

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 541.49 + 547.495.5 + 546.121 + 546.656 + .665

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ БРОМИДОВ ПРАЗЕОДИМА И ГОЛЬМИЯ С БИУРЕТОМ

Л.Ю. Аликберова, профессор, *Г.А. Антоненко, аспирант,
*Д.В. Альбов, научный сотрудник, Г.А. Федорова, зав. лабораторией,
М.Г. Зайцева, старший научный сотрудник, Е.В. Волчкова, доцент
Московский государственный университет тонких химических технологий имени
М.В. Ломоносова (МИТХТ), Москва, 119571 Россия

*МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, 119991 Россия
e-mail: alikberovalyu@mail.ru

Представлены синтез, результаты ИК-спектроскопии, ДТГ и РСА ранее не описанных комплексных соединений празеодима и гольмия с биуретом $\text{NH}_2\text{CONHCONH}_2$ (BU) состава $\text{PrBr}_3 \cdot 2\text{BU} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (I) и $\text{HoBr}_3 \cdot 2\text{BU} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (II). Показано, что в кристаллах I и II присутствуют комплексные катионы состава $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{BU})_2]^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Ho}$) и некоординированные бромид-ионы. Молекулы биурета координируются бидентатно через атомы кислорода, при этом они переходят из исходной транс- в цис-конфигурацию. Молекулы воды также координированы через атом кислорода (форма полиэдра атомов Ln – двухшапочная тригональная призма). Атомы кислорода обеих молекул BU и атомы кислорода первой и второй молекул воды образуют тригональную призму, атомы кислорода третьей и четвертой молекул воды образуют две шапки координационного полиэдра. Координированные молекулы биурета объединены с бромид-ионами и молекулами воды соседних комплексных катионов водородными связями. Обсуждается степень превращения транс-BU в цис-BU в комплексах данного типа для хлоридов и бромидов лантанидов. При термическом разложении комплексных соединений хлоридов и бромидов лантанидов с биуретом сначала идет отщепление молекул воды, а затем деструкция биурета.

Ключевые слова: комплексные соединения, празеодим, гольмий, биурет, бромид, строение, координационный полиэдр, термическое разложение.

Введение

Биурет $\text{NH}_2\text{CONHCONH}_2$ (BU) – амид аллофановой кислоты, неизвестной в свободном виде, образуется как один из продуктов термического разложения карбамида в интервале температур 150–170°C. Интересная особенность биурета – наличие водородных связей (ВС), объединяющих соседние молекулы, и, как следствие, склонность к образованию соединений включения. Так, в структуре нестехиометрического гидрата $\text{BU} \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ [1], который выделяется при кристаллизации биурета из водных растворов, найдены протяженные полости, и в них располагаются зигзагообразные цепочки из молекул воды. В комплексных соединениях биурет может координироваться атомами комплексообразователя как полидентатный лиганд, поскольку в его молекуле присутствуют две карбонильные группы, а также две амидные и одна имидная. При координации через атомы кислорода биурет нередко переходит из транс-формы в цис-форму, а исходная плоская молекула BU в той или иной степени искажается [2].

Исследования взаимодействия галогенидов редкоземельных элементов (РЗЭ) с биуретом начались более 25 лет назад, когда были синтезированы соединения состава $\text{LnCl}_3 \cdot 3\text{BU} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Ho}$) [3]. По мнению авторов, BU в этих соединениях координируется бидентатно через атомы кислорода, однако присутствие молекул воды вносит в такую интерпретацию данных ИК-спектроскопии некоторую неопределенность.

