

УДК 548.73:546.654:547.83

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $[\text{La}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{BiPy})] \cdot 1,5(\text{BiPy})$ Л. Александреску¹, П. Боурош², О. Опря¹, И. Житару¹¹Департамент неорганической, физической химии и электрохимии, Бухарестский университет политехника, Бухарест, Румыния²Институт прикладной физики АНМ, Кишинев, Р. Молдова

E-mail: bourosh.xray@phys.asm.md

Статья поступила 15 ноября 2012 г.

Установлена молекулярная и кристаллическая структура соединения $[\text{La}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2(2,2'\text{-BiPy})] \cdot 1,5(2,2'\text{-BiPy})$. Координационный полиэдр металла в комплексе La(III) образован 10 донорными атомами O_8N_2 : 6 атомов кислорода принадлежат трем координированным хелатно анионам NO_3^- , 2 атома кислорода — двум молекулам воды и 2 атома азота — координированной бидентатно в нейтральной форме молекуле бипиридина. Основу структуры составляют комплексы металла, связанные между собой в цепочки водородными связями $\text{O}(\text{W})\text{—H}\cdots\text{O}$, в которых акцепторами служат атомы кислорода координированных анионов NO_3^- . Структура каркасная и сформирована дополнительно системой водородных связей $\text{O}(\text{W})\text{—H}\cdots\text{N}$ и $\text{C—H}\cdots\text{N}$, в которых как акцепторы протона задействованы атомы азота некоординированных молекул бипиридина.

Ключевые слова: комплексное соединение La(III), синтез, строение, кристаллическая структура.

Взаимодействие металлов с биологически активными молекулами представляет интерес ввиду получения лекарственных препаратов, невзирая иногда даже на токсичную природу металла или его способ проникновения в организм человека. Такое возможно, так как под влиянием металла в самих биологически активных молекулах могут происходить различные изменения как структурного, так и функционального характера, приводящие к улучшению их свойств [1].

2,2'-Бипиридин (2,2'-BiPy) и его производные часто используют в качестве лигандов ввиду их химической стабильности и хорошей способности к координированию. Свободные электронные пары каждого атома азота 2,2'-BiPy могут участвовать в образовании σ акцепторно-донорной связи с ионом металла, внося свой вклад и в делокализацию электронов в пиридиновом ароматическом цикле. При этом пиридиновые циклы могут быть также вовлечены в образовании связей типа $\pi\cdots\pi$ с другими ароматическими системами.

Известно, что комплексные соединения с 2,2'-BiPy часто используются в различных биологических испытаниях [2, 3], в том числе как модели взаимодействия металлов с биологическими молекулами [4, 5], а также для преобразования солнечной энергии благодаря фотохимическим свойствам последних, в частности, из-за способности участвовать в реакциях с переносом электрона [6]. Лантан в медицине используется для уменьшения уровня фосфатов в крови у пациентов, а также может быть использован как компонент медикаментов для блокировки фосфатов или предотвращения поглощения их в желудке из пищи. В организме человека лантан может влиять также на использование и абсорбцию кальция [7].

Комплексные соединения лантана с 2,2'-BiPy часто исследовались различными методами, в том числе ИК, ЯМР и ТГА [8—10]. Анализ результатов исследования методом РСА включенных в Кембриджский банк структурных данных (КБСД) [11] показывает, что синтезированы и структурно исследованы различные комплексы La(III) с одной или двумя координированными молекулами 2,2'-BiPy, в том числе содержащие координированные анионы NO_3^- [12—17]. При этом соединения, содержащие одну координированную к La(III) молекулу 2,2'-BiPy, встречаются как в виде моно-, так и биядерных комплексов [12—14], а те, которые содержат две подобные молекулы, — как в виде моно- и биядерных мономеров, так и в виде полимеров 1D или 2D. Однако последние два типа — гетерометаллические соединения, в которых комплексы La(III) связаны между собой комплексными анионами $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ или $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ [15—17]. Так как комплекс $[\text{La}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2(2,2'\text{-BiPy})]$ известен лишь в соединении с бензо-15-краун-5 [12], мы попытались получить чистый комплекс La(III). Методом РСА было доказано, что в результате синтеза нами синтезировано соединение $[\text{La}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2(2,2'\text{-BiPy})] \cdot 1,5(2,2'\text{-BiPy})$ и в статье приводится синтез и описание его молекулярной и кристаллической структуры.

