

**УДК 544.175 + 546.66**

## **МОЛЕКУЛЯРНОЕ СТРОЕНИЕ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА БИЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСА ЛАНТАНА С 5-ГИДРОКСИ-3-МЕТИЛ-1- ФЕНИЛ-4-ФОРМИЛ-ПИРАЗОЛОМ**

*Шульгин В.Ф.<sup>1</sup>, Абхаирова С.В.<sup>2</sup>, Конник О.В.<sup>3</sup>, Кискин М.А.<sup>4</sup>, Еременко И.Л.<sup>4</sup>*

<sup>1</sup>*Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, Украина,  
e-mail: vshul@crimea.edu*

<sup>2</sup>*РВУЗ Крымский инженерно-педагогический университет, Симферополь, Украина,*

<sup>3</sup>*Севастопольский научно-производственный центр стандартизации, метрологии и  
сертификации, Севастополь, Украина,*

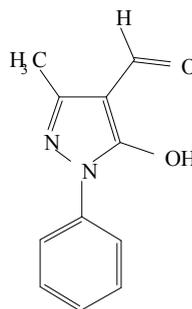
<sup>4</sup>*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*

Описаны синтез и результаты исследования кристаллической структуры комплекса лантана с 5-гидрокси-3-метил-1-фенил-4-формилпиразолом (HL) состава  $[La_2(\mu-L)_3(L)_3(H_2O)_3] \cdot 2CH_3OH$ .

**Ключевые слова:** лантан, фенилпиразол, рентгеноструктурный анализ, кристаллическая структура

### **ВВЕДЕНИЕ**

Координационные соединения лантаноидов постоянно привлекают внимание исследователей, поскольку особенности электронного строения позволяют использовать их в качестве узкополосных люминофоров разнообразного назначения [1, 2]. Комплексы данного типа перспективны как материалы для создания оптических светодиодов и как реактивы для ранней диагностики онкологических заболеваний. При их синтезе важной задачей является подбор т.н. "фотоантен" - лигандов, обеспечивающих оптимальные условия для поглощения энергии возбуждения и ее переноса на центральный атом. В качестве фотоантен исследовано большое число органических лигандов, из которых одними из наиболее эффективными оказались производные пиразола [2]. В то же время структурная химия комплексов лантаноидов с лигандами данного типа мало изучена. Целью настоящей работы является изучение особенностей молекулярного строения и кристаллической структуры комплекса лантана с 5-гидрокси-3-метил-1-фенил-4-формилпиразолом (HL).



## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Синтез исследуемого координационного соединения осуществлен по следующей методике. К суспензии 0.12 г (0.003 моля) мелкоизмельченного гидроксида натрия в 25 мл 96%-ного этанола добавили 0.606 г (0.003 моля) 5-гидрокси-3-метил-1-фенил-4-формилпиразола, полученного по литературной методике [3]. Полученную смесь перемешивали на магнитной мешалке до полного растворения вещества (20-30 минут). К полученному раствору добавили 0.372 г (0.001 моля) гептагидрата хлорида лантана, перемешивали еще полчаса и оставили для кристаллизации. Выпавшие через несколько суток кристаллы отфильтровали и промыли на фильтре небольшим количеством этанола. Получено 0.684 г бесцветного мелкокристаллического вещества. Выход продукта составляет 85 % от теоретически возможного.

Монокристаллы состава  $[\text{La}_2(\mu\text{-L})_3(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$  выращены перекристаллизацией из смеси вода – метанол (примерно 1 к 1 по объему). Рентгеноструктурное исследование проведено на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker Smart Apex II ( $\text{MoK}_\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). Кристаллы триклинные с линейными размерами 0.25x0.25x0.20 мм. Пространственная группа P-1,  $a = 15.050(3)$ ,  $b = 16.884(3)$ ,  $c = 17.006(3) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 116.40(3)$ ,  $\beta = 97.31(3)$ ,  $\gamma = 108.73(3)^\circ$ ,  $V = 3475.0(20) \text{ \AA}^3$ . Для  $\text{C}_{68}\text{H}_{68}\text{La}_2\text{N}_{12}\text{O}_{17}$   $M = 1603.16$ ;  $Z = 2$ ;  $d_{\text{расч.}} = 1.532 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ ;  $\mu = 1.290 \text{ мм}^{-1}$ . Варьирование  $\theta$  от 1.41 до 26.37°, сегмент сферы  $-18 \leq h \leq 18$ ,  $-21 \leq k \leq 21$ ,  $-21 \leq l \leq 21$ . Всего было собрано 31809 отражений, из которых 14190 являются симметрически независимыми (R-фактор усреднения 0.0501). В уточнении использовано 14190 отражений с  $I > 2\sigma(I)$  (904 уточняемых параметра). Окончательные значения факторов расходимости  $R = 0.0412$  и  $R_w = 0.0964$ ; GOOF 0.993. Остаточная электронная плотность из разностного ряда Фурье 0.713 и  $-0.790 \text{ e/\AA}^3$ . Учет поглощения в кристаллах выполнен по методу азимутального сканирования. Структура расшифрована прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в полноматричном анизотропном приближении с использованием комплекса программ SHELXS-97 и SHELXL-97 [4]. Полный набор рентгеноструктурных данных будет задепонирован в Кембриджском банке структурных данных.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным рентгеноструктурного анализа исследуемый комплекс имеет молекулярное биядерное строение (рис. 1). Катионы лантана расположены на расстоянии 4.222(2) Å друг от друга, структурно неэквивалентны и связаны с тремя анионами 5-гидрокси-4-формилпиразола, хелатирующими центральный атом атомами кислорода карбонильной и депротонированной гидроксильной группы. Образующиеся хелатные циклы неплоские, атомы лантана отклоняются от плоскости, образованной хелатофорной группой, на 0.650 – 0.764 Å для атома La(2) и на 0.401 и 0.613 Å для атома La(1). Исключение составляет практически плоский металлоцикл La1O3C16C13C12O4, для которого отклонение атома лантана от плоскости лиганда составляет всего 0.043 Å.