В ходе изучения фазовых равновесий в системах $\text{PrBr}_3 - \text{BU} - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{ErI}_3 - \text{BU} - \text{H}_2\text{O}$ уста-

новлено образование кристаллических комплексных соединений состава $\text{PrBr}_3 \cdot 3\text{BU}$ [4] и $\text{ErI}_3 \cdot 4\text{BU}$ [5]. Структура полученных соединений не изучалась. На основании исследования, выполненного методом ИК спектроскопии, для производного иодида эрбия было предположено [8], что биурет координируется через атом кислорода и проявляет себя как монодентатный лиганд; координационная формула соединения $[\text{Er}(\text{BU})_4]\text{I}_3$. Однако образование комплексного соединения, в котором атом РЗЭ имеет КЧ, равное 4, представляется маловероятным. Позднее было детально изучено строение биуретовых комплексов хлоридов иттрия, гадолиния и лантана $[\text{Ln}(\text{BU})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{La}$) [6–8] и хлорида скандия $[\text{Sc}(\text{BU})(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. В кристаллической структуре соединений хлоридов иттрия и гадолиния с BU присутствуют комплексные катионы $[\text{Y}(\text{BU})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$ и/или $[\text{Gd}(\text{BU})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$ (КЧ 8, координационный полиэдр – искаженная квадратная антипризма) и некоординированные хлорид-ионы [6, 7]. В то же время кристаллический комплекс хлорида лантана с биуретом содержит однозарядные комплексные катионы $[\text{La}(\text{BU})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]^+$ (КЧ 9, координационный полиэдр неправильной формы); а во внешней сфере, помимо хлорид-иона, присутствуют две молекулы воды и катион оксония [8]. В кристаллах $[\text{Sc}(\text{BU})(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ обнаружены комплексные катионы $[\text{Sc}(\text{BU})(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ (КЧ 7, координационный полиэдр – искаженная пентагональная бипирамида), некоординированные хлорид-ионы и одна внешнесферная молекула воды [9]. Во всех перечисленных соединениях

большую роль играют водородные связи, помогающие реализации трехмерной сетчатой структуры.

В нашей предыдущей работе [10] приведены сведения о строении комплексов состава $\text{LnCl}_3 \cdot 2\text{BU} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Lu}$). Показано, что в комплексных катионах $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{BU})_2]^{3+}$ молекулы биурета координируются бидентатно через атомы кислорода, при этом они переходят из исходной *транс*-конфигурации в *цис*-конфигурацию; КЧ 8, форма координационного полиэдра – двухшапочная тригональная призма. Переход биурета в *цис*-форму при координации обусловлен вращением фрагмента $[-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2]$ вокруг атома азота иминогруппы, в результате чего молекула BU становится неплоской, причем степень компланарности монотонно уменьшается по ряду лантанидов [10].

Исследования структуры биуретовых комплексов бромидов РЗЭ до настоящего времени не проводились. Между тем представлялось целесообразным выявить влияние замены внешне-сферного хлорид-иона более объемным бромид-ионом на геометрическую конфигурацию координированных молекул биурета в соответствующих комплексных катионах.

Цель настоящей работы – синтез и изучение строения комплексных соединений бромидов празеодима и гольмия с биуретом.

Экспериментальная часть

Исходными соединениями служили биурет марки «ч.» (ТУ 6-09-1121-76) и гептагидраты бромидов празеодима и гольмия, полученные взаимодействием соответствующих карбонатов с бромоводородной кислотой марки «ч.д.а.» (ГОСТ 2062-77). Полученные растворы бромидов РЗЭ выпаривали при нагревании до начала

выделения кристаллов, охлаждали, отделяли кристаллы от маточного раствора вакуумным фильтрованием на пористом стеклянном фильтре и выдерживали в эксикаторе над гидроксидом натрия до постоянной массы.

Синтез комплексных соединений **I** и **II** вели при комнатной температуре, смешивая $\text{LnBr}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Ho}$) и биурет в мольном отношении 1 : 2. Для гомогенизации к каждой реакционной смеси добавляли по несколько капель воды до образования прозрачных растворов. После выдерживания на воздухе из растворов выделились гигроскопичные призматические кристаллы светло-зеленого (Pr) и светло-оранжевого (Ho) цвета.

$\text{PrCl}_3 \cdot 2\text{BU} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (I). Найдено/вычислено, масс. %: C – 7.18/8.64; H – 2.36/1.79; N – 12.3/15.12; Pr – 21.4/21.39; молярное отношение PrBr_3 : BU = 1 : 1.97.