Синтез. К раствору 0,433 г (0,001 моля) $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 10 мл диметилформамида прибавляли 0,312 г (0,002 моля) бипиридина в диметилформамиде. Полученный прозрачный раствор оставляли при комнатной температуре до появления бесцветных кристаллов. Кристаллы отфильтровывали и использовали для исследований. Найдено, %: La 18,2, N 14,46. Вычислено для $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{O}_{11}\text{La}$, %: La 18,51, N 14,92.

Рентгеноструктурный анализ соединения проведен с бесцветного кристалла с линейными размерами 0,43×0,42×0,18 мм. Определение параметров элементарной ячейки и сбор дифракционных данных проведен при комнатной температуре на дифрактометре с детектором CCD Bruker SMART APEX (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор) до $2\theta = 50,0^\circ$. Кри-

Т а б л и ц а 1

Межатомные расстояния и валентные углы в координационном полиэдре La(III) структуры

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
La(1)—N(1)	2,671(3)	La(1)—O(4)	2,610(2)	La(1)—O(8)	2,636(2)
La(1)—N(2)	2,715(3)	La(1)—O(5)	2,666(2)	La(1)—O(1W)	2,508(2)
La(1)—O(1)	2,577(2)	La(1)—O(7)	2,636(2)	La(1)—O(2W)	2,519(2)
La(1)—O(2)	2,614(2)				
Угол	$\omega, \text{град.}$	Угол	$\omega, \text{град.}$	Угол	$\omega, \text{град.}$
N(1)—La(1)—N(2)	60,29(8)	N(2)—La(1)—O(1W)	72,97(8)	O(5)—La(1)—O(8)	71,61(8)
N(1)—La(1)—O(1)	128,65(8)	N(2)—La(1)—O(2W)	72,58(8)	O(7)—La(1)—O(8)	48,39(7)
N(1)—La(1)—O(2)	163,12(9)	O(1)—La(1)—O(2)	48,41(8)	O(1W)—La(1)—O(1)	94,37(9)
N(1)—La(1)—O(4)	77,34(7)	O(1)—La(1)—O(4)	124,75(9)	O(1W)—La(1)—O(2)	70,44(8)
N(1)—La(1)—O(5)	120,51(8)	O(1)—La(1)—O(5)	79,91(9)	O(1W)—La(1)—O(4)	135,90(8)
N(1)—La(1)—O(7)	69,27(7)	O(1)—La(1)—O(7)	156,96(8)	O(1W)—La(1)—O(5)	139,42(7)
N(1)—La(1)—O(8)	116,40(8)	O(1)—La(1)—O(8)	114,75(8)	O(1W)—La(1)—O(7)	67,53(8)
N(1)—La(1)—O(1W)	94,51(8)	O(2)—La(1)—O(4)	118,66(8)	O(1W)—La(1)—O(8)	74,78(8)
N(1)—La(1)—O(2W)	73,93(8)	O(2)—La(1)—O(5)	76,31(8)	O(2W)—La(1)—O(1)	70,18(8)
N(2)—La(1)—O(1)	74,52(8)	O(2)—La(1)—O(7)	109,84(7)	O(2W)—La(1)—O(2)	113,85(8)
N(2)—La(1)—O(4)	131,92(8)	O(2)—La(1)—O(8)	68,05(8)	O(2W)—La(1)—O(4)	74,86(8)
N(2)—La(1)—O(2)	106,54(8)	O(4)—La(1)—O(5)	48,28(7)	O(2W)—La(1)—O(5)	70,60(8)
N(2)—La(1)—O(7)	111,19(7)	O(4)—La(1)—O(7)	69,10(7)	O(2W)—La(1)—O(7)	132,77(8)
N(2)—La(1)—O(8)	147,06(8)	O(4)—La(1)—O(8)	70,85(8)	O(2W)—La(1)—O(8)	140,15(8)
N(2)—La(1)—O(5)	140,46(8)	O(5)—La(1)—O(7)	104,18(7)	O(1W)—La(1)—O(2W)	144,92(8)

Т а б л и ц а 2

Геометрические параметры межмолекулярных водородных связей в структуре

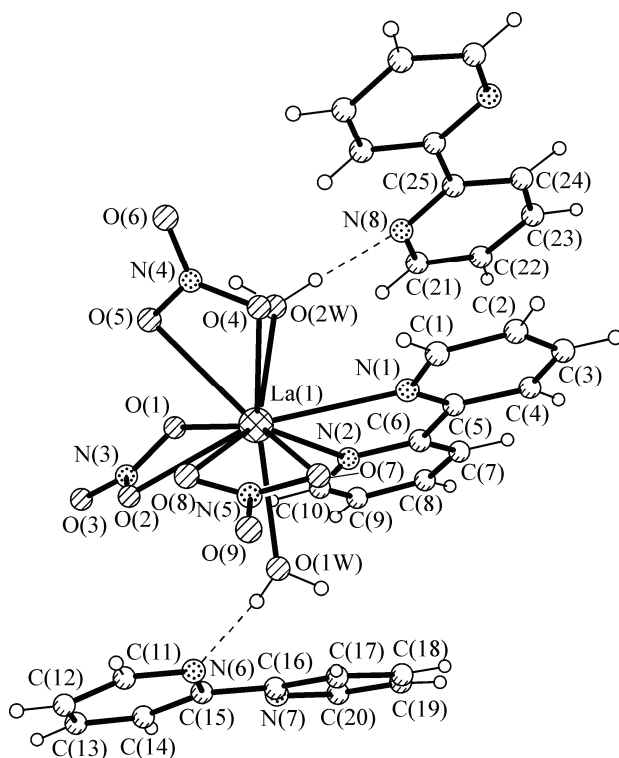
D—H...A	Расстояния, Å			Угол ДНА, град.	Координаты атомов A
	D—H	H...A	D...A		
O(1W)—H(1)···O(7)	0,86	1,97	2,832(3)	174	-x+2, -y+2, -z
O(1W)—H(2)···N(6)	0,89	1,89	2,761(4)	164	x, y, z
O(2W)—H(1)···N(8)	0,88	1,89	2,756(4)	170	x, y, z
O(2W)—H(2)···O(6)	0,86	1,93	2,775(3)	170	-x+2, -y+2, -z+1

сталл триклинный, пр. гр. $P-1$, $a = 10,486(3)$, $b = 12,321(4)$, $c = 13,786(4)$ Å, $\alpha = 63,741(5)$, $\beta = 73,190(5)$, $\gamma = 70,307(5)^\circ$, $V = 1483,1(8)$ Å³, $Z = 2$, $\rho(\text{расч.}) = 1,683$ г/см³, коэффициент поглощения μ равен 1,513 мм⁻¹. В интервале углов θ 1,99—25,00° зарегистрированы 14 415 отражений, из которых 5224 независимые ($R_{\text{int}} = 0,0353$). При пересчете от интенсивностей к структурным факторам учитывались лоренцевский и поляризационный факторы.

Структура соединения решена прямыми методами и уточнена методом наименьших квадратов в анизотропном варианте для неводородных атомов и в изотропном, в модели "жесткого тела", для атомов H. Заключительные R -факторы по отражениям с $I > 2\sigma(I)$ $R1 = 0,0283$, $wR2 = 0,0688$, а по всему массиву отражений $R1 = 0,0305$, $wR2 = 0,0701$. Все расчеты выполнены в рамках комплекса программ SHELX-97 [18]. Межатомные расстояния и валентные углы приведены в табл. 1, геометрические параметры водородных связей — в табл. 2. CIF-файл, содержащий полную информацию по исследованной структуре, был депонирован в CCDC под номером 909025, откуда может быть свободно получен по запросу на следующем интернет-сайте: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлено строение компонентов соединения — комплекса $[\text{La}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2 \times$



×(2,2'-BiPy)] и двух некоординированных молекул бипиридина, которые выступают как сольватные, играя существенную роль в организации кристаллической структуры. Основу структуры составляет комплекс La(III), в котором координационный полиэдр металла образован десятью донорными атомами O₈N₂, из которых 6 атомов кислорода принадлежат трем координированным хелатно анионам NO₃⁻, 2 атома кислорода — двум молекулам воды и 2 атома азота — координированной бидентатно в нейтральной форме молекуле бипиридина.

Межатомные расстояния La(1)—O(1), La(1)—O(2), La(1)—O(4), La(1)—O(5), La(1)—O(7) и La(1)—O(8) равны 2,577(2), 2,614(2), 2,610(2), 2,666(2), 2,636(2) и 2,636(2) Å соответственно, La(1)—O(1W)

Рис. 1. Строение компонентов соединения $[\text{La}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2(2,2'\text{-BiPy})] \cdot 1,5(2,2'\text{-BiPy})$

и La(1)—O(2W) — 2,508(2) и 2,519(2) Å, а La(1)—N(1) и La(1)—N(2) — 2,671(3) и 2,715(3) Å (см. табл. 1).

Строение комплекса подобно этому комплексу в соединении [La(NO₃)₃(H₂O)₂2,2'-BiPy] бензо-15-краун-5 [12], а значения этих межатомных расстояний хорошо согласуются с подобными, в котором La—O(NO₃⁻) равны 2,592, 2,631, 2,617, 2,653, 2,593 и 2,610 Å соответственно, La—O(W) — 2,510 и 2,556 Å, а La—N(BiPy) — 2,657 и 2,713 Å. Анализ координационных соединений La(III), содержащих одну или две координированные молекулы 2,2'-BiPy, из КБСД [11] показывает, что в 19 найденных результатах, в которых донорный набор атомов состоит из N и O, координационное число металла в биядерных мономерах или полимерах в основном 9, в моноядерных мономерах с двумя молекулами BiPy КЧ 10 и от 8 до 11 — в комплексах, которые содержат одну BiPy. В цитируемых выше комплексах La(III) с 2,2'-BiPy описано соединение [La(NO₃)₃(H₂O)₂(CH₃OH)2,2'-BiPy] 15-краун-5 [13], которое отличается координационным числом La(III) 11. По-видимому, координационная емкость этого атома металла позволила присоединиться к нему еще одному атому кислорода координированной молекулы метанола. При этом межатомные расстояния La—O и La—N остаются в этих же интервалах, например, в комплексе, содержащем одну координированную BiPy [13] La—O(NO₃⁻) 2,624—2,812 Å, La—O(W) 2,580 и 2,643 Å, La—O(Me) 2,642 Å и La—N(BiPy) 2,699 и 2,713 Å, а в комплексе с двумя BiPy [15] — чуть отличны (La—O(NO₃⁻) 2,588, 2,606 Å, La—N(BiPy) 2,655 и 2,659 Å). Межатомные расстояния в координированных молекулах BiPy и анионах NO₃⁻ не отличаются от подобных в [12, 13, 15].

Межатомные расстояния в некоординированных молекулах BiPy не отличаются от подобных комплексов, содержащих как координированные, так и некоординированные молекулы BiPy [17, 19]. В нашем комплексе одна из некоординированных молекул BiPy структуры centrosymmetricкая, другая — в общем положении. При этом в последней ароматические пиридиновые кольца чуть развернуты относительно друг друга, диэдральный угол равен 11,7°.

В формировании кристаллической структуры основную роль играют координированные молекулы воды (см. табл. 2), которые образуют водородные связи как O(W)—H···O, так и O(W)—H···N типа.

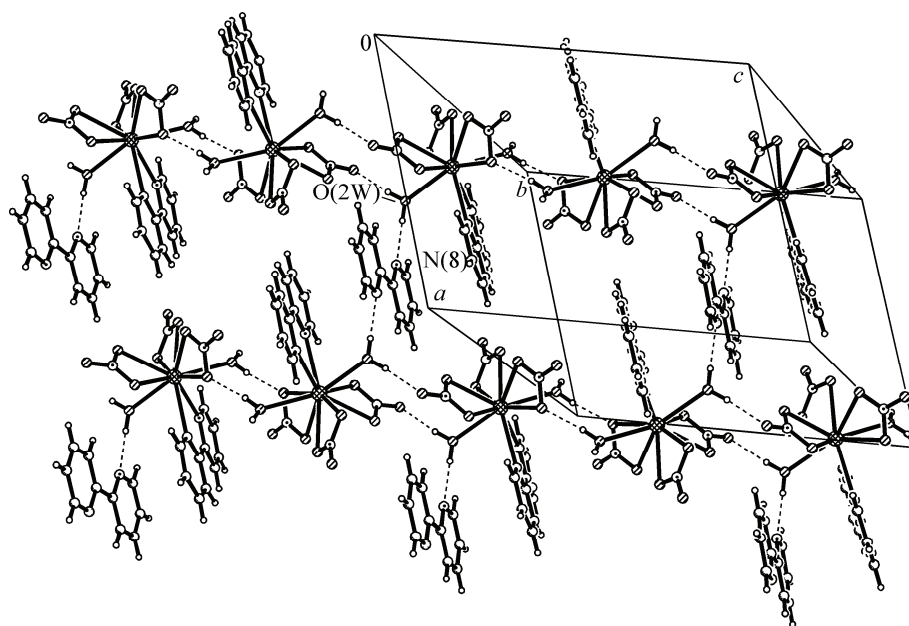


Рис. 2. Формирование слоя в кристалле: объединение цепочек из комплексов через centrosymmetricные молекулы BiPy

При этом посредством водородных связей $O(1W) \cdots O(7)$ ($-x+2, -y+2, -z$) (расстояние донор—акцептор 2,832(3) Å) и $O(2W) \cdots O(6)$ ($-x+2, -y+2, -z+1$) (расстояние донор—акцептор 2,775(3) Å) комплексы La(III) образуют цепочки, направленные вдоль оси z кристалла (рис. 2).