Бинуклеирующие лиганды структурно неэквивалентны. Один лиганд, связанный с атомом La(1), и два лиганда, связанные с атомом La(2), занимают терминальное положение. Остальные пиразолатные лиганды выполняют наряду с хелатирующей бидентатно-мостиковую функцию и связывают центральные атомы альдегидным атомом кислорода. Образующийся биядерный фрагмент La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> характеризуется малыми валентными углами O-La-O (61.15 – 65.55 °), что свидетельствует о значительном напряжении металлоциклов. Валентные углы La-O-La лежат в диапазоне 101.83 – 107.32 ° и несколько искажены по сравнению с ожидаемыми для sp<sup>3</sup>-гибридизированных атомов кислорода.

Атом La(1) дополнительно координирует две, а атом La(2) - одну молекулу воды, что приводит к повышению их координационного числа до девяти. Геометрия образующихся координационных полиэдров (рис. 1) соответствует искаженным одношапочным архимедовым антипризмам, сопряженным общей гранью.

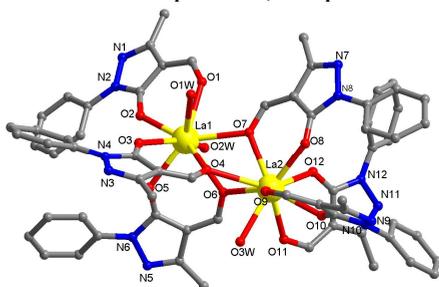


Рис. 1. Общий вид и нумерация атомов для [La<sub>2</sub>(μ-L)<sub>3</sub>(L)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]·2CH<sub>3</sub>OH. Атомы водорода и внешнесферные молекулы метанола не показаны.

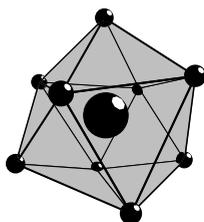


Рис. 2. Координационный полиэдр атома La(1).

Таблица 1.  
Основные длины связей и валентные углы при атоме La(1) для комплекса  $[La_2(\mu-L)_3(L)_3(H_2O)_3] \cdot 2CH_3OH$ .

Связь	$d/\text{Å}$	Угол	$\omega/\text{град}$
La(1)-O(3)	2.436(3)	O(3)-La(1)-O(2)	79.14(11)
La(1)-O(2)	2.495(3)	O(3)-La(1)-O(5)	70.22(12)
La(1)-O(5)	2.495(3)	O(2)-La(1)-O(5)	74.75(12)
La(1)-O(1)	2.532(4)	O(3)-La(1)-O(1)	116.62(12)
La(1)-O(2W)	2.560(3)	O(2)-La(1)-O(1)	70.25(11)
La(1)-O(7)	2.627(3)	O(5)-La(1)-O(1)	141.67(11)
La(1)-O(4)	2.642(4)	O(3)-La(1)-O(2W)	145.28(12)
La(1)-O(6)	2.650(4)	O(2)-La(1)-O(2W)	74.47(12)
La(1)-O(1W)	2.676(3)	O(5)-La(1)-O(2W)	81.24(13)
La(2)-O(10)	2.470(3)	O(1)-La(1)-O(2W)	74.89(13)
La(2)-O(8)	2.508(3)	O(3)-La(1)-O(7)	129.97(11)
La(2)-O(12)	2.514(3)	O(2)-La(1)-O(7)	140.88(10)
La(2)-O(9)	2.514(4)	O(5)-La(1)-O(7)	134.41(11)
La(2)-O(11)	2.516(4)	O(1)-La(1)-O(7)	72.71(11)
La(2)-O(3W)	2.570(4)	O(2W)-La(1)-O(7)	84.25(12)
La(2)-O(7)	2.614(4)	O(3)-La(1)-O(4)	72.61(11)
La(2)-O(6)	2.620(3)	O(2)-La(1)-O(4)	151.41(10)
La(2)-O(4)	2.795(3)	O(5)-La(1)-O(4)	91.31(12)
		O(1)-La(1)-O(4)	127.01(11)
		O(2W)-La(1)-O(4)	128.81(11)
		O(7)-La(1)-O(4)	65.55(10)
		O(3)-La(1)-O(6)	118.83(11)
		O(2)-La(1)-O(6)	131.29(11)
		O(5)-La(1)-O(6)	71.16(11)
		O(1)-La(1)-O(6)	123.23(11)
		O(2W)-La(1)-O(6)	66.90(11)
		O(7)-La(1)-O(6)	63.38(10)
		O(4)-La(1)-O(6)	62.83(11)
		O(3)-La(1)-O(1W)	68.60(11)
		O(2)-La(1)-O(1W)	102.19(12)
		O(5)-La(1)-O(1W)	138.49(11)
		O(1)-La(1)-O(1W)	65.88(11)
		O(2W)-La(1)-O(1W)	138.89(12)
		O(7)-La(1)-O(1W)	73.12(11)
		O(4)-La(1)-O(1W)	71.74(11)
		O(6)-La(1)-O(1W)	126.39(10)

Длины связей и валентные углы в пределах органических лигандов близки к обычным величинам [5]. Кристаллическая структура комплекса характеризуется

развитой системой водородных связей (табл. 2) и короткими межлигандными контактами (расстояния между атомами порядка 3.7-3.8 Å).

**Таблица 2.**  
**Система водородных связей в кристаллической структуре комплекса**  
**[La<sub>2</sub>(μ-L)<sub>3</sub>(L)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]·2CH<sub>3</sub>OH**

Донор	Акцептор	Преобразования симметрии для акцептора	d(D-H) Å	d(H...A) Å	<DHA	d(D...A) Å
O2W	N1	-x+1, -y+2, -z+1	0.853	2.074	177.08	2.926
O2W	O2S	x, y, z	0.862	2.009	147.85	2.777
O3W	O1S	x, y, z	0.857	1.976	163.48	2.808
O3W	N5	-x, -y+1, -z	0.856	2.176	149.96	2.949
O1S	N9	-x, -y, -z	0.820	1.991	166.42	2.794
O2S	N11	-x+1, -y+1, -z	0.820	2.229	124.05	2.772

### ВЫВОД

В результате проведенного исследования объективно установлена молекулярная структура биядерного комплекса лантана с 5-гидрокси-3-метил-4-формил-1-фенилпиразолом (HL) состава [La<sub>2</sub>(μ-L)<sub>3</sub>(L)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]·2CH<sub>3</sub>OH

### Список литературы

1. Каткова М.А. Координационные соединения редкоземельных металлов с органическими лигандами для электролюминесцентных диодов / М.А. Каткова, А.Г. Витухновский, М.Н. Бочкарев // Успехи химии. – 2005. – Т. 74. – № 12. – С. 1194–1214.
2. Кузьмина Н.П. Фото- и электролюминесценция координационных соединений РЗЭ(III) / Н.П. Кузьмина, С.В. Елисеева // Журн. неорганической химии. – 2006 – Т. 51. – № 1. – С. 80–96.
3. Квитко И.Я. О строении продукта гидролиза 1-фенил-3-метил-4-диметиламинометил-5-пиразолон / И.Я. Квитко, Б.А. Порай-Кошиц // ЖОХ. – 1964. – Т.34, № 9. – С. 3005–3012.
4. Sheldrick G. M. SHELX97. Program for the Solution of Crystal Structures / G.M. Sheldrick. – Göttingen University, Göttingen (Germany), 1997.
5. Tables of lengths determined by X-ray and neutron diffraction. Part 1. Bond lengths in organic compounds / F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson [et al] // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 – 1987. – Pt. 2. – № 12. – P. 1–19.

**Шульгін В.Ф.** Молекулярна будова і кристалічна структура биядерного комплексу лантану з 5-гідрокси-3-метил-1-феніл-4-формілпіразолом / В.Ф. Шульгін, С.В. Абхаїрова, О.В. Коннік, М.А. Кіскін, І.Л. Єрьоменко // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2009. – Т. 22 (61). – № 4. – С. 332-337.

Описано синтез і результати дослідження кристалічної структури комплексу лантану з 5-гідрокси-3-метил-1-феніл 4-формілпіразолом (HL), що має склад [La<sub>2</sub>(μ-L)<sub>3</sub>(L)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]·2CH<sub>3</sub>OH.

**Ключові слова:** лантан, фенілпіразол, рентгеноструктурний аналіз, кристалічна структура.

**Shul'gin V.F. Molecular and crystal structure of the binuclear lanthanum complex with 5-hydroxy-3-methyl-1-phenyl-4-formylpirazole / V.F. Shul'gin, S.V. Abkhairova, O.V. Konnic, M.A. Kiskin, I.L. Eremenko // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2009. – V.22 (61). – № 4. – P. 332-337.**

The synthesis and results of molecular and crystal structure investigation of the binuclear lanthanum complex with 5-hydroxy-3-methyl-1-phenyl 4-formylpirazole are described.

**Keywords:** lanthanum, phenylpirazole, X-Ray analysis, crystal structure.

*Поступила в редакцию 18.11.2009 г.*