$\text{HoCl}_3 \cdot 2\text{BU} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (II). Найдено/вычислено, масс. %: C – 6.45/7.03; H – 3.19/1.47; N – 11.4/12.31; Ho – 24.2/24.16; молярное отношение HoBr_3 : BU = 1 : 1.85.

Для определения содержания лантанида в полученных комплексах использовали трилонометрическое титрование [11]. Определение содержания C, H, N вели на элементном анализаторе CHNS Flash EA1112 фирмы Thermo Finnigan (Италия), ошибка определения 0.2–0.3%. Расхождения теоретического и практически определенного содержания металла и C, N, H можно объяснить гигроскопичностью кристаллов.

ИК-спектры поглощения биурета и комплексов **I** и **II** получали на ИК-Фурье спектрометре EQUINOX 55 (Bruker, Германия) в интервале 400–4000 cm^{-1} (суспензии в вазелиновом масле). Частоты основных полос поглощения комплексов представлены в табл. 1.

Таблица 1. Частоты максимумов основных полос поглощения (cm^{-1}) в ИК-спектрах биурета и комплексных соединений **I** и **II**

Биурет		I	II	Отнесение полос
[3]	Наши данные			
1325	1328	1331	1330	$\delta(\text{NH})$
1500	1502	1481	1489	$\nu(\text{CN}) + \nu(\text{C}-\text{NH}_2)$
1580	1588	1597	1600	$\nu(\text{CO}) + \nu(\text{CN})$
1620	1625	1616 1633	1618 1627	$\delta(\text{NH}_2)$
1680	1685	1680	1683	$\nu(\text{CO}) + \delta(\text{NH}_2)$
1725	1725	1698	1698	
3260	3253	3187	3198	$\nu(\text{OH}) + \nu(\text{NH}_2) + \nu(\text{NH})$
3290	3414	3267	3274	
3410		3368	3353	

Экспериментальные интенсивности дифракционных отражений для комплексов **I** и **II** получали при температуре 293(2) К на дифрактометре CAD-4 (AgK_{α} -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование). Параметры элементарной ячейки определяли и уточняли по 25 рефлексам в интервалах углов θ 12–14° (**I**) и 12–13° (**II**). Поправку на поглощение вводили методом ψ -сканирования отдельных рефлексов. Первичную обработку массива экспериментальных данных проводили по комплексу программ WinGX [12, 13]. Все последующие расчеты выполняли в рамках комплекса программ SHELX-97 [14]. Кристаллическую структуру полученных соединений определяли прямыми методами с последующим уточнением позиционных и тепловых

параметров в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода вводили в вычисленные позиции и уточняли в изотропном приближении методом «наездника». Строение комплексов **I** и **II** показано на рис. 1–6, полученных с использованием программы MERCURY CSD 1.5 [15]. Координаты атомов и другие параметры кристаллической структуры соединений **I** и **II** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№925695 и 925696, соответственно); http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request@ccdc.cam.ac.uk. Основные параметры эксперимента и кристаллографические характеристики комплексных соединений бромидов празеодима и гольмия с биуретом приведены в табл. 2.

Таблица 2. Кристаллографические характеристики, детали эксперимента и уточнения структуры соединений **I** и **II**

Параметр	Значение	
	I	II
Эмпирическая формула	$Br_3C_4H_{18}N_6O_8Pr$	$Br_3C_4H_{18}HoN_6O_8$
Мол. масса	658.88	682.90
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пр. гр.	$C2/c$	$C2/c$
a , Å	7.806(3)	7.664(3)
b , Å	13.191(4)	13.682(5)
c , Å	18.480(7)	17.579(7)
α , град.	90.00	90.00
β , град.	103.09(4)	98.70(4)
γ , град.	90.00	90.00
V , Å ³	1853.4(11)	1822.1(11)
T , К	293(2)	293(2)
Z	4	4
$\rho_{\text{выч.}}$, г/см ³	2.361	2.489
Излучение	AgK_{α}	AgK_{α}
$\mu(K_{\alpha})$, мм ⁻¹	4.879	5.863
Область углов θ , град.	1.8-24	1.9-22
Интервал индексов	$-11 \leq h \leq 10$	$-10 \leq h \leq 10$
	$0 \leq k \leq 19$	$0 \leq k \leq 18$
	$0 \leq l \leq 26$	$0 \leq l \leq 23$
Размеры кристалла, мм	0.3 x 0.3 x 0.3	0.3 x 0.3 x 0.3
Всего отражений	2956	2273
Независимых отражений	2444	1966
Число уточняемых параметров	137	137
$GOOF$	1.056	1.087
R -фактор, %	2.85	2.78
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$, э/Å ³	1.021/-1.038	0.738/-0.662

