

УДК 546.654+547.7+548.73

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КОМПЛЕКСА La(III) С МАКРОЦИКЛИЧЕСКИМ КАВИТАНДОМ КУКУРБИТ[6]УРИЛОМ**

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

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

Статья поступила 5 декабря 2006 г.

При медленном упаривании на воздухе раствора нитрата лантана(III), содержащего макроциклический кавитанд кукурбит[6]урил, выделен и структурно охарактеризован методом РСА комплекс состава  $[La(H_2O)_6(X@C_{36}H_{36}N_{24}O_{12})(NO_3)](NO_3)_2 \cdot 6,96H_2O$  ( $X = 0,5C_5H_5N + 0,5H_2O$ ), в котором атомы лантана координированы атомами кислорода карбонильных групп порталов молекул кукурбит[6]урила. Соединение кристаллизуется в ромбической сингонии, пр. гр. *Rmn2*, параметры элементарной ячейки (150 К):  $a = 11,997(2)$ ,  $b = 17,093(3)$ ,  $c = 14,133(3)$  Å,  $V = 2899,3(10)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ . Атомы лантана разупорядочены, альтернативные позиции связаны осью второго порядка. Комплекс имеет островную структуру. Внутреннюю полость половины молекул кукурбит[6]урила занимает молекула пиридина, а другой половины — молекула воды.

**Ключевые слова:** лантан, кукурбит[6]урил, аквакомплекс, разупорядоченность, кристаллическая структура, рентгеноструктурный анализ.

Проведенные в последние годы исследования показали, что органический макроциклический кавитанд кукурбит[6]урил ( $C_{36}H_{36}N_{24}O_{12}$ ) способен благодаря наличию 12 поляризованных карбонильных групп образовывать комплексы с рядом оксофильных металлов, выступая в качестве полидентатного лиганда [1—4]. Использование кукурбит[6]урила как полидентатного лиганда оказалось эффективным для выделения из водных растворов кинетически лабильных комплексов лантаноидов(III). Ранее нами были синтезированы и структурно охарактеризованы комплексы с катионами  $La^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  с соотношением металл/кукурбит[6]урил 1:1, 2:2 и 2:3 [5—8], в которых молекула кукурбит[6]урила координируется через атомы кислорода порталов с катионами лантаноидов в качестве двух- или четырехдентатного лиганда. В частности, был синтезирован и структурно охарактеризован комплекс лантана  $[La(H_2O)_6(C_{36}H_{36}N_{24}O_{12})(SO_4)](NO_3) \cdot 12H_2O$  [5], в котором атом лантана связан с двумя атомами кислорода молекулы кукурбит[6]урила.

В настоящей работе мы сообщаем о синтезе и кристаллической структуре нового соединения лантана(III) с кукурбит[6]урилом:  $[La(H_2O)_6(X@C_{36}H_{36}N_{24}O_{12})(NO_3)](NO_3)_2 \cdot 6,96H_2O$  ( $X = 0,5C_5H_5N + 0,5H_2O$ ) (1).

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

**Получение 1.** Исходный гексагидрат нитрата лантана марки "ч." использовали без дополнительной очистки. Декагидрат кукурбит[6]урила синтезировали из глиоксаля, карбамида и параформа в кислой среде с последующей перекристаллизацией из HCl [9].

0,108 г гексагидрата нитрата лантана ( $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ) растворили в 5 мл воды, добавили 0,020 г гексагидрата кукурбит[6]урила ( $C_{36}H_{36}N_{24}O_{12} \cdot 6H_2O$ ) и перемешивали на магнитной ме-

\* E-mail: ata841@ngs.ru

Основные кристаллографические характеристики и детали рентгеноструктурного эксперимента

Параметр	
Брутто-формула	$C_{38,50}H_{65,42}LaN_{27,50}O_{34,46}$
Молекулярная масса	1603,87
Сингония	Ромбическая
Пространственная группа	$Pnn2$
$a, b, c, \text{Å}$	11,997(2), 17,093(3), 14,133(3)
$V, \text{Å}^3$	2899,3(10)
$Z$	2
$\rho_{\text{calc}}, \text{г}\cdot\text{см}^{-3}$	1,837
$T, \text{К}$	150(2)
Дифрактометр	Bruker Nonius X8Apex CCD area-detector
$\lambda, \text{Å}$	0,71073 (MoK $\alpha$ )
$2\theta_{\text{max}}, \text{град.}$	50,0
Размер кристалла, мм	0,43 × 0,40 × 0,38
Измер. / независ. отражений	14335 / 5218
$R_{\text{int}}$	0,0241
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	3870
Уточняемых параметров	539
Ограничений	37
$R_1$ по $I > 2\sigma(I)$	0,0702
$wR_2$ по $I > 2\sigma(I)$	0,1941
Добротность по $F^2$	1,087
Ост. электрон. плотность (min/max, $e\cdot\text{Å}^{-3}$ )	0,846 / -0,706
Номер депозита CCDC	629544

шальке при нагревании до 50 °С до полного растворения кукурбит[6]урилла. К полученному раствору добавили 63 мкл 1М раствора пиридина (0,25 эквивалента, считая на металл). После этого раствор профильтровали и оставили для медленного упаривания на воздухе при комнатной температуре. Бесцветные кристаллы были выделены из раствора спустя 3 суток. Выход составил 0,023 г (70 % в расчете на кукурбит[6]урил).

**Рентгеноструктурный анализ.** Кристаллографические параметры и детали дифракционного эксперимента приведены в табл. 1. Структура **1** расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении (кроме атомов кислорода молекул кристаллизационной воды, атомов углерода и азота включенной молекулы пиридина) по комплексу программ SHELX-97 [10], при этом атомы углерода и азота молекулы пиридина неразличимы. Атомы лантана и окружающие их атомы кислорода молекул координационной воды разупорядочены по двум положениям. Атомы некоординированных нитрат-анионов претерпевают сильное тепловое движение, при этом атомы кислорода могут быть разупорядочены по двум близким позициям. Молекулы сольватной воды также разупорядочены. Атомы водорода молекул кукурбит[6]урилла были уточнены геометрически, остальные атомы водорода не были локализованы. Кристаллографические данные и CIF-файл депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 629544) и могут быть получены у авторов.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Соединение **1** кристаллизуется при добавлении к раствору, содержащему нитрат лантана и кукурбит[6]урил, небольших количеств пиридина, соотношение металл/кукурбит[6]урил в **1** составляет 1:1. Атом лантана разупорядочен по двум эквивалентным позициям на разных пор-

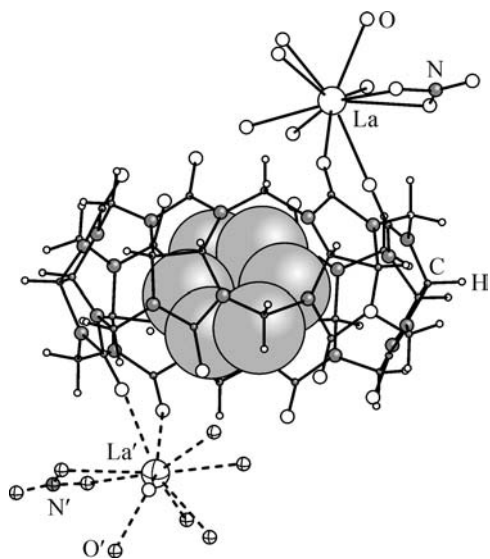


Рис. 1. Две альтернативные позиции катиона лантана La и La' на разных порталах молекулы  $C_{36}H_{36}N_{24}O_{12}$  в структуре **1**.

Разупорядоченная часть показана пунктиром. Включенная внутрь полости кавитанда молекула пиридина показана серыми шарами большего радиуса

полость половины молекул кавитанда, при этом каждая молекула пиридина разупорядочена по двум положениям. В другой половине молекул кукурбит[6]урилы полость занята разупорядоченной гостевой молекулой воды. Длины связей La—O приведены в табл. 2. Они хорошо согласуются с длинами связей для известного комплекса лантана с кукурбит[6]урилом  $[La(H_2O)_6(C_{36}H_{36}N_{24}O_{12})(SO_4)](NO_3) \cdot 12H_2O$  [5], а также для других структурно охарактеризованных нитратоаквакомплексов лантана, например, для комплекса  $[La(H_2O)_4(NO_3)_3] \cdot (4,4'$ -бипиридил) [11].

