\nu(\text{NH})+\delta(\text{NH})$ (амид-III)	1288	$\delta(\text{C}_{\text{спиро}}+\text{C}_{\text{четврт.}})$	1188, 1204
$\omega(-\text{CH}_2-)+\tau(-\text{CH}_2-)$	1254	$\delta_s(\text{CCH})$	1163, 1141 [13]
$\delta(\text{C}_{\text{спиро}}+\text{C}_{\text{четврт.}})$	1209, 1192	$\delta(\text{NH})$	1110
$\delta(\text{NH})$	1118	$\delta(\text{колец})$	1098, 1055
$\delta(\text{колец})$	1093	$\nu_1(\text{A}_1^-, \text{NO}_3^-)$	1038 [11, 12, 14]
$\delta(\text{NH})$	1015	$\delta(\text{NH})$	1018
$\gamma(\text{колец}) +$ внеплоскостные колебания $\delta(-\text{CH}-)$ колец + $\rho(\text{CH}_2)$	978, 955, 928, 908	$\gamma(\text{колец}) +$ внеплоскостные колебания $\delta(-\text{CH}-)$ колец + $\rho(\text{CH}_2)$	913, 944, 983, 994
$\rho(\text{Me})$	824	$\rho(\text{CH}_3)+\delta(\text{NO}_3^-)$	821
$\omega(\text{NH})$	764	$\omega(\text{NH})+\omega(\text{Pr}\leftarrow\text{OH}_2)$	732, 753 [11]
$\delta(\text{амид III})$	593	$\delta(\text{NO}_3^-)$	704 [11, 12, 14]
$\pi(\text{C}=\text{O}, \text{выход из плоскости цикла})$	534	$\rho(\text{Pr}\leftarrow\text{OH}_2)$	645 [11, 12]
$\delta(\text{C}-\text{N}-\text{C})$	491	$\delta(\text{амид III})$	591, 612
$\delta_\gamma(\text{скелетные колебания колец})$	467,457	$\nu_{s+as}(\text{Pr}\leftarrow\text{O}=\text{C})$	564, 542 [14]
		$\delta(\text{C}-\text{N}-\text{C})$	500
		$\delta_\gamma(\text{скелетные колебания колец})$	465, 456, 409

При сравнении валентных колебаний  $\nu(\text{C}=\text{O}, \text{амид I})$  лиганда и I наблюдается смещение на  $7 \text{ см}^{-1}$  в дальнюю область из-за координирования молекулы Sk, а также смещение в ближнюю область  $\nu_s(\text{N}-\text{H}), \nu_{as}(\text{N}-\text{H})$  с  $3335, 3293$  и  $3218 \text{ см}^{-1}$  до  $3452, 3391, 3360 \text{ см}^{-1}$ , что характерно для аминогрупп при координированном карбониле мочевиного фрагмента [15]. В ИК-спектре I наблюдаются полосы поглощения при  $3927, 3736 \text{ см}^{-1}$ , которые соответствуют валентным колебаниям координированной воды, а также набор полос поглощения гетероциклических колец спирокарбона. Отметим, что свободный нитрат-анион как плоский ион, относящийся к точечной группе  $D_{3h}$ , имеет четыре различные основные колебательные частоты: частоту симметричных валентных колебаний  $\nu_s(\text{NO}) \approx 1050-1060 \text{ см}^{-1}$ , частоту несимметричных дважды вырожденных валентных колебаний  $\nu_e(\text{NO}) \approx 1350-1400 \text{ см}^{-1}$  и две частоты деформационных колебаний  $\delta(\text{NO}_3^-) \approx 810-840$  и  $\sim 710-730 \text{ см}^{-1}$ . В

ИК-спектре обычно активны только три частоты:  $\nu_c(\text{NO})$  и две  $\delta(\text{NO}_3^-)$  [11]. При координации нитрат-иона его симметрия может снижаться до  $C_s$  и  $C_{2v}$ , в результате в ИК-спектре появляется 6 интенсивных линий [12]: полностью симметричное колебание в областях  $970\text{--}1040\text{ см}^{-1}$ ; валентное антисимметричное колебание, расщепляющееся на две интенсивные линии в области  $1550\text{--}1410\text{ см}^{-1}$  и  $1290\text{--}1250\text{ см}^{-1}$ ; неплоское колебание в области  $830\text{--}800\text{ см}^{-1}$ ; плоское деформационное колебание, проявляющееся в виде двух полос при  $780\text{--}700\text{ см}^{-1}$  и около  $680\text{ см}^{-1}$  [14]. На ИК-спектре **I** присутствуют линии при  $1516, 1385, 1038, 821, 704\text{ см}^{-1}$ . Это дает право утверждать, что часть нитрат-анионов не координирована, а часть координирована и находится во внутренней сфере комплекса.