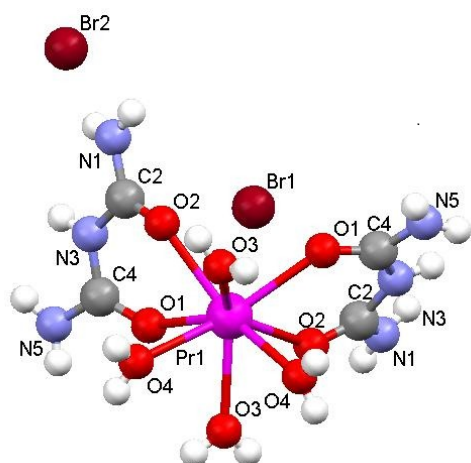


Рис. 1. Структура комплексного соединения $[\text{Pr}(\text{BU})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_3$ (I).

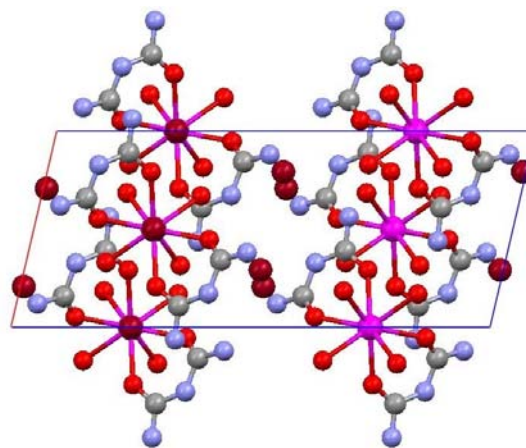


Рис. 2. Элементарная ячейка соединения $[\text{Pr}(\text{BU})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_3$ (I) (проекция вдоль оси *a*, атомы водорода координированных молекул биурета и воды не показаны).

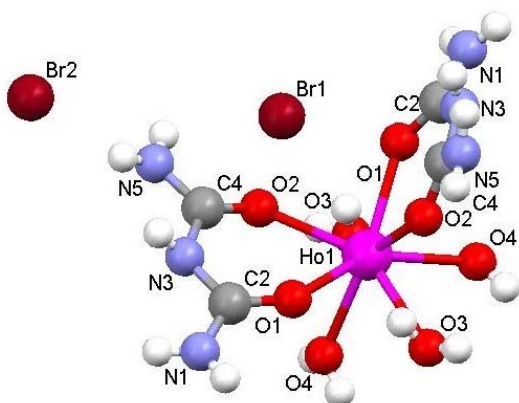


Рис. 3. Структура комплексного соединения $[\text{Ho}(\text{BU})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_3$ (II).

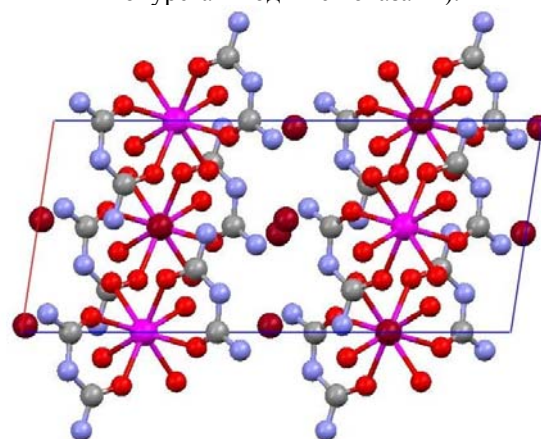


Рис. 4. Элементарная ячейка соединения $[\text{Ho}(\text{BU})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_3$ (II) (проекция вдоль оси *a*, атомы водорода координированных молекул биурета и воды не показаны).

Термическое разложение синтезированных комплексных соединений (на примере соединения II, а также производных хлорида лантана и празеодима) исследовали методом дериватографии на дериватографе Q-1500 D со скоростью нагрева 5 град./мин при одновременной записи кривых нагревания (Т и ДТА) и убыли массы (TG) в кварцевых тиглях, на воздухе.

Навески образцов составляли 40÷100 мг (погрешность взвешивания ± 0.4 мг). Температуру измеряли термопарой платина–платинородий (ПП-1) с погрешностью ±5°C в интервале температур от 20 до 1000°C. Результаты исследования соединений методом ДТГ представлены в табл. 3.

Таблица 3. Последовательные стадии термического разложения $\text{LaCl}_3 \cdot 2\text{BU} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{PrCl}_3 \cdot 2\text{BU} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{HoBr}_3 \cdot 2\text{BU} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (II)

Соединение	Интервал температур, °C	TG: Δ <i>m</i> , % (эксп.)	TG: Δ <i>m</i> , % (теор.)	Предполагаемый процесс
$\text{LaCl}_3 \cdot 2\text{BU} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	80–127	12.45	13.76	Отщепление 4 H ₂ O (полнота протекания процесса 90%)
$\text{PrCl}_3 \cdot 2\text{BU} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	96–130	13.50	13.71	Отщепление 4 H ₂ O (полнота протекания процесса 98%)
$\text{HoBr}_3 \cdot 2\text{BU} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (II)	91–98	1.80	2.73	Отщепление 1 H ₂ O
	100–149	8.60	8.20	Отщепление 3 H ₂ O
		Всего: 10.40	Всего: 10.93	Отщепление 4 H ₂ O (полнота протекания процесса 95%)

Результаты и их обсуждение

Характер ИК-спектров и наличие смещений полос поглощения позволяют сделать предварительный вывод о характере координации лиганда в катионной части комплекса. С точки зрения установления характера координации представляют интерес полосы поглощения $1680\text{--}1725\text{ см}^{-1}$, включающие валентные колебания карбонильной группы. Как видно из спектральных данных (табл. 1), смещение указанных полос поглощения происходит в область меньших значений волновых чисел. Отсюда следует вывод о характере координации биурета через атом кислорода карбонильной группы. Такое смещение полосы поглощения может быть обусловлено ослаблением связи CO в результате образования координационной связи лиганда с металлом через атом кислорода.

Расщепление полосы поглощения при 1620 см^{-1} , отвечающей деформационным колебаниям $\delta(\text{NH}_2)$, на мультиплеты, указывает на возможные искажения координированной молекулы биурета. Наличие широких диффузных полос поглощения $\nu(\text{OH}) + \nu(\text{NH}_2) + \nu(\text{NH})$ в области $3200\text{--}3400\text{ см}^{-1}$ свидетельствует о присутствии координированных молекул воды.

РСА комплексов **I** и **II** показал присутствие в кристаллах комплексных катионов состава $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{BU})_2]^{3+}$ (КЧ рано 8) и некоординированных бромид-ионов (рис. 1–4). Координированные молекулы биурета объединены с бромид-ионами и молекулами воды соседних комплексных катионов водородными связями $\text{N}\cdots\text{Br}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$, длина которых составляет $2.53\text{--}2.57\text{ \AA}$.

Известно, что длины связей могут служить важной характеристикой их прочности. По данным РСА, длины связей атом РЗЭ – кислород в случае координации атомом Ln молекул воды (2.485, 2.495 для **I** и 2.360, 2.375 для **II**) заметно больше, чем в случае биурета (2.417, 2.314 для **I** и 2.314, 2.329 для **II**). Это свидетельствует о более прочном связывании в составе комплексного катиона органического лиганда по сравнению с молекулами воды. То же самое наблюдалось и ранее, в случае биуретовых комплексов хлоридов La, Pr, Ho, Er, Lu [10].

Этот вывод подтверждают и данные дериватографии (табл. 3): термическая дегидратация (одностадийная в случае $\text{LnCl}_3 \cdot 2\text{BU} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ или двухстадийная – в случае $\text{LnBr}_3 \cdot 2\text{BU} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), происходит при более низкой температуре, чем отщепление BU.

Молекулы биурета в составе комплексных катионов выступают как бидентатные лиганды, координированные через атомы кислорода. Пере-

ход биурета в *цис*-форму при координации атомом Ln обусловлен вращением фрагмента $[-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2]$ вокруг атома азота иминогруппы. В результате молекула BU становится неплоской: углы между плоскостями C4-O4-N3 и N3-C2-O2 в координированных молекулах биурета равны 23.97° (**I**) и 20.15° (**II**). Это несколько меньшие значения, чем для соответствующих биуретовых комплексов хлоридов празеодима (25.36°) и гольмия (21.75°) [10], что указывает на уменьшение стерических затруднений в структурах комплексов бромидов. Вероятно, именно поэтому преобразование биурета в частицу с *цис*-конфигурацией в случае бромидов облегчается.

Известно, что при КЧ, равному 8, возможно несколько вариантов координационного полиэдра, среди которых наиболее устойчивы квадратная антипризма и тригональный додекаэдр, реже встречаются двухшапочная тригональная призма и куб [16]. Для точного определения формы координационного полиэдра комплексного катиона использовали критерий, разработанный авторами [17]. В соответствии с этим критерием следует определить значения двугранных углов δ между парами граней, пересекающимися по ребрам типа *b*, которые связывают друг с другом четыре вершины типа *B*, т.е. вершины, в которых сходится по пять ребер. Для катиона $[\text{Pr}(\text{BU})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$ в комплексе **I** вершинами типа *B* являются атомы O4, O4A, O1 и O1A (рис. 5), а угол $\text{O1}-(\text{O2}-\text{O2A})-\text{O1A} = \delta_1 = 6.46^\circ$, угол $\text{O4}-(\text{O3}-\text{O3A})-\text{O4A} = \delta_2 = 42.41^\circ$, угол $\text{O4}-(\text{O3}-\text{O2A})-\text{O1A} = \delta_3 = 34.90^\circ$, угол $\text{O4A}-(\text{O3A}-\text{O2})-\text{O1} = \delta_4 = 34.90^\circ$. Для **II** значения соответствующих углов равны $12.56, 32.92, 31.96$ и 31.96° , соответственно.

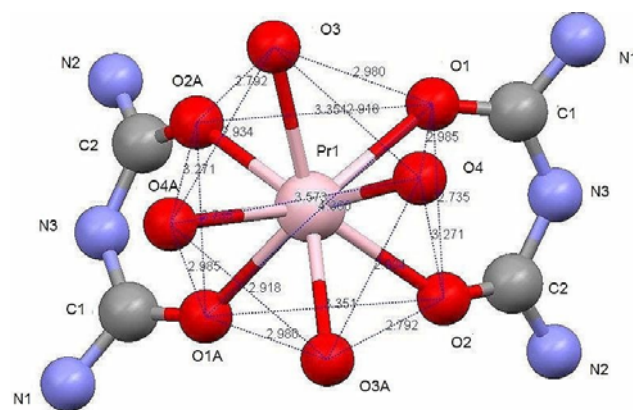


Рис. 5. Определение координационного полиэдра комплексного катиона на примере соединения $[\text{Pr}(\text{BU})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_3$ (атомы водорода координированных молекул биурета и воды не показаны).

Поскольку в двухшапочной тригональной призме значения углов должны быть другими ($\delta_1 = 0, \delta_2 = 21.7^\circ, \delta_3 = \delta_4 = 48.2^\circ$), мы применили

дополнительный критерий степени «неплоскостности» диагональных трапециевидов [17]. Определяли угол φ между двумя плоскостями: 1) проходящими по короткому основанию трапециоида и через середину длинного основания и 2) по длинному основанию трапециоида через середину короткого. Длинными основаниями трапециоида служат ребра O4–O1A и O4A–O1, а короткими – ребра O3–O2A и O3A–O2 (рис. 3). Угол φ между соответствующими плоскостями составил 18.60° (I) и 17.45° (II), в то время как в идеальной двухшапочной тригональной призме $\varphi = 16.1^\circ$, в идеальном додекаэдре – 0, в антипризме – 24.5° [16]. Следовательно, форма координационного полиэдра наиболее близка к двухшапочной тригональной призме.

Координированные молекулы биурета в кристаллах I и II расположены параллельными слоями и объединены между собой водородными связями N–H...O (рис. 2, 4). Длина каждой такой ВС составляет 2.186 \AA (I) и 2.091 \AA (II). Кроме того, соседние комплексные катионы объединены между собой водородными связями координированных молекул воды через бромид-ионы, длина которых O–H...Br...H–O составляет 2.528 и 2.595 \AA (I), 2.557 и 2.635 \AA (II).

Упаковки комплексов I и II однотипны. Они включают в себя волнообразные поверхности, образованные координированными молекулами биурета и некоординированными бромид-ионами одного типа. В полостях между этими поверхностями располагаются молекулы воды, координированные соседними комплексными катионами, и бромид-ионы второго типа (рис. 6).

Система водородных связей N–H...O, N–H...Br и O–H...Br стабилизирует упаковку и приводит к трехмерной сетчатой структуре соединений. В этом отношении упаковки комплексов бромидов празеодима и гольмия с биуретом сходны с упаковками аналогичных комплексов хлоридов РЗЭ [10].

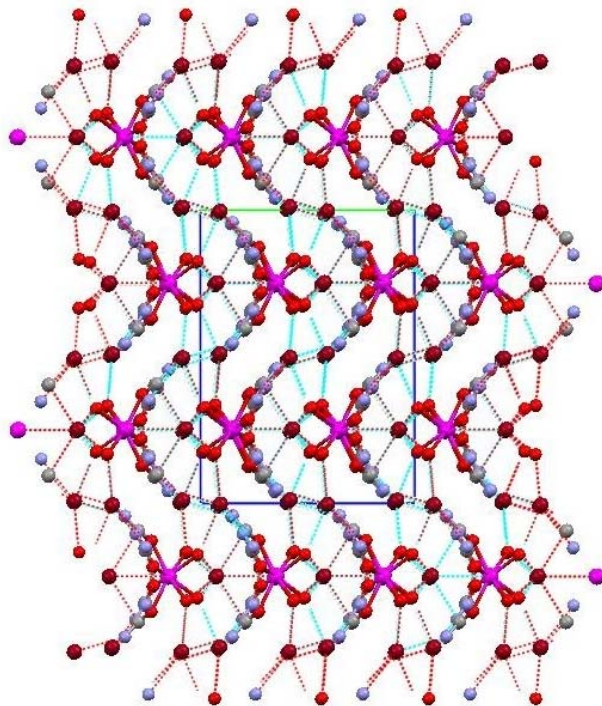


Рис. 6. Упаковка комплексного соединения $[\text{Pr}(\text{BU})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_3$ (I).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Hughes E.W., Yakel H.L. The crystal structure of biuret hydrate // *Acta Cryst.* 1961. V. 14. P. 345–352.
2. Nardelli M., Chierici I. Biuret complexes of bivalent metal chlorides // *J. Chem. Soc.* 1960. P. 1952–1954.
3. Seminara A., Musumeci A., Condorelli G. Nuovi composti di coordinazione dei lantanidi // *Ann. Chim. (Rome)* 1969. V. 59. № 11. P. 9784–9785.
4. Юнусова З.Ю., Давранов М.Д., Балбаев М.К., Сулайманкулов К.С. Изучение взаимодействия биурета с сульфатом празеодима и бромидом самария в водных растворах // *Изв. АН Киргиз. ССР.* 1985. № 1. С. 39–41.
5. Рукк Н.С., Зайцева М.Г., Аликберова Л.Ю., Степин Б.Д. Взаимодействие иодида эрбия с биуретом в водной среде при 25°C // *Журн. неорган. химии.* 1989. Т. 34. № 10. С. 2610–2612.
6. Harrison W.T.A. Tetraaquabis(biuret- $k^2\text{O},\text{O}'$)-yttrium(III) trichloride // *Acta Cryst.* 2008. E64. m619–704.
7. Harrison W.T.A. Tetraaquabis(biuret- $k^2\text{O},\text{O}'$)-gadolinium(III) trichloride // *Acta Cryst.* 2008. E64. m620.
8. Harrison W.T.A. Hydroxonium triaquabis(biuret- $k^2\text{O},\text{O}'$)-dichlorolanthanum(III) dichloride // *Acta Cryst.* 2008. E64. m681.
9. Harrison W.T.A. Two scandium-biuret complexes: $[\text{Sc}(\text{BU})(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Sc}(\text{BU})_4](\text{NO}_3)_3$ // *Acta Cryst.* 2008. C64. m205–208.

10. Антоненко Т.А., Аликберова Л.Ю., Альбов Д.В., Кравченко В.В., Федорова Г.А., Рукк Н.С. О продуктах взаимодействия хлоридов лантанидов с биуретом // Коорд. химия. 2013. Т. 39. № 3. С. 187–192.
11. Patrovsky V. Komplexometrische titrationen (chelatometrie). XLIV. Yttriumbestimmung im gemische von yttriumerden // Coll. Czech. Chem. Comm. 1959. V. 24. P. 3305–3308.
12. Enraf-Nonius CAD-4 Software. Version 5. 0. Delft (The Netherlands): Enraf-Nonius. 1989.
13. Farrugia L.J. WinGX Suite for single crystal small molecule crystallography // J. Appl. Cryst. 1999. V. 32. P. 837–838.
14. Sheldrick G.M. SHELXS 97 and SHELXL 97. Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen. 1997.
15. Macrae C.F., Edgington P.R., McCabe P., Pidcock E., Shields G.P., Taylor R., Towler M., van de Streek J. Mercury: Visualization and analysis of crystal structures // J. Appl. Cryst. 2006. V. 39. P. 453–457.
16. Киперт Д. Неорганическая стереохимия: пер. с англ. – М.: Мир, 1983. 280 с.
17. Порай-Кошиц М.А., Асланов Л.А. Некоторые аспекты стереохимии восьмикоординатных комплексов // Журн. структ. химии. 1972. Т. 13. № 2. С. 266–276.

BIURET COMPLEXES OF PRASEODYMIUM AND HOLMIUM BROMIDES

L.Yu. Alikberova[@], *T.A. Antonenko, *D.V. Albov,
G.A. Fedorova, M.G. Zaitseva, E.V. Volchkova

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

**M.V. Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department, Moscow, 119991 Russia*

@ Corresponding author e-mail: alikberovalyu@mail.ru

We present the synthesis of new complexes of praseodymium and holmium bromides and biuret ($\text{NH}_2\text{CONHCONH}_2 - \text{BU}$), $\text{PrBr}_3 \cdot 2\text{BU} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (I) and $\text{HoBr}_3 \cdot 2\text{BU} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (II) and the results of IR spectroscopy and X-ray diffraction analysis. In the crystals of I and II we find complex cations $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{BU})_2]^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Ho}$) and uncoordinated bromide ions existing in the external sphere. Biuret molecules serve as bidentate ligands (through the oxygen atoms) and are transformed from the original *cis*- to *trans*-configuration. Four molecules of water are coordinated in the internal sphere through the oxygen atoms too. The coordination polyhedron is a two-capped trigonal prism. The oxygen atoms of two BU molecules and the first and second oxygens of the water ligands form a trigonal prism. The third and fourth oxygens of the water ligand form two caps of the coordination polyhedron. The coordinated BU molecules are joined with the bromide ions and water molecules of the neighbour complex cations by hydrogen bonds. We discuss the conversion of *trans*-BU to *cis*-BU in the complexes of this type for the lanthanide chlorides and bromides.

Key words: complexes, structure, biuret, praseodymium, holmium, bromide, coordination polyhedra, thermal decomposition.