Координированные к атому лантана молекулы воды дополнительно образуют водородные связи с двумя атомами кислорода портала той молекулы кукурбит[6]урилы, с которой атом лантана непосредственно связан (расстояние O...O составляет 2,44—2,66 Å), и с четырьмя атомами кислорода портала соседней (расстояние O...O составляет 2,40—2,82 Å). Таким образом, в структуре наблюдается образование "направленных цепочек", построенных за счет водородных связей из катионных комплексов  $[La(H_2O)_6(X@C_{36}H_{36}N_{24}O_{12})(NO_3)]^{2+}$  ( $X = 0,5C_5H_5N + 0,5H_2O$ ) вдоль кристаллографической оси *b* так, как это показано на рис. 2.

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

Ранее нами был синтезирован и структурно охарактеризован ряд изоструктурных комплексов кукурбит[6]урилы с катионами  $Sc^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  с общей формулой  $[Ln(H_2O)_4 \times (C_{36}H_{36}N_{24}O_{12})(NO_3)](NO_3)_2 \cdot nH_2O$  ( $n = 5 - 9$ ) [5, 8], строение которых в целом сходно со строением **1**. Соотношение металл/кукурбит[6]урил в этом ряду также составляет 1:1, атом металла связан с двумя атомами кислорода кукурбит[6]урилы, бидентатным нитрат-анионом и молекулами воды. Координационное число металла равно 8, что связано с меньшими размерами катионов данных металлов по сравнению с катионом лантана. В отличие от **1**, позиции атомов металла в данном изоструктурном ряду упорядочены, а мотив укладки катионных комплексов несколько иной, и соединения кристаллизуются в пространственной группе  $Pna2_1$ .

Интересно, что соединение **1** изоструктурно полученным и исследованным ранее В.А. Фриманом [1], а также в нашей лаборатории [12] комплексам кукурбит[6]урилы с  $Mg(II)$ ,

Т а б л и ц а 2

Длины связей La—O *d*, Å в соединении **1**

Связь	<i>d</i>
La—O ( $C_{36}H_{36}N_{24}O_{12}$ )	2,697(9)
	2,745(11)
La—O ( $H_2O$ )	2,517(11)
	2,525(15)
	2,527(22)
	2,532(9)
	2,570(19)
La—O ( $NO_3$ )	2,657(26)
	2,678(18)
	2,742(16)

талах кавитанда и имеет в своем окружении 2 атома кислорода соседних карбонильных групп молекулы кукурбит[6]урилы, бидентатный нитрат-анион и 6 координированных молекул воды (рис. 1). Таким образом, координационное число лантана равно 10. Молекулы пиридина включаются во внутреннюю полость

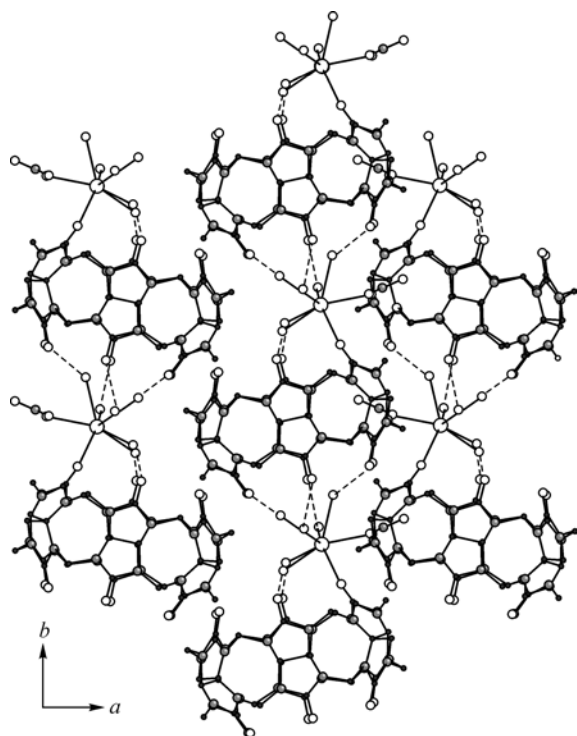


Рис. 2. Упаковка катионных комплексов  $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{X}@\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_{24}\text{O}_{12})(\text{NO}_3)]^{2+}$  ( $\text{X} = 0,5\text{C}_3\text{H}_5\text{N} + 0,5\text{H}_2\text{O}$ ) в структуре **1** вдоль оси *c*.

Образование направленных цепочек. Водородные связи показаны пунктиром. Показано только по одной альтернативной позиции катиона лантана. Атомы водорода, молекулы кристаллизационной воды, молекулы пиридина и некоординированные нитрат-ионы не показаны

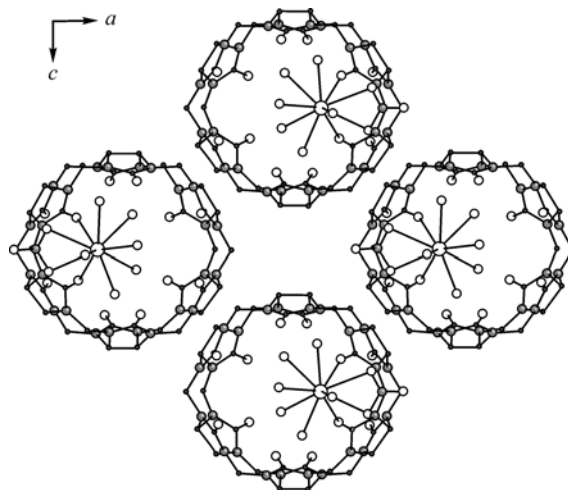


Рис. 3. Упаковка катионных комплексов  $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{X}@\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_{24}\text{O}_{12})(\text{NO}_3)]^{2+}$  ( $\text{X} = 0,5\text{C}_3\text{H}_5\text{N} + 0,5\text{H}_2\text{O}$ ) в структуре **1** вдоль оси *b*.

Показано только по одной альтернативной позиции катиона лантана. Атомы водорода, молекулы кристаллизационной воды, молекулы пиридина и некоординированные нитрат-ионы не показаны

Mn(II), Cd(II), Be(II), Ag(I) и Cr(III). Такая изоструктурность выглядит неожиданной, принимая во внимание то, что типичные координационные числа для всех этих металлов различны (например, для серебра характерны КЧ = 2÷4, для бериллия 4, для лантана 9÷10, для остальных металлов 6). Это говорит о том, что главную структурообразующую роль для этих соединений играет упаковка из больших молекул кукурбит[6]урилла. В пространстве между молекулами кавитанда имеются большие полости, размер которых подходит для различных катионов: от малого катиона  $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})]^+$  до крупного  $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)]^{2+}$ . Позиции атомов металла во всех исследованных структурах разупорядочены по симметрии. Природа разупорядоченности может определяться изометричностью молекул кукурбит[6]урилла. Можно предположить, что различные положения комплекса кукурбит[6]урилла с металлом при повороте вокруг оси, проходящей через центр молекулы кавитанда, эквивалентны по энергии, что и приводит к симметричной разупорядоченности позиций атомов металла.

Работа выполнена при финансовой поддержке целевой программы фундаментальных исследований № 7 ОХНМ РАН "Химия и физикохимия супрамолекулярных систем и атомных кластеров" и интеграционного междисциплинарного проекта СО РАН (№ 41).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Freeman W.A. // Acta Crystallogr. – 1984. – В40. – P. 382 – 387.
2. Heo J., Kim J., Whang D., Kim K. // Inorg. Chim. Acta. – 2000. – 297, N 1/2. – P. 307 – 312.

3. Шаронова А.А., Соколов М.Н., Вировец А.В., Федин В.П. // Координац. химия. – 2001. – **27**, № 1. – С. 12 – 17.
4. Герасько О.А., Самсоненко Д.Г., Федин В.П. // Успехи химии. – 2002. – **71**, № 9. – С. 741 – 760.
5. Samsonenko D.G., Lipkowski J., Gerasko O.A. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2002. – N 9. – P. 2380 – 2388.
6. Самсоненко Д.Г., Соколов М.Н., Герасько О.А и др. // Изв. РАН. Сер. хим. – 2003. – № 10. – С. 2020 – 2027.
7. Самсоненко Д.Г., Герасько О.А., Липковски Я. и др. // Там же. – 2002. – № 10. – С. 1763 – 1765.
8. Трипольская А.А., Майничева Е.А., Митькина Т.В. и др. // Координац. химия. – 2005. – **31**, № 11. – С. 810 – 817.
9. Freeman W.A., Mock W.L., Shih N.-Y. // J. Amer. Chem. Soc. – 1981. – **103**, N 24. – P. 7367 – 7368.
10. Sheldrick G.M. SHELX-97, Release 97-2. – Göttingen University, Germany, 1998.
11. Sharma C.V.K., Rogers R.D. // Chem. Commun. – 1999. – N 1. – P. 83 – 84.
12. Трипольская А.А. Материалы Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам "Ломоносов—2004", Секция "Химия". – 2004. – **2**. – С. 32.