Кристаллы соединения **I** изоструктурны исследованным нами ранее комплексам неодима [16] и иттрия [17]. Комплекс находится в частном положении в центре инверсии. Ион празеодима 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. Координационное число празеодима равно 9, координационный полиэдр представляет собой значительно искаженную трехшпачную 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  $21,2^\circ$ , а между средними плоскостями боковых граней  $53\text{--}72^\circ$ . Расстояние Pr...Pr в комплексе составляет  $9,21\text{ \AA}$  (рис. 3, табл. 3, 4).

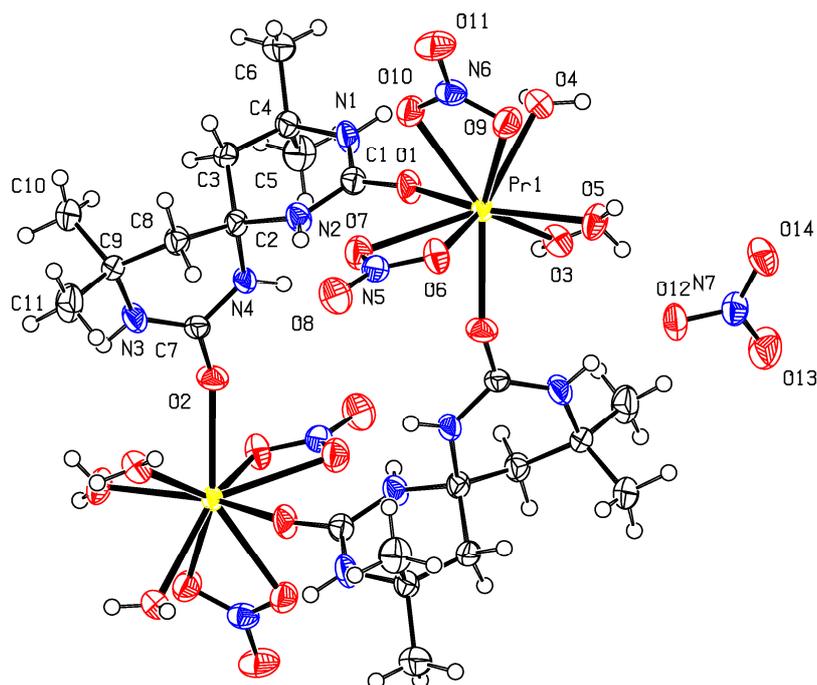


Рис. 3. Строение соединения **I** по данным рентгеноструктурного исследования.

Таблица 3

Длины связей в структуре I\*

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) <sup>i</sup>	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) <sup>i</sup>	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)		

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

Таблица 4

Валентные углы в структуре I\*\*

Угол	ω, град	Угол	ω, град	Угол	ω, град	Угол	ω, град
O(1)Pr(1)O(2) <sup>1</sup>	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) <sup>1</sup> 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) <sup>1</sup> 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) <sup>1</sup> 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) <sup>1</sup> 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) <sup>1</sup> 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) <sup>1</sup> 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) <sup>1</sup> 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) <sup>1</sup>	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].

Два шестичленных цикла органического лиганда имеют отличающуюся конформацию. Цикл содержащий атом N(1) находится в конформации полукресла с

планарным фрагментом N–C(=O)–N–C(Me)<sub>2</sub>, атомы C(2) и C(3) отклоняются от этой плоскости на –0,228(7) Å и 0,352(7) Å. Цикл содержащий атом N(3) находится в конформации софа с отклонением атома C(8) средней плоскости остальных атомов цикла на –0,592(5) Å. Угол между средними плоскостями циклов составляет 86,28(9)°. В такой конформации цикла наблюдаются укороченные внутримолекулярные контакты Н...Н с участием атомов водорода аксиальных метильных групп Н(4)...Н(5e) 2,21 Å и Н(3c)...Н(10a) 2,09 Å (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов 2,32 Å [18]).

Внутри комплекса образуется межмолекулярная водородная связь N(2)–H(2)...O(7) (Н...О 2,35 Å, N–H...О 146°). Между собой комплексы и некоординированные нитрат анионы связаны в слои параллельные плоскости (1 1 0) за счет множественных межмолекулярных водородных связей N(1)–H(1)...O(11)<sup>i</sup> [i: –1+x, y, z] (Н...О 2,35 Å, N–H...О 163°), N(3)–H(3)...O(12)<sup>ii</sup> [ii: –x, 1–y, 1–z] (Н...О 2,13 Å, N–H...О 163°), N(4)–H(4)...O(8)<sup>i</sup> (Н...О 2,41 Å, N–H...О 140°), O(3)–H(3a)...O(6)<sup>i</sup> (Н...О 1,92 Å, O–H...О 169°), O(3)–H(3b)...O(14)<sup>iii</sup> [iii: –x, 2–y, 1–z] (Н...О 2,87 Å, O–H...О 168°), O(4)–H(4a)...O(13)<sup>iii</sup> (Н...О 2,03 Å, O–H...О 162°), O(4)–H(4b)...O(11)<sup>i</sup> (Н...О 2,11 Å, O–H...О 177°), O(5)–H(5a)...O(12) (Н...О 1,90 Å, O–H...О 170°), O(5)–H(5b)...O(14)<sup>iv</sup> [iv: 1–x, 2–y, 1–z] (Н...О 2,06 Å, O–H...О 157°), (рис. 4).

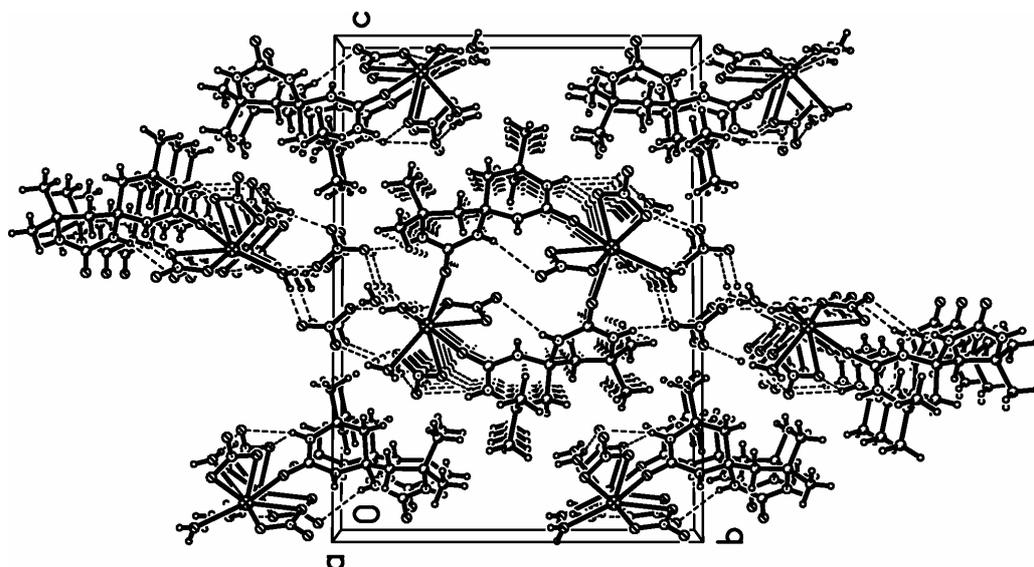


Рис. 4. Общий вид структуры вдоль направления [110].

#### ВЫВОДЫ

1. Впервые синтезирован биядерный комплекс нитрата празеодима(III) с 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-дионом или спирокарбоном (Sk) с координационным числом 9.
2. Методом прямого рентгеноструктурного анализа определена его структура.

3. На основании ИКС и РСА спирокарбон имеет мостиковую функцию лиганда и склонен формировать биядерные комплексы с координированием через C=O мочевиновых фрагментов.

#### Список литературы

1. Mahbub A. Biopharmaceutical studies of spirobisexahydropyrimidine / A. Mahbub, H. Fazal, L. Khalid // *Indian Journal of Experimental Biology*. – 1992. – Vol. 30. – P. 1181–1183.
2. Зимакова И. Е. Экспериментальное обоснование возможности применения в медицине нового биологически активного класса химических веществ – производных бициклических бисмочевин : автореф. дис. на получение науч. степени д-ра фарм. наук : спец. 14.04.02 „Фармацевтическая химия, фармакогнозия, фармацевтические науки“ / И. Е. Зимакова. – Казань, 1978. – 46 с.
3. Старикович Л. С. Дослідження впливу спірокарбону та похідних піролопіримідиніонів на лейкозні клітини / Л. С. Старикович, М. А. Старикович, А. Н. Речицкий [и др.] // *Біологічні студії / Studia biologica*. – 2009. – Т. 3, № 2. – С. 93–98.
4. Старикович Л. С. Исследование влияния спирокарбона на физико-химические и биохимические характеристики эритроцитов крыс в норме и при алкогольной интоксикации / Л. С. Старикович, Е. П. Дудок, Н. А. Сибирная [и др.] // *Медицина хімія*. – 2009. – Т. 11, № 1. – С. 57–62.
5. Мусатов А. Г. Факторы оптимизации формирования продуктивности растений и качества зерна ярового ячменя и овса / А. Г. Мусатов, А. А. Семашкина, Р. Ф. Дашевский // *Хранение и переработка зерна*. – 2007. – № 7. – С. 38–41.
6. 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.
7. 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.
8. Нетреба Е. Е. Синтез и исследование молекулярно-кристаллической структуры 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-диола (спирокарбона – Sk) / Е. Е. Нетреба, А. М. Федоренко, А. А. Павлов // *Науч. вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. – 2011. – № 1(25). – С. 107–115.
9. Sheldrick G. M. Foundations of Crystallography / G. M. Sheldrick // *Acta Crystallographica Section A*. – 2008. – Vol. 64. – P. 112–122.
10. Григорьев А. И. Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений / Александр Иванович Григорьев. – Москва: МГУ, 1977. – 20, 40 с.
11. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений / Казуо Накамото. – Москва: Мир, 1966. – 217, 224 с.
12. Харитонов Ю. Я. Аналитическая химия. Аналитика. Кн. 1. / Юрий Яковлевич Харитонов. – Москва: Высшая школа, 2003. – 557 с.
13. 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. – Vol. 57, № 9. – P. 1781–1791.
14. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / Казуо Накамото. – Москва: Мир, 1991. – 254, 284 с.
15. Баличева Т. Г. Электронные и колебательные спектры неорганических и координационных соединений / Т. Г. Баличева, О. А. Лобанева. – Ленинград: Ленингр. ун-т, 1983. – 70 с.
16. 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. – № 10 (26). – С. 320–326.
17. 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 // Науч. вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія). – 2012. – № 2(28). – С. 40-47.

18. Зефиров Ю.В. Ван-дер-ваальсовы радиусы и их применение в химии / Ю. В. Зефиров, П. М. Зоркий // Успехи химии. – 1989. – Т. 58, № 5. – С. 713–716.

**Нетреба Є.Є. Синтез та дослідження молекулярної та кристалічної структури біядерного комплексу нітрату празеодиму(III) з 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[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), № 1. – С. 323-331.**

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.

**Netreba Y. Synthesis and investigation of molecular and crystal structure of coordination compounds of praseodymium(III) nitrate with 4,4,10,10-tetramethyl-1,3,7,9-tetraazospiro[5.5]undecan-2,8-dion / Y. Netreba // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2013. – Vol. 26 (65), No. 1. – P. 323-331.**

The synthesized binuclear praseodymium(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) it's structure was determined by means of X-Ray diffraction study. Crystals are monoclinic: sp. gr.  $P2_1/n$ ,  $a = 6.5351(3)$ ,  $b = 15.6937(5)$ ,  $c = 21.8019(6)$  Å,  $\beta = 94.744(3)^\circ$ ,  $V = 2228.32(13)$  Å<sup>3</sup>,  $d_{\text{calc.}} = 1,85$  г/см<sup>3</sup>,  $Z = 2$ . Praseodymium ion coordinated by two oxygen atoms of two ligand molecules related transaction symmetry  $[-x, -y + 1, -z + 1]$ , two bidentate nitrate-anions and three water molecules. One of the nitro compound is located in the outer coordination sphere of the metal. The coordination number is 9 praseodymium.

**Keywords:** praseodymium(III), spirocarbon, binuclear complex, XRD.

Поступила в редакцію 18.02.2013 г.