Другие водородные связи, образованные этими же молекулами воды, направлены на атомы азота некоординированных молекул BiPy ($O(1W) \cdots N(6)$ и $O(2W) \cdots N(8)$, расстояния донор—акцептор 2,761(4) и 2,756(4)), объединяя цепочки с этими компонентами кристалла. При этом centrosymmetric молекулы BiPy через водородные связи $O(2W) \cdots N(8)$ объединяют цепочки из комплексов в слои, направленные вдоль оси y (см. рис. 2). Учитывая слабые взаимодействия типа $C \cdots H \cdots N$ между координированными и некоординированными несимметричными молекулами BiPy ($C(2) \cdots N(7)$ ($x-2, y+2, z$): $C(2) \cdots N(7)$ 3,419, $C(2) \cdots H$ 0,930, $H \cdots N(7)$ 2,547 Å, угол CHN 156°), структура соединения каркасная.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pizzol M., Christensen P., Schmidt J., Thomsen M. // J. Cleaner Prod. – 2011. – **19**. – P. 646 – 656.
2. Kishor Ch., Gumpena R., Reddi R., Addlagatta A. // Med. Chem. Commun. – 2012. – **3**. – P. 1406 – 1412.
3. Dhople A.M., Dhople A.A., Ibanez M.A. // Tuber. Lung Dis. – 1995. – **76**, N 2. – P. 136 – 40.
4. Bancu L., Carp O., Stănică N., Jitaru I. // Rev. Roum. Chim. – 2006. – **51**, N 6. – P. 497 – 502.
5. Agwara M.O., Ndifon P.T., Ndosiri N.B. et al. // Bull. Chem. Soc. Ethiop. – 2010. – **24**, N 3. – P. 383 – 389.
6. Hansen L.E., Glowacki E.R., Arnold D.L. et al. // Inorg. Chim. Acta. – 2003. – **348**. – P. 91 – 96.
7. Paiva A.V., de Oliveira M.S., Yunes S.N. et al. // Bull. Environ. Contam. Toxicol. – 2009. – **82**. – P. 423 – 427.
8. Boudalis A.K., Nastopoulos V., Perlepes S.P. et al. // Trans. Metal. Chem. – 2001. – **26**, N 3. – P. 276 – 281.
9. Bower J.F., Cotton S.A., Fawcett J. et al. // Polyhedron. – 2003. – **22**. – P. 347 – 354.
10. Fréchet M. // Canad. J. Chem. – 1993. – **71**, N 3. – P. 377 – 383.
11. Allen F.H. // Acta Crystallogr. – 2002. – **58B**, N 3-1. – P. 380 – 388.
12. Wen-Xiang Zh., Rui-Na Y., Ji-Zhou Zh. et al. // Chin. J. Struct. Chem. – 1990. – **9**. – P. 286 – 290.
13. Ji Zh.P., Rogers R.D. // J. Chem. Crystallogr. – 1994. – **24**. – P. 415 – 419.
14. Лу С., Бельский В.К., Деметьев А.И., Медведев Ю.Н. // Журн. неорган. химии – 2004. – **49**, № 1. – С. 61 – 65. (Li Xsya, Belsky V.K., Dement'ev A.I., Medvedev Yu.N. // Russ. J. Inorg. Chem. – 2004. – **49**, N 1. – P. 57 – 61).
15. Al-Karaghoul A.R., Wood J.S. // Inorg. Chem. – 1972. – **11**, N 10. – P. 2293 – 2299.
16. Figuerola A., Ribas J., Llunell M. et al. // Inorg. Chem. – 2005. – **44**, N 20. – P. 6939 – 6948.
17. Estrader M., Ribas J., Tangoulis V. et al. // Inorg. Chem. – 2006. – **45**, N 20. – P. 8239 – 8250.
18. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. – 2008. – **A64**, N 1. – P. 112 – 122.
19. Coropceanu E., Croitor L., Gdaniec M. et al. // Inorg. Chim. Acta. – 2009. – **362**. – P. 2151 – 2158.