

## СПЕКТРАЛЬНОЕ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИПИРИНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ НЕКОТОРЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЗЭ

Н.С. Рукк, доцент, \*Р.С. Шамсиев, доцент, \*\*В.В. Кравченко, старший научный сотрудник, А.Ю. Скрыбина, аспирант, В.В. Замалютин, студент  
кафедры Неорганической химии им. А.Н. Реформатского

\*кафедра Физической химии им. Я.К. Сыркина

\*\*Центр коллективного пользования

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: roukkn@inbox.ru

Представлены данные по синтезу, ИК-спектроскопическому исследованию, рентгенофазовому анализу (РФА), а также результаты квантово-химических расчетов для антипириновых производных иодидов и перхлоратов РЗЭ состава  $[Ln(AP)_6]I_3$ ,  $[Ln(AP)_6](ClO_4)_3$  ( $Ln = Sc, Y, La-Nd, Sm-Lu$ ; AP – антипирин,  $C_{11}H_{12}N_2O$ ). Для выделенных соединений доказана координация лиганда атомом-комплексобразователем через атом кислорода карбонильной группы антипирина. Показано, что экспериментальные характеристики ИК-спектров поглощения находятся в хорошем соответствии с теоретически рассчитанными (DFT/PBE/L11).

Data on the synthesis, IR-spectra, powder XRD studies as well as the results of quantum-chemical calculations for  $[Ln(AP)_6]I_3$ ,  $[Ln(AP)_6](ClO_4)_3$  ( $Ln = Sc, Y, La-Nd, Sm-Lu$ ; AP – antipyrine,  $C_{11}H_{12}N_2O$ ) are presented. It was demonstrated that coordination of the ligand takes place through an oxygen atom of the antipyrine carbonyl group. The calculated results (DFT/PBE/L11) are in good agreement with the experimental ones.

**Ключевые слова:** редкоземельные элементы, антипирин, иодид, перхлорат, ИК-спектры поглощения, квантово-химические расчеты

**Key words:** rare earth elements, antipyrine, iodide, perchlorate, IR spectra, quantum-chemical calculations.

Редкоземельные элементы и соединения на их основе играют немаловажную роль в различных отраслях промышленности, прежде всего, в материаловедении, катализе, металлургии, оптике, атомной энергетике и медицине. Ежегодно открываются новые области применения соединений на основе РЗЭ. Наиболее интенсивно развивающаяся область применения соединений данного типа – это биоорганическая химия, катализ и медицина. Применение соединений РЗЭ в медицине связано с их антикоагулянтными свойствами, противовоспалительной и противоопухолевой активностью. Особый интерес представляют комплексные соединения с лигандами, проявляющими биологическую активность. Так, одно из самых известных производных пиразолона – антипирин (AP) – усиливает местный анестезирующий эффект некоторых лекарственных препаратов [1]. Кроме того, производные пиразолона обладают хорошей антиокислительной способностью и интенсивно очищают организм от активных форм кислорода (АФК) [2].

Сведения о получении и некоторых свойствах антипириновых производных солей РЗЭ появились достаточно давно [3 – 7]. Однако до сих пор незаслуженно малое внимание уделяется квантово-химическим расчетам, в частности, расчетам спектральных характеристик комплексных соединений и их сопоставлению с экспериментальными данными.

Отсюда цель настоящей работы – синтез и ИК-спектроскопическое исследование анти-

пириновых производных иодидов и перхлоратов лантанидов, сопоставление спектральных характеристик полученных соединений с расчетными данными, а также выявление корреляции между теоретически рассчитанными и экспериментальными значениями соответствующих параметров.

### Экспериментальная часть

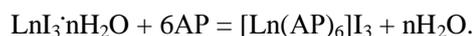
В качестве исходных веществ в данной работе использовали: полигидраты карбонатов состава  $Ln_2(CO_3)_3 \cdot nH_2O$  ( $Ln = La - Pr, Eu - Ho, Tm - Lu$ ), ТУ 6-09-4770-79; оксиды  $Ln_2O_3$  ( $Ln = Nd, Sm, Er$ ), ТУ 6-09-04-126-74 – все квалификации «х.ч.»;  $Sc_2O_3$  (Aldrich, CAS 12060-08-1, for synthesis), антипирин (AP =  $C_{11}H_{12}N_2O$ , квалификация «ч.», ГОСТ 2265-07); иодоводородную кислоту HI (квалификация «ч.», ГОСТ 4200-07); хлорную кислоту  $HClO_4$  (квалификация «ч.д.а.», ТУ 6-09-28-78); гидроксид натрия NaOH (квалификация «ч.д.а.», ГОСТ 2263-79); декаоксид тетрафосфора  $P_4O_{10}$  (квалификация «х.ч.», ГОСТ 5382-91).

Полигидраты иодидов и перхлоратов лантанидов получали из соответствующих карбонатов и/или оксидов и иодоводородной и/или хлорной кислоты, взятой с 10–15%-ным избытком. Реакционную смесь нагревали на электрической плитке до появления на поверхности раствора «пленки» кристаллов. После охлаждения раствора выпадали слабо окрашенные прозрачные гигроскопичные кристаллы соответствующих соединений. Иодиды РЗЭ, как

правило, загрязнены иодом за счет окисления иодоводородной кислоты кислородом воздуха. С течением времени, при хранении в эксикаторе над гидроксидом натрия, избыток иода сублимировал. Выход полигидратов иодидов и перхлоратов лантанидов составил 50–70%. Полученные кристаллогидраты перхлоратов РЗЭ хранили в эксикаторе над декаоксидом тетрафосфора.

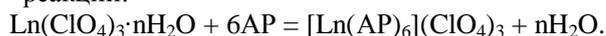
Комплексные соединения РЗЭ с антипирином получали смешиванием водных растворов соответствующих иодидов и/или перхлоратов с водным раствором антипирина (мольное соотношение Ln:AP = 1:6). Выпавшие кристаллы отфильтровывали, промывали небольшим количеством холодной воды и высушивали в вакуум-эксикаторе над гидроксидом натрия до постоянной массы.

Иодиды антипириновых производных РЗЭ получали из наонагидратов иодидов состава  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9]\text{I}_3$  (Ln = La – Ho) и декагидратов состава  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_8]\text{I}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Ln = Er – Lu) по следующей схеме:



Выход продукта – примерно 75–90%.

Перхлораты антипириновых производных РЗЭ получали из полигидратов перхлоратов по реакции:



Выход продукта – порядка 80–90%.

Выделенные антипириновые производные иодидов и перхлоратов РЗЭ охарактеризованы методами химического [3] и рентгенофазового (РФА) анализа.

Рентгенофазовый анализ выполняли на приборе Shimadzu XRD-6000 ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор; съемку проводили в интервале углов  $10^\circ$ – $80^\circ$  с шагом  $0.02^\circ$ ) путем сопоставления экспериментально полученной порошковой дифрактограммы с теоретической для монокристалла соответствующего соединения (рис. 1, 2) [8]. ИК-спектры полученных соединений в виде суспензии в вазелиновом масле или в таблетках KBr записывали на ИК-Фурье-спектрометре EQUINOX 55, «Bruker», Германия.

Результаты химического анализа комплексов РЗЭ с антипирином сведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1. Результаты химического анализа для соединений состава  $[\text{Ln}(\text{AP})_6]\text{I}_3$

Соединение	Mr $[\text{Ln}(\text{AP})_6]\text{I}_3$ , г/моль	$\omega(\text{Ln})$ , масс. %		$\omega(\text{AP})$ , масс. %		$\omega(\text{I})$ , масс. %		Мольное соотношение Ln : AP : I
		Выч.	Найд.	Выч.	Найд.	Выч.	Найд.	
$[\text{Sc}(\text{AP})_6]\text{I}_3$	1555.02	2.89	2.90	72.63	72.15	24.48	24.14	1 : 5.94 : 2.95
$[\text{Y}(\text{AP})_6]\text{I}_3$	1598.97	5.56	5.50	70.63	70.36	23.81	23.56	1 : 6.04 : 3.00
$[\text{La}(\text{AP})_6]\text{I}_3$	1648.97	8.42	8.38	68.49	68.28	23.09	22.22	1 : 6.01 : 2.90
$[\text{Ce}(\text{AP})_6]\text{I}_3$	1650.18	8.49	8.34	68.44	68.29	23.07	22.22	1 : 6.10 : 2.94
$[\text{Pr}(\text{AP})_6]\text{I}_3$	1650.97	8.53	8.49	68.41	68.12	23.06	22.68	1 : 6.01 : 2.97
$[\text{Nd}(\text{AP})_6]\text{I}_3$	1654.30	8.72	8.63	68.27	68.05	23.01	22.74	1 : 6.04 : 2.99
$[\text{Sm}(\text{AP})_6]\text{I}_3$	1660.42	9.06	8.88	68.02	67.26	22.93	22.46	1 : 6.05 : 3.00
$[\text{Eu}(\text{AP})_6]\text{I}_3$	1662.05	9.14	9.14	67.95	67.74	22.91	22.45	1 : 5.98 : 2.94
$[\text{Gd}(\text{AP})_6]\text{I}_3$	1667.31	9.43	9.39	67.73	67.49	22.83	22.60	1 : 6.00 : 2.98
$[\text{Tb}(\text{AP})_6]\text{I}_3$	1668.98	9.52	9.49	67.67	67.24	22.81	22.52	1 : 5.98 : 2.97
$[\text{Dy}(\text{AP})_6]\text{I}_3$	1672.56	9.72	9.72	67.52	67.16	22.76	22.43	1 : 5.97 : 2.95
$[\text{Ho}(\text{AP})_6]\text{I}_3$	1674.99	9.85	9.78	67.42	66.29	22.73	22.47	1 : 5.94 : 2.99
$[\text{Er}(\text{AP})_6]\text{I}_3$	1677.32	9.97	9.90	67.33	67.05	22.70	22.34	1 : 6.02 : 2.97
$[\text{Tm}(\text{AP})_6]\text{I}_3$	1678.99	10.06	9.88	67.26	66.82	22.67	22.53	1 : 6.07 : 3.04
$[\text{Yb}(\text{AP})_6]\text{I}_3$	1683.10	10.28	10.21	67.10	66.89	22.62	22.45	1 : 6.02 : 3.00
$[\text{Lu}(\text{AP})_6]\text{I}_3$	1685.03	10.38	10.30	67.02	66.80	22.59	22.27	1 : 6.03 : 2.98

Таблица 2. Результаты химического анализа для соединений состава  $[\text{Ln}(\text{AP})_6](\text{ClO}_4)_3$

Соединение	Mr $[\text{Ln}(\text{AP})_6](\text{ClO}_4)_3$ , Г/МОЛЬ	$\omega(\text{Ln})$ , масс. %		$\omega(\text{AP})$ , масс. %		Молярное соотношение Ln : AP
		Выч.	Найд.	Выч.	Найд.	
$[\text{Sc}(\text{AP})_6](\text{ClO}_4)_3$	1472.68	3.05	2.89	76.69	75.97	1 : 6.28
$[\text{Y}(\text{AP})_6](\text{ClO}_4)_3$	1516.63	5.86	5.59	74.47	74.51	1 : 6.30
$[\text{La}(\text{AP})_6](\text{ClO}_4)_3$	1566.63	8.87	8.84	72.09	71.92	1 : 6.00
$[\text{Ce}(\text{AP})_6](\text{ClO}_4)_3$	1567.85	8.94	8.53	72.03	71.61	1 : 6.25
$[\text{Pr}(\text{AP})_6](\text{ClO}_4)_3$	1568.63	8.98	8.90	72.00	71.73	1 : 6.03
$[\text{Nd}(\text{AP})_6](\text{ClO}_4)_3$	1571.97	9.18	9.00	71.84	71.65	1 : 6.10
$[\text{Sm}(\text{AP})_6](\text{ClO}_4)_3$	1578.09	9.53	9.65	71.57	71.37	1 : 5.91
$[\text{Eu}(\text{AP})_6](\text{ClO}_4)_3$	1579.69	9.62	9.57	71.49	71.28	1 : 6.01
$[\text{Gd}(\text{AP})_6](\text{ClO}_4)_3$	1584.98	9.92	9.92	71.25	70.99	1 : 5.98
$[\text{Tb}(\text{AP})_6](\text{ClO}_4)_3$	1586.65	10.02	9.68	71.18	70.00	1 : 6.11
$[\text{Dy}(\text{AP})_6](\text{ClO}_4)_3$	1590.23	10.22	10.00	71.02	70.08	1 : 6.05
$[\text{Ho}(\text{AP})_6](\text{ClO}_4)_3$	1592.66	10.36	10.18	70.91	70.42	1 : 6.06
$[\text{Er}(\text{AP})_6](\text{ClO}_4)_3$	1594.99	10.49	10.43	70.81	69.34	1 : 5.91
$[\text{Tm}(\text{AP})_6](\text{ClO}_4)_3$	1596.66	10.58	9.69	70.73	70.42	1 : 6.52
$[\text{Yb}(\text{AP})_6](\text{ClO}_4)_3$	1600.77	10.81	10.71	70.55	70.08	1 : 6.02
$[\text{Lu}(\text{AP})_6](\text{ClO}_4)_3$	1602.69	10.92	10.52	70.47	69.77	1 : 6.16

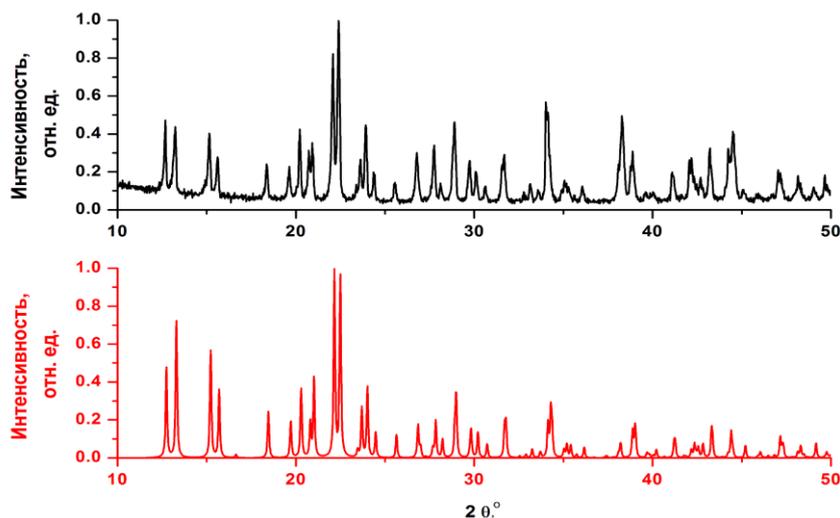


Рис. 1. Экспериментально полученная (вверху) и теоретическая (внизу) порошковые дифрактограммы  $[\text{Sm}(\text{AP})_6]\text{I}_3$ .

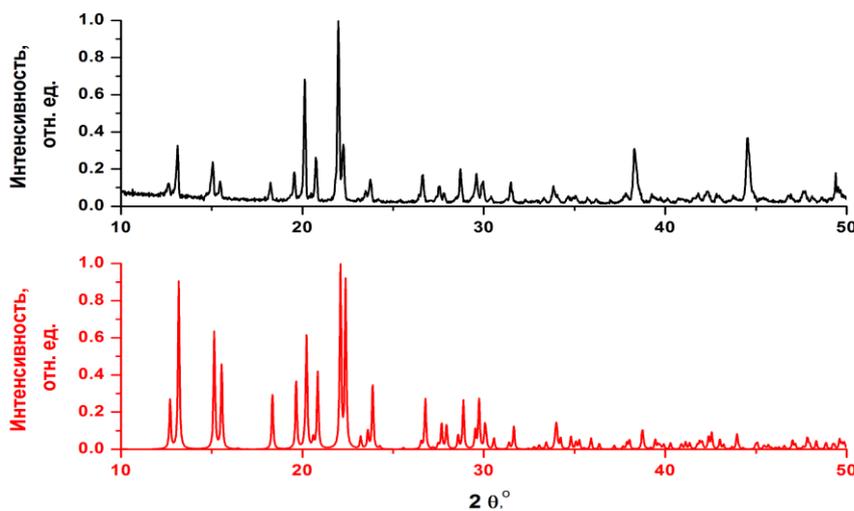


Рис. 2. Экспериментально полученная (вверху) и теоретическая (внизу) порошковые дифрактограммы  $[\text{Sm}(\text{AP})_6](\text{ClO}_4)_3$ .

## Результаты и их обсуждение

Во всех выделенных соединениях, как свидетельствуют ИК-спектры поглощения, координация лиганда осуществляется через атом кислорода карбонильной группы антипирина. На это указывает смещение полосы поглощения,

отвечающей валентным колебаниям  $\nu_{\text{CO}} = 1663 \text{ см}^{-1}$  для чистого антипирина, в длинноволновую область спектра при образовании комплексов. В ИК-спектрах поглощения полученных комплексных соединений отсутствуют полосы поглощения чистого антипирина [6] (табл. 3, 4).

Таблица 3. Экспериментальные частоты максимумов основных полос поглощения ( $\text{см}^{-1}$ ) и их отнесение для  $[\text{Ln}(\text{AP})_6]\text{I}_3$  (экспериментальные значения) и  $[\text{Ln}(\text{AP})_6]^{3+}$  (рассчитанные значения)

Вещество	$\delta(\text{CCC})$	$\delta(\text{CH}_{\text{Ph}})$	$\delta(\text{CH}_3)$	$\nu(\text{Ph})$	$\nu(\text{Pyr})^*$	$\nu(\text{CC})$	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{CO})$
	+ $\delta(\text{LnOC})$	+ $\nu(\text{LnO})$	+ $\nu(\text{C-C})$	+ $\nu(\text{CN})$		+ $\delta(\text{CH}_3)$	+ $\nu(\text{Ph})$	+ $\nu(\text{CC})$
$[\text{La}(\text{AP})_6]\text{I}_3$	618	655	1093	1278	1428	1459, 1495	1572	1609
$[\text{La}(\text{AP})_6]^{3+}$	<b>612</b>	<b>651</b>	<b>1094–1136</b>	<b>1300–1348</b>	<b>1418</b>	<b>1455, 1480</b>	<b>1585, 1589</b>	<b>1613</b>
$[\text{Ce}(\text{AP})_6]\text{I}_3$	617	655	1075	1277	1427	1459, 1488	1574	1604
$[\text{Ce}(\text{AP})_6]^{3+}$	<b>612</b>	<b>652</b>	<b>1093–1135</b>	<b>1300–1347</b>	<b>1419</b>	<b>1456, 1480</b>	<b>1585, 1589</b>	<b>1609</b>
$[\text{Pr}(\text{AP})_6]\text{I}_3$	617	655	1092	1278	1427	1458, 1495	1575	1608
$[\text{Pr}(\text{AP})_6]^{3+}$	<b>612</b>	<b>652</b>	<b>1094–1136</b>	<b>1300–1348</b>	<b>1418</b>	<b>1455, 1480</b>	<b>1584, 1588</b>	<b>1608</b>
$[\text{Nd}(\text{AP})_6]\text{I}_3$	617	657	1091	1278	1427	1455, 1495	1576	1603
$[\text{Nd}(\text{AP})_6]^{3+}$	<b>612</b>	<b>652</b>	<b>1093–1136</b>	<b>1301–1349</b>	<b>1418</b>	<b>1455, 1481</b>	<b>1584, 1589</b>	<b>1607</b>
$[\text{Sm}(\text{AP})_6]\text{I}_3$	617	658	1090	1274	1415	1459, 1494	1581	1605
$[\text{Sm}(\text{AP})_6]^{3+}$	<b>613</b>	<b>650</b>	<b>1094–1136</b>	<b>1301–1348</b>	<b>1418</b>	<b>1456, 1480</b>	<b>1583, 1588</b>	<b>1606</b>
$[\text{Eu}(\text{AP})_6]\text{I}_3$	617	658	1087	1275	1415	1459, 1492	1589	1604
$[\text{Eu}(\text{AP})_6]^{3+}$	<b>612</b>	<b>647</b>	<b>1092–1134</b>	<b>1301–1345</b>	<b>1416</b>	<b>1454, 1480</b>	<b>1584, 1588</b>	<b>1612</b>
$[\text{Gd}(\text{AP})_6]\text{I}_3$	616	659	1092	1276	1426	1457, 1495	1583	1609
$[\text{Gd}(\text{AP})_6]^{3+}$	<b>613</b>	<b>654</b>	<b>1094–1136</b>	<b>1302–1350</b>	<b>1418</b>	<b>1455, 1481</b>	<b>1585, 1589</b>	<b>1613</b>
$[\text{Tb}(\text{AP})_6]\text{I}_3$	617	660	1093	1279	1428	1459, 1496	1585	1609
$[\text{Tb}(\text{AP})_6]^{3+}$	<b>612</b>	<b>654</b>	<b>1094–1137</b>	<b>1302–1351</b>	<b>1419</b>	<b>1455, 1481</b>	<b>1585, 1589</b>	<b>1613</b>
$[\text{Dy}(\text{AP})_6]\text{I}_3$	616	661	1075	1278	1427	1459, 1492	1582	1608
$[\text{Dy}(\text{AP})_6]^{3+}$	<b>613</b>	<b>654</b>	<b>1094–1136</b>	<b>1302–1351</b>	<b>1418</b>	<b>1456, 1481</b>	<b>1585, 1589</b>	<b>1613</b>
$[\text{Ho}(\text{AP})_6]\text{I}_3$	617	661	1089	1275	1416	1459, 1492	1583	1608
$[\text{Ho}(\text{AP})_6]^{3+}$	<b>612</b>	<b>654</b>	<b>1095–1136</b>	<b>1302–1351</b>	<b>1418</b>	<b>1455, 1481</b>	<b>1585, 1589</b>	<b>1611</b>
$[\text{Er}(\text{AP})_6]\text{I}_3$	617	661	1077	1274	1428	1459, 1488	1584	1608
$[\text{Er}(\text{AP})_6]^{3+}$	<b>613</b>	<b>654</b>	<b>1095–1136</b>	<b>1302–1351</b>	<b>1418</b>	<b>1456, 1481</b>	<b>1585, 1589</b>	<b>1612</b>
$[\text{Tm}(\text{AP})_6]\text{I}_3$	617	662	1075	1274	1416	1459, 1494	1583	1605
$[\text{Tm}(\text{AP})_6]^{3+}$	<b>613</b>	<b>652</b>	<b>1094–1136</b>	<b>1302–1350</b>	<b>1418</b>	<b>1455, 1481</b>	<b>1585, 1589</b>	<b>1613</b>
$[\text{Yb}(\text{AP})_6]\text{I}_3$	616	662	1093	1277	1416	1457, 1488	1583	1607
$[\text{Yb}(\text{AP})_6]^{3+}$	<b>612</b>	<b>651</b>	<b>1091–1135</b>	<b>1301–1348</b>	<b>1416</b>	<b>1455, 1480</b>	<b>1585, 1589</b>	<b>1617</b>
$[\text{Lu}(\text{AP})_6]\text{I}_3$	617	653	1093	1276	1428	1461, 1495	1583	1607
$[\text{Lu}(\text{AP})_6]^{3+}$	<b>613</b>	<b>656</b>	<b>1095–1137</b>	<b>1301–1353</b>	<b>1419</b>	<b>1456, 1481</b>	<b>1585, 1590</b>	<b>1617</b>

\* Pyr – пиразолоновый цикл.

Для уточнения отнесения полос поглощения в соответствующих ИК-спектрах выполнены квантово-химические расчеты методом функционала плотности DFT–PBE [9] с помощью программы «Природа» [10]. В связи с наличием тяжелых элементов, для которых влияние релятивистских эффектов на структурные и спектральные характеристики заметное, применяли скаляр-релятивистское приближение с полностью-электронным базисным набором L11 [11]. Комплексы металлов с открытыми оболочками (все Ln, кроме La и Lu) рассчитывали с применением спин-неограниченного метода DFT. Оптимизацию геометрии проводили без ограничений на молекулярную симметрию. Отсутствием мнимых частот в колебательном спектре подтверждали стационарный характер оптимизированных структур.

Из приведенных данных (табл. 3, рис. 3–5) очевидно хорошее соответствие между экспериментальными и расчетными характеристиками. Как и следовало ожидать, межатомные расстояния для молекул в газовой фазе несколько больше по сравнению с длинами связей в кристаллах. Спектральные характеристики, полученные на основе квантово-химических расчетов, близки к экспериментальным значениям волновых чисел для обоих рядов изоструктурных соединений. Кроме того, прослеживается корреляция между теоретически рассчитанными величинами и экспериментальными данными, что говорит о правильном выборе методики расчетов, учитывающей спектроскопические и структурные особенности данного класса соединений.

Таблица 4. Экспериментальные частоты максимумов основных полос поглощения (см<sup>-1</sup>) и их отнесение для [Ln(AP)<sub>6</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (ν<sub>3</sub>(ClO<sub>4</sub>) ≅ 1120 см<sup>-1</sup> [12])

Вещество	δ(CO)	δ(CH <sub>Ph</sub> ) + ν(LnO)	ν(C-C) + δ(CH <sub>3</sub> )	ν(CN)	ν(Pyr)	ν(CC) + δ(CH <sub>3</sub> )	ν(CO) + ν(Ph)	ν(CO) + ν(CC)
[La(AP) <sub>6</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	617	656	1092	1276	1429	1458, 1497	1581	1607
[Ce(AP) <sub>6</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	617	656	1096	1276	1428	1459, 1495	1583	1607
[Pr(AP) <sub>6</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	617	658	1092	1277	1429	1459, 1497	1583	1608
[Nd(AP) <sub>6</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	617	658	1092	1277	1429	1459, 1497	1583	1608
[Sm(AP) <sub>6</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	617	659	1092	1277	1429	1459, 1497	1584	1609
[Eu(AP) <sub>6</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	617	660	1092	1277	1429	1462, 1496	1585	1609
[Gd(AP) <sub>6</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	617	660	1094	1277	1429	1459, 1498	1585	1610
[Tb(AP) <sub>6</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	617	661	1093	1277	1429	1459, 1497	1585	1610
[Dy(AP) <sub>6</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	617	661	1091	1276	1429	1459, 1497	1585	1610
[Ho(AP) <sub>6</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	617	661	1092	1276	1429	1459, 1496	1585	1609
[Er(AP) <sub>6</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	616	661	1092	1274	1429	1459, 1497	1586	1611
[Tm(AP) <sub>6</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	618	663	1093	1274	1429	1459, 1497	1587	1613
[Yb(AP) <sub>6</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	621	693	1091	1244	1430	1457, 1499	1583	1609
[Lu(AP) <sub>6</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	617	664	1093	1275	1429	1460, 1498	1588	1614

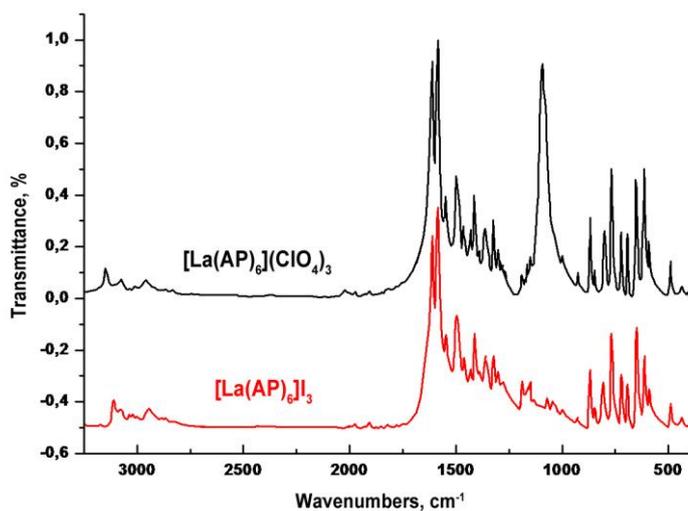


Рис. 3. ИК-спектры поглощения соединений [La(AP)<sub>6</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (вверху) и [La(AP)<sub>6</sub>]I<sub>3</sub> (внизу) в таблетках KBr.

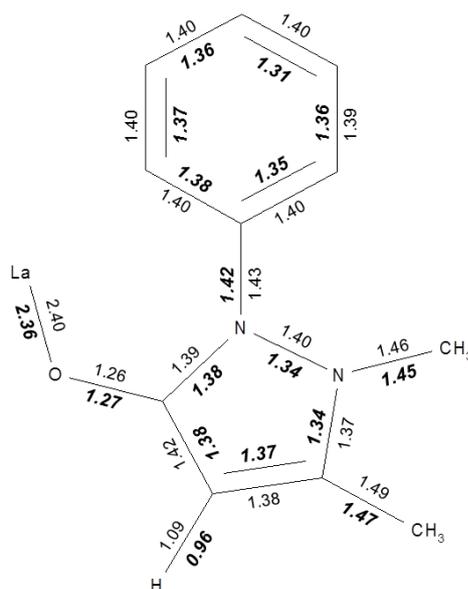


Рис. 4. Фрагмент 1/6 структуры для [La(AP)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>, с указанием длин связей (межатомных расстояний), в Å, для расчетных и экспериментальных (полужирный шрифт) данных.

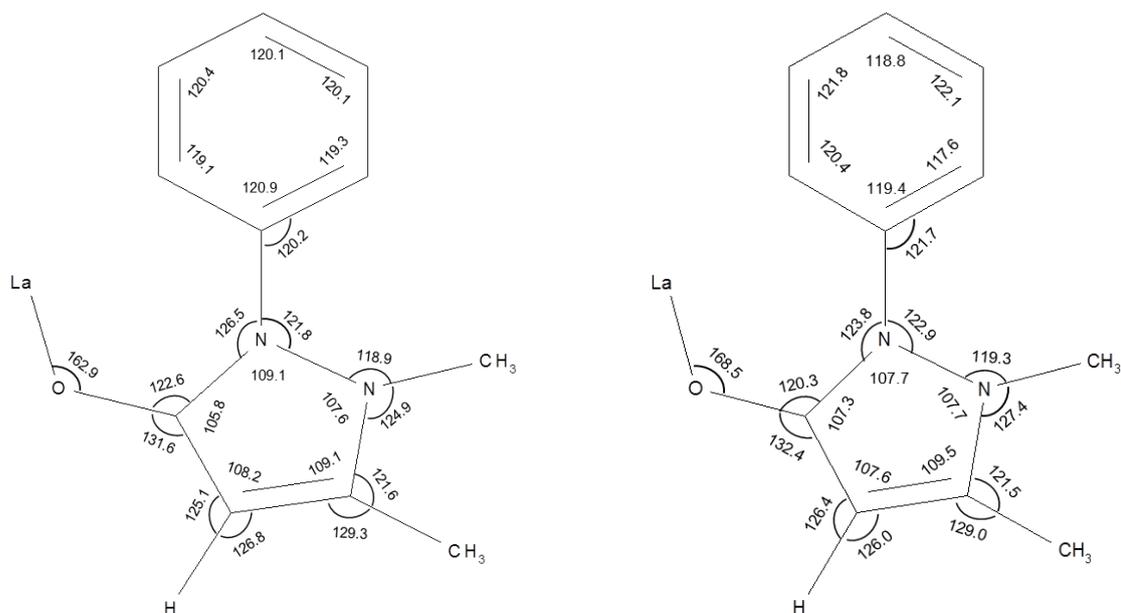


Рис. 5. Фрагмент 1/6 структуры для  $[La(AP)_6]^{3+}$ , с указанием углов, для расчетных (слева) и экспериментальных (справа) данных.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Verleye M., Heulard Is., Gillardin J.-M. Phenazone potentiates the local anaesthetic effect of lidocaine in mice // *Pharmacol. Res.* 2000. V. 41. № 5. P. 539–542.
2. Santos P.M.P., Antunes A.M.M., Noronha J., Fernandes E., Vieira A.J.S.C. Scavenging activity of aminoantipyrines against hydroxyl radical // *Eur. J. Med. Chem.* 2010. V. 45. P. 2258–2264.
3. Baker R.W., Jeffery J.W. Crystal and molecular structure of hexakisantipyrineyttrium tri-iodide // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1974. V.1. P. 229–232.
4. Рукк Н.С., Анцышкіна А.С., Садиков Г.Г., Сергиенко В.С., Скрябина А.Ю., Осипов Р.А., Аликберова Л.Ю. Синтез и строение комплексных соединений иодидов лантана, европия и скандия с антипирином // *Журн. неорган. химии.* 2009. Т. 54. С. 1–4.
5. Золин В.Ф., Маркушев В.М., Рукк Н.С., Царюк В.И. Спектры люминесценции центрально-симметричного иодида европия // *Коорд. химия.* 1984. Т. 10. № 11. С. 1485–1491.
6. Кравченко В.В., Зайцева М.Г., Рукк Н.С., Степин Б.Д. Колебательные спектры антипириновых производных иодидов лантаноидов // *Коорд. химия.* 1988. Т. 14. № 5. С. 622–631.
7. Садиков Г.Г., Анцышкіна А.С., Сергиенко В.С. Строение комплекса йодида скандия с антипирином (АП) и сопоставление его с неизоструктурными аналогами – соединениями  $[Ln(AP)_6]I_3$  ( $Ln = La, Y, Eu$ ) // *Кристаллография.* 2009. Т. 54. № 5. С. 887–891.
8. Rukk N.S., Albov D.V., Shamsiev R.S., Mudretsova S.N., Davydova G.A., Sadikov G.G., Antsyshkina A.S., Kravchenko V.V., Skryabina A.Yu., Apryshko G.N., Zamalyutin V.V., Mironova E.A. Synthesis, X-ray crystal structure and cytotoxicity studies of lanthanide(III) iodide complexes with antipyrine // *Polyhedron.* 2012. V. 44. P. 124–132.
9. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. P. 3865–3868.
10. Laikov D.N. Fast evaluation of density functional exchange-correlation terms using the expansion of the electron density in auxiliary basis set // *Chem. Phys. Lett.* 1997. V. 281. P. 151–156.
11. Laikov D.N. A new class of atomic basic functions for accurate electronic structure calculations of molecules // *Chem. Phys. Lett.* 2005. V. 416. № 1-3. P. 116–120.
12. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений: пер. с англ. – М.: Мир, 1991. 536 с.