

УДК 546.650+547.77+548.3+535.372

**МОЛЕКУЛЯРНОЕ СТРОЕНИЕ БИЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСА ЛАНТАНА  
С СУКЦИНИЛДИГИДРАЗОНОМ 1-ФЕНИЛ-3-МЕТИЛ-4-  
ФОРМИЛПИРАЗОЛОНА-5**

*Шульгин В.Ф.<sup>1</sup>, Бекирова З.З.<sup>1</sup>, Конник О.В.<sup>2</sup>, Александров Г.Г.<sup>3</sup>, Еременко И.Л.<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>*Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, Украина*

<sup>2</sup>*Севастопольский научно-производственный центр стандартизации, метрологии и сертификации, Севастополь, Украина*

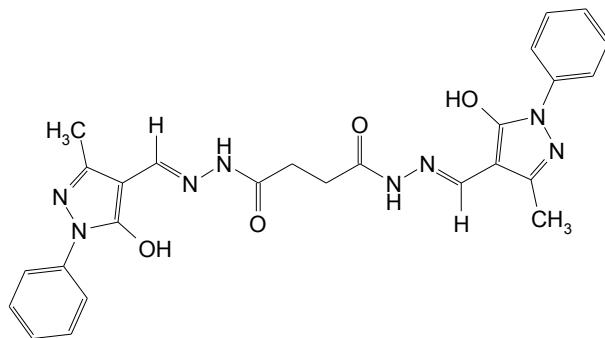
<sup>3</sup>*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия  
E-mail: chemsevntu@rambler.ru*

Описаны синтез и кристаллическая структура комплекса лантана на основе сукцинилдигидразона 1-фенил-3-метил-4-формилпиразолона-5 (H<sub>4</sub>L) состава [La<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>L)<sub>3</sub>]·Me<sub>2</sub>SO·CH<sub>3</sub>OH·6H<sub>2</sub>O.

**Ключевые слова.** лантан, фенолпиразолон, рентгеноструктурный анализ, кристаллическая структура.

**ВВЕДЕНИЕ**

Люминесцирующие координационные соединения лантанидов с органическими лигандами привлекают повышенное внимание исследователей в связи с возможностями их использования для получения светодиодов, новых источников света, реактивов для диагностики онкологических заболеваний [1, 2]. При их исследовании важной задачей является подбор "фотоантенн" – лигандов, обеспечивающих оптимальные условия для поглощения энергии возбуждения и ее передачи на центральный атом. В качестве фотоантенн исследовано большое число органических лигандов, из которых одними из наиболее эффективными оказались производные пиразола [2]. Несмотря на большое число публикаций, посвященных люминесценции комплексов лантанидов, лишь для немногих из них строение объективно подтверждено методом рентгеноструктурного анализа. Целью настоящей работы является изучение особенностей молекулярного строения и кристаллической структуры комплекса лантана на основе сукцинилдигидразона 1-фенил-3-метил-4-формилпиразолона-5 (H<sub>4</sub>L):



## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Синтез бинуклеирующего лиганда проводили по следующей методике. К раствору 2,02 г (0,01 моль) 1-фенил-3-метил-4-формилпиразолон-5, полученного по методике [3], в 20 мл этилового спирта добавили 0,73 г (0,005 моль) дигидразида янтарной кислоты. Образовавшуюся смесь перемешивали на магнитной мешалке при незначительном нагревании 1 час и оставили на ночь. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли этиловым спиртом и высушили на воздухе. Получено 2,20 г мелкокристаллического вещества светло-желтого цвета. Выход – 86 %.

Синтез координационного соединения проводился по следующей методике. К суспензии 0,770 г (0,0015 моль) дигидраза в 20 мл пиридина добавили 0,738 г (0,002 моль) гептагидрата хлорида лантана и перемешивали на магнитной мешалке при слабом нагревании 2 часа. Полученный раствор охладили до комнатной температуры и добавили 50 мл 50 % этанола. Выделившийся осадок отфильтровали, промыли на фильтре водой и высушили на воздухе. Получено 0,770 г вещества белого цвета. Выход продукта – 85 % от теоретически возможного.

Монокристаллы состава  $[La_2(H_2L)_3] \cdot Me_2SO \cdot CH_3OH \cdot 6H_2O$  выращены перекристаллизацией из смеси диметилсульфоксид – метанол (примерно 1 к 1 по объему). Рентгеноструктурное исследование проведено на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker Smart Apex II ( $MoK_{\alpha}$  -излучение, графитовый монохроматор,  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ). Кристаллы тетрагональные с линейными размерами  $0,33 \times 0,23 \times 0,12 \text{ мм}$ . Пространственная группа  $P4_32_12$ ,  $a = 14,0258 (15)$ ,  $c = 55,541 (6) \text{ \AA}$ ,  $V = 10926(2) \text{ \AA}^3$ . Для  $C_{82}H_{90}La_2N_{24}O_{21}S$   $M_r = 2057,66$ ;  $Z = 4$ ;  $\mu = 0,86 \text{ mm}^{-1}$ . Варьирование  $\theta$  от  $2,2$  до  $24,6^\circ$ , сегмент сферы  $-18 \leq h \leq 18$ ,  $-18 \leq k \leq 17$ ,  $-72 \leq l \leq 71$ . Всего было собрано 108508 отражений, из которых 12518 являются симметрически независимыми (R-фактор усреднения 0,055). В уточнении использовано 11846 отражений с  $I > 2\sigma(I)$  (596 уточняемых параметра). Окончательные значения факторов расходимости  $R = 0,078$  и  $R_w = 0,250$ ;  $GOOF = 1,00$ . Остаточная электронная плотность из разностного ряда Фурье составляет  $1,06$  и  $-3,09 \text{ e/\AA}^3$ . 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 депонирован в Кембриджском банке структурных данных.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным рентгеноструктурного анализа исследуемое координационное соединение имеет биядерное строение. Катионы лантана расположены на расстоянии 6,895 Å друг от друга и связаны осью симметрии второго порядка (рис. 1). Молекулы растворителей (диметилсульфоксид, метанол, вода) занимают внешнесферное положение и связаны сложной сетью водородных связей друг с другом и атомами азота пиразольного цикла. При этом молекула диметилсульфоксида сильно разупорядочена.

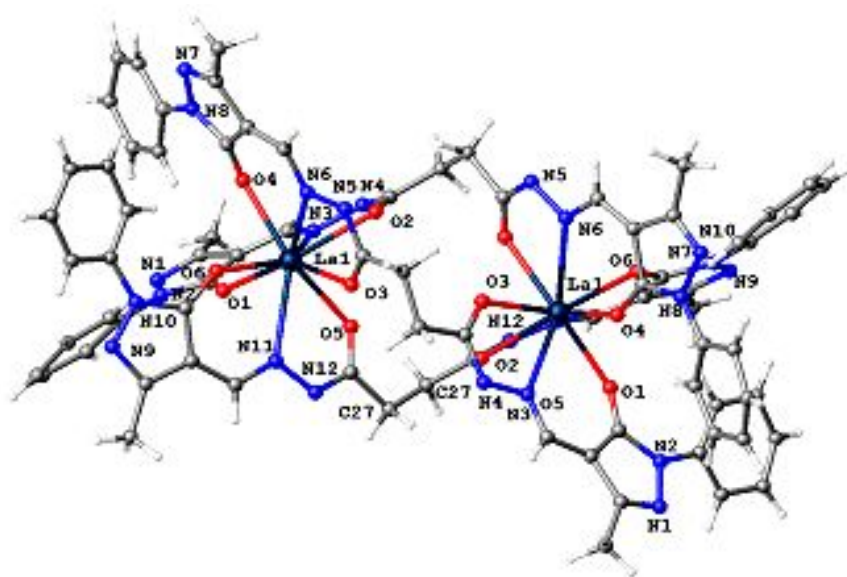


Рис. 1. Общий вид и нумерация атомов комплекса  $[La_2(H_2L)_3]$ .

Координационные полиэдры образованы тремя эквивалентными группами атомов азота и атомов кислорода депротонированной гидразонной группировки и связаны тремя этиленовыми мостиками. Подобная структура была описана ранее для комплексов лантанидов со спейсерированными 4-ацилпиразолонами-5 [5]. По-видимому, данная молекулярная архитектура является типичной для комплексов лантанидов с протяженными бинуклеирующими лигандами.

Геометрия координационного полиэдра катиона лантана может быть описана как слегка искаженная горизонтальная трехшапочная тригональная призма (рис. 2). Хелатные циклы неплоские, атомы лантана отклоняются от плоскости пятичленного хелатного цикла на 0,026–0,236 Å. Отклонения от плоскости хелатирующей группировки шестичленного металлоцикла достигают 0,341–0,567 Å.

Длины связей катиона лантана с енольными атомами кислорода лежат в узком диапазоне значений (2,424–2,448 Å) и находятся практически внутри интервала значений, характерных для феноксидов лантана (2,23–2,46 Å) [6]. Длины связей лантана с амидными атомами кислорода имеют большее значение (2,529–2,568 Å). Атомы азота находятся на еще большем удалении от катиона лантана, и соответствующие длины связей лежат в узком диапазоне значений 2,726–2,756 Å.

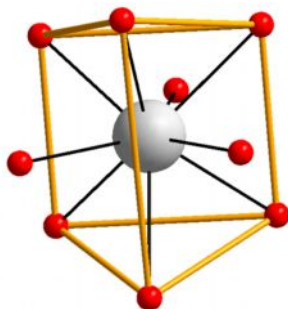


Рис. 2. Координационный полиэдр катиона лантана.

Связи углерод–амидный кислород (1,170–1,243 Å) несколько укорочены по сравнению с енольными связями С–О (1,227–1,265 Å), которые сильно отличаются от стандартных одинарных связей углерод–кислород за счет делокализации связей в гидразонной группировке. Длины связей и валентные углы в пределах остальной части органических лигандов близки к обычным величинам [8].

Таблица 1

Основные длины связей и валентные углы при атомах La для комплекса [La<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>L)<sub>3</sub>]

Связь	$d/\text{Å}$	Угол	$\omega/\text{град}$
La1—O1 <sup>i</sup>	2,424 (6)	O1 <sup>i</sup> —La1—O6	80,6 (3)
La1—O6	2,447 (6)	O1 <sup>i</sup> —La1—O4	80,3 (3)
La1—O4	2,448 (6)	O6—La1—O4	80,7 (3)
La1—O2 <sup>i</sup>	2,529 (6)	O1 <sup>i</sup> —La1—O2 <sup>i</sup>	129,9 (2)
La1—O5	2,548 (6)	O6—La1—O2 <sup>i</sup>	144,6 (2)
La1—O3	2,567 (6)	O4—La1—O2 <sup>i</sup>	87,0 (2)
La1—N11	2,726 (7)	O1 <sup>i</sup> —La1—O5	85,7 (3)
La1—N6	2,746 (8)	O6—La1—O5	130,4 (2)
La1—N3 <sup>i</sup>	2,756 (8)	O4—La1—O5	143,2 (2)
		O2 <sup>i</sup> —La1—O5	76,3 (2)
		O1 <sup>i</sup> —La1—O3	145,3 (2)
		O6—La1—O3	86,4 (3)

## ВЫВОД

В результате проведенного исследования однозначно установлена молекулярная структура биядерного комплекса лантана на основе сукцинилдигидразона 1-фенил-3-метил-4-формилпиразолона-5 состава  $[\text{La}_2(\text{H}_2\text{L})_3] \cdot \text{Me}_2\text{SO} \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

## 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-пиразолона / 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. Marchetti F. Acylpirazolone ligands: Synthesis, structures, metal coordination chemistry and applications / F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari // Coord. Chem. Rev. – 2005. – Vol. 249. – P. 2909–2945.
6. Boyle T. Advances in Structurally Characterized Lanthanide Alkoxide, Aryloxy, and Silyloxy Compounds / T. Boyle, A.M. Ottley // Chem. Rev. – 2008. – Vol. 108. – № 6. – P. 1896–1917.
7. 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.

**Шульгин В.Ф. Молекулярна будова биядерного комплексу лантану з сукцинілдигідразоном 1-феніл-3-метил-4-формілпіразолону-5 / В.Ф. Шульгин, З.З. Бекірова, О.В. Коннік, Г.Г. Александров, І.Л. Єрьоменко // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2011. – Т. 24 (63), № 1. – С. 220–224.**

Описано синтез і кристалічну будову комплексу лантану на основі сукцинілдигідразону 1-феніл-3-метил-4-формілпіразолону-5 ( $\text{H}_4\text{L}$ ) складу  $[\text{La}_2(\text{H}_2\text{L})_3] \cdot \text{Me}_2\text{SO} \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

**Ключові слова.** лантан, фенілпіразолон, рентