

УДК 546.650+548.73

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОГО АДДУКТА АКВАНИТРАТОКОМПЛЕКСА ГАДОЛИНИЯ $[\text{Gd}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_7]^{2+}$ С МАКРОЦИКЛИЧЕСКИМ КАВИТАНДОМ КУКУРБИТ[6]УРИЛОМ

© 2007 А.А. Трипольская*, Е.А. Майничева, О.А. Герасько, Д.Ю. Наумов, В.П. Федин

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 24 января 2006 г.

С доработки — 30 марта 2007 г.

В результате медленной диффузии метанола в водный раствор, содержащий нитрат гадолиния, пиридин и кукурбит[6]урил, был получен супрамолекулярный аддукт акванитратокомплекса гадолиния с кукурбит[6]урилом состава $\{\text{[Gd}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_7](\text{C}_5\text{H}_5\text{N})@(\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_{24}\text{O}_{12})\}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. По данным рентгеноструктурного анализа координированные к атому металла молекулы воды связаны водородными связями с поляризованными карбонильными группами макроцикла. Катион мононитратогептааквагадолиния(III) $[\text{Gd}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_7]^{2+}$ структурно охарактеризован впервые. Сингония триклинная, пространственная группа $P\bar{1}$, $a = 12,3137(4)$, $b = 14,2334(5)$, $c = 19,5629(6)$ Å; $\alpha = 80,850(1)$, $\beta = 86,879(1)$, $\gamma = 68,855(1)^\circ$; $V = 3157,15(18)$ Å³, $Z = 2$. В кристаллической структуре образуются направленные цепочки, построенные на водородных связях, состоящие из чередующихся молекул кукурбит[6]урила и аквакатионов гадолиния.

Ключевые слова: кукурбит[6]урил, гадолиний, аквакомплекс.

Проведенные в последние годы исследования показали, что органический макроциклический кавитанд кукурбит[6]урил ($\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_{24}\text{O}_{12}$, построен из шести соединенных метиленовыми мостиками гликольурильных фрагментов, далее СВ[6]), форма молекулы которого напоминает бочку, способен благодаря наличию двенадцати поляризованных карбонильных групп образовывать комплексы с рядом оксофильных металлов, выступая в качестве полидентатного лиганда, а также образовывать водородные связи с моно- и полиядерными аквакомплексами различных металлов [1—9]. Хорошо известно, что комплексы лантаноидов проявляют интересные спектральные и магнитные свойства. Различные соединения редкоземельных металлов находят широкое применение, например, в качестве люминесцентных меток в биологии и медицине [10]. В водных растворах катионы f -элементов образуют аквакомплексы с различными координационными числами и окружением. Такие комплексы кинетически лабильны, поэтому их выделение из водных растворов в твердую фазу является достаточно трудной задачей. Успешным методом преодоления данных трудностей является использование макроциклических лигандов, таких как краун-эфиры или каликсарены. Известны примеры выделения в твердую фазу с их помощью аквакомплексов различных лантаноидов, а также таких металлов, как иттрий и скандий. Так, например, получены и структурно охарактеризованы следующие соединения с краун-эфирами: $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot (\text{дibenзо-24-краун-8})$ [11], $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot (\text{дibenзо-24-краун-8})$ [12], $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot (18\text{-краун-6})$ [13], $[\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_8]\text{Cl}_3 \cdot (15\text{-краун-5})$ [14], $[\text{Y}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot (15\text{-краун-5})$ [15], $[\text{Sc}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot (18\text{-краун-6})$ [16], $[\text{Sc}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot (\text{бензо-15-краун-5})$ [17], в которых аквакомплекс связан с макроциклом за счет водородных связей между молекулами воды и атомами кислорода лиганда.

* E-mail: ata841@academ.org

Целью наших исследований является изучение возможности использования макроциклического органического кавитанда кукурбит[6]урилла для выделения аквакомплексов лантаноидов(III) из водных растворов в твердую фазу. Проведенные ранее исследования показали, что состав и строение соединений, полученных при взаимодействии в водных растворах солей лантаноидов с СВ[6], сильно зависят от таких условий, как общая концентрация металла, pH среды, температура. В образующихся комплексах молекула кукурбит[6]урилла выступает в качестве би-, трех- или четырехдентатного лиганда, и/или связана с аквалигандами комплекса за счет водородных связей карбонильных групп портала [2—6]. Нами получено также соединение $(\text{H})_2[\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_8]_2(\text{NO}_3)_8(\text{CB}[6]) \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ [9], в котором аквакомплекс иттрия не связан с кукурбит[6]урилом ни за счет прямой координации, ни за счет водородных связей.

В настоящей работе мы сообщаем о получении и кристаллической структуре супрамолекулярного аддукта акванитратокомплекса $[\text{Gd}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_7]^{2+}$ с кукурбит[6]урилом, в котором координированные к атому гадолиния молекулы воды связаны водородными связями с карбонильными группами СВ[6], в полости кавитанда расположена молекула пиридина — $\{[\text{Gd}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_7](\text{C}_5\text{H}_5\text{N})@\text{CB}[6]\}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (1).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный нитрат гадолиния марки "чда", метанол и пиридин марки "хч" использовали без дополнительной очистки. Кукурбит[6]урил синтезирован по методике [18, 19] из глиоксаля, карбамида и параформа в кислой среде с последующей перекристаллизацией из соляной кислоты. ИК спектр регистрировали в таблетке KBr на Фурье-спектрометре "Scimitar FTS 2000" в диапазоне 400—4000 cm^{-1} .

Получение 1. 216 мг нитрата гадолиния ($\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) растворили в 5 мл воды (концентрация по металлу составила 0,1 М), добавили 0,376 мл 1 М водного раствора пиридина (0,75 эквивалентов, считая на металл), при этом наблюдалось легкое помутнение раствора. К смеси добавили 10 мг декагидрата кукурбит[6]урилла ($\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_{24}\text{O}_{12} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) и перемешали при легком нагревании, кукурбит[6]урил при этом практически весь растворился. pH полученного раствора равен 6,2. Раствор отфильтровали. Бесцветные кристаллы в форме скошенных параллелепипедов были получены путем медленной диффузии метанола в раствор в течение 2 суток. Выход составил 12 мг (80 %, считая на формулу $\text{C}_{41}\text{H}_{75}\text{N}_{28}\text{O}_{38}\text{Gd}$). ИК спектр (ν , cm^{-1}): 3370 (с), 3000 (сл), 1737 (с), 1488 (с), 1420 (с), 1385 (с), 1325 (с), 1260 (сл), 1234 (с), 1191 (с), 1145 (ср), 1050 (сл), 965 (с), 820 (ср), 807 (с), 756 (ср), 678 (ср), 457 (сл).

Рентгеноструктурный анализ. Основные кристаллографические характеристики и детали рентгеноструктурного эксперимента приведены в табл. 1. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении (кроме атомов водорода) по комплексу программ SHELXTL [20]. Положения атомов водорода молекул СВ[6] локализованы геометрически и уточнены в приближении жесткого тела. Атомы водорода координированных к металлу молекул воды и молекулы пиридина были локализованы из карты разностной электронной плотности и уточняли в изотропном приближении. Атомы углерода и азота молекулы пиридина уточнялись с разупорядочением азота по двум позициям. Кристаллографические данные и CIF-файл депонированы в Кембриджском банке структурных данных и могут быть получены у авторов (CCDC 639276).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В наших предыдущих работах мы показали, что из слабокислых растворов ($\text{pH} < 6$) нитрата гадолиния можно выделить комплексы, в которых карбонильные атомы кислорода кукурбит[6]урилла координированы к атому гадолиния, при этом каждый портал СВ[6] выступает в качестве бидентатного лиганда. В зависимости от концентрации гадолиния соотношение металл/СВ[6] в комплексах составляет 1:1 или 2:1. Были получены и структурно охарактеризованы следующие комплексы: $\{[\text{Gd}(\text{NO}_3)(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3]\text{CB}[6]\}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ [3], $\{[\text{Gd}(\text{NO}_3) \times (\text{H}_2\text{O})_5]_2\text{CB}[6]\}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$ и $\{[\text{Gd}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_5]_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})@\text{CB}[6]\}(\text{NO}_3)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [6].

Т а б л и ц а 1

Основные кристаллографические характеристики и детали рентгеноструктурного эксперимента

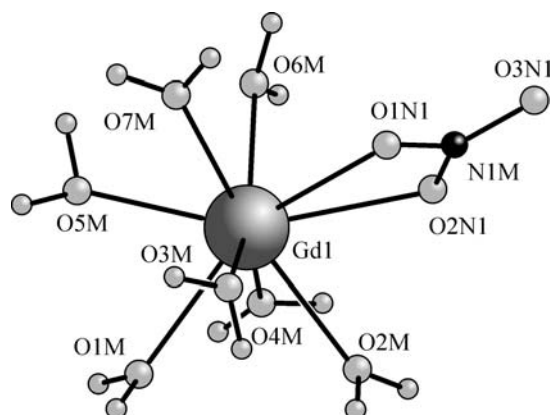
Параметр	Значение	Параметр	Значение
Брутто-формула	C ₄₁ H ₇₅ N ₂₈ O ₃₈ Gd	λ, Å	0,71073 (MoK _α)
Молекулярная масса	1725,54	2θ _{max} , град.	55,0
Сингония	Триклинная	Размер кристалла, мм	0,45×0,42×0,38
Пространственная группа	<i>P</i> $\bar{1}$	μ, мм ⁻¹	1,178
Параметры ячейки	12,3137(4), 14,2334(5),	<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0,6191 / 0,6630
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	19,5629(6)	Измер. / независ. отражений	21153 / 15214
α, β, γ, град.	80,8500(10), 86,8790(10),	<i>R</i> _{int}	0,0168
	68,8550(10)	Отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	13583
<i>V</i> , Å ³	3157,15(18)	Уточняемых параметров	1093
<i>Z</i>	2	Ограничений	0
ρ _{calc} , г·см ⁻³	1,815	<i>R</i> -фактор по <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>): <i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂	0,0354 / 0,0904
<i>T</i> , К	150(2)	Добротность по <i>F</i> ²	1,099
Дифрактометр	Bruker Nonius X8Apex CCD area-detector	Остаточная электронная плотность (min/max, e ⁻ ·Å ⁻³)	1,527 / -0,794

Т а б л и ц а 2

Длины связей *d*, Å в аквакатионе [Gd(NO₃)(H₂O)₇]²⁺

Связь	<i>d</i>	Связь	<i>d</i>	Связь	<i>d</i>
Gd1—O1M	2,401(2)	Gd1—O4M	2,432(2)	Gd1—O7M	2,395(2)
Gd1—O2M	2,391(2)	Gd1—O5M	2,452(2)	Gd1—O1N1	2,468(2)
Gd1—O3M	2,496(2)	Gd1—O6M	2,395(2)	Gd1—O2N1	2,601(2)

Интересное изменение в строении получающихся соединений происходит при увеличении уровня pH до 6-6,5 путем добавления пиридина к раствору нитрата гадолиния. Медленная диффузия метанола в такой раствор привела к получению соединения **1**, в котором атом гадолиния не координирован атомами кислорода кукурбит[6]урилы. В **1** атом гадолиния имеет в своем окружении семь молекул воды и бидентатный нитрат-анион, координационное число атома металла равно 9 (рис. 1). Следует отметить, что акванитратокатион [Gd(NO₃)(H₂O)₇]²⁺ структурно охарактеризован впервые. Длины связей для него приведены в табл. 2. Они находятся в хорошем соответствии с известными для других акванитратокомплексов гадолиния, например, для [Gd(NO₃)₃(H₂O)₃], выделенного в твердую фазу с помощью дибензо-24-краун-8 [12] или 18-краун-6 [13]. Бидентатная координация нитрат-аниона вызывает его незначительное искажение. Валентный угол при атоме азота между координированными к металлу атомами



кислорода O1N1—N1M—O2N1 составляет 116,48° (угол O1N1—N1M—O3N1 составляет 120,94°, O2N1—N1M—O3N1 — 122,56°). Связь между атомом гадолиния и одним из атомов кислорода координированного нитрат-аниона существенно длиннее, чем связь с другими атомами кислорода, как это видно из табл. 2. Аналогичная картина наблюдается и для других полученных нами комплексов гадолиния с кукурбит[6]урилом [3, 6].

Рис. 1. Строение катиона [Gd(NO₃)(H₂O)₇]²⁺ в структуре **1**

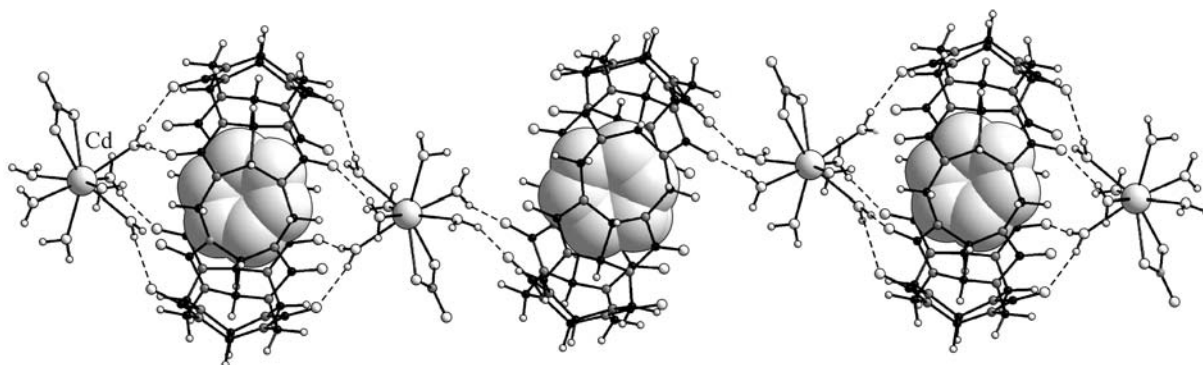


Рис. 2. Образование направленной цепочки из чередующихся молекул СВ[6] и акванитратокомплексов $[\text{Gd}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_7]^{2+}$, связанных между собой посредством водородных связей. Водородные связи показаны пунктиром. Атомы углерода и азота молекул пиридина, включенных в полости СВ[6], показаны шарами больших радиусов

В структуре **1** присутствуют два кристаллографически независимых типа молекул СВ[6] (рис. 2). Каждый катион $[\text{Gd}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_7]^{2+}$ связан водородными связями с одной молекулой СВ[6] одного типа (три аквалиганда образуют пять Н-связей с атомами кислорода портала) и с одной молекулой СВ[6] другого типа (два других аквалиганда образуют две Н-связи). При этом разные порталы одной и той же молекулы СВ[6] "закрыты" одинаковым способом, т.е. с молекулами макроцикла первого типа аквакомплексы гадолиния образуют по пять водородных связей с каждой стороны, а с молекулами макроцикла второго типа — по две с каждой стороны. Таким образом, разные молекулы СВ[6] чередуются в структуре. На рис. 2 показано образование построенных за счет водородных связей цепочек, состоящих из чередующихся молекул кукурбит[6]урила и аквакомплексов $[\text{Gd}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_7]^{2+}$. Расстояние $\text{O}\dots\text{O}$ водородных связей в цепочках варьируется в пределах 2,66—2,76 Å, а расстояние $\text{O}\dots\text{H}$ — 1,82—2,09 Å. Внутренние полости молекул СВ[6] обоих типов заняты гостевыми молекулами пиридина.

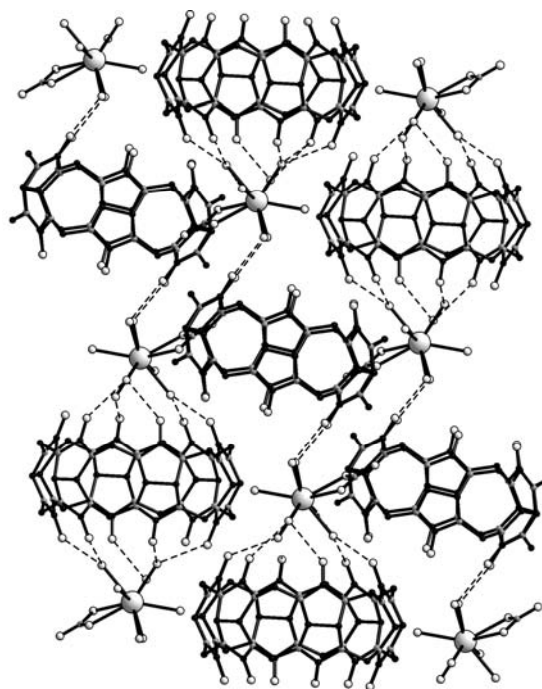
Расположение направленных цепочек в пространстве относительно друг друга показано на рис. 3. Пространство между ними заполнено молекулами кристаллизационной воды и дополнительными нитрат-анионами, которые также образуют сложную сеть водородных связей.

Таким образом, добавление пиридина к реакционной смеси нитрата гадолиния и кукурбит[6]урила до рН 6—6,5 приводит к получению соединения, в котором атом гадолиния связан с молекулой кукурбит[6]урила только за счет водородных связей, в отличие от получающихся при более низких значениях рН комплексов с прямой координацией металла атомами кислорода порталов кукурбит[6]урила.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 04-03-32304).

Рис. 3. Расположение направленных цепочек, построенных за счет водородных связей, относительно друг друга в структуре **1**.

Водородные связи показаны пунктиром. Атомы водорода и молекулы пиридина опущены для ясности



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Freeman W.A. // Acta Crystallogr. – 1984. – **B40**. – P. 382 – 387.
2. Герасько О.А., Самсоненко Д.Г., Федин В.П. // Успехи химии. – 2002. – **71**, № 9. – С. 741 – 760.
3. Samsonenko D.G., Lipkowski J., Gerasko O.A. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2002. – P. 2380 – 2388.
4. Самсоненко Д.Г., Соколов М.Н., Герасько О.А. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. – 2003. – № 10. – С. 2020 – 2027.
5. Самсоненко Д.Г., Герасько О.А., Липковски Я. и др. // Там же. – 2002. – № 10. – С. 1763 – 1765.
6. Трипольская А.А., Майничева Е.А., Митькина Т.В. и др. // Координац. химия. – 2005. – **31**, № 11. – С. 827 – 831.
7. Самсоненко Д.Г., Вировец А.В., Шаронова А.А. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. – 2001. – № 3. – С. 475 – 477.
8. Герасько О.А., Самсоненко Д.Г., Шаронова А.А. и др. // Там же. – 2002. – № 2. – С. 325 – 327.
9. Трипольская А.А., Герасько О.А., Наумов Д.Ю. и др. // Журн. структур. химии. – 2004. – **45**, № 2. – С. 284 – 290.
10. Elhabiri M., Scopelliti R., Bunzli J.-C.G., Piguet C. // J. Amer. Chem. Soc. – 1999. – **121**, N 46. – P. 10747 – 10752.
11. Jones C., Junk P.C., Smith M.K., Thomas R.C. // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2000. – **626**. – S. 2491 – 2496.
12. Lu T., Gan X., Tan M. et al. // Polyhedron. – 1993. – **12**. – P. 1641 – 1645.
13. Backer-Dirks J.D.J., Cooke J.E., Galas A.M.R. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1980. – **186**. – P. 2191 – 2199.
14. Rogers R.D., Kurihara L.K. // Inorg. Chim. Acta. – 1986. – **116**, N 1/2. – P. 171 – 180.
15. Rogers R.D., Royal J.D., Bolton D.M. et al. // J. Crystallogr. Spectrosc. Res. – 1990. – **20**, N 7. – P. 525 – 531.
16. Zhong-Sheng J., Yong-Sheng L., Shu-Gong Z. et al. // Huaxue Xuebao (Acta Chim. Sinica, Chin.). – 1987. – **45**, N 11. – P. 1048 – 1052.
17. Tan M., Gan X., Ning T., Jinpin Z. // Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chin. Uni.). – 1988. – **9**, N 12. – P. 1217 – 1226.
18. Freeman W.A., Mock W.L., Shih N.-Y. // J. Amer. Chem. Soc. – 1981. – **103**. – P. 7367 – 7368.
19. Day A., Arnold A.P., Blanch R.J., Smushall B. // J. Org. Chem. – 2001. – **66**. – P. 8094 – 8100.
20. APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), SADABS (Version 2.11), and SHELXTL (Version 6.12). Bruker Advanced X-ray Solutions, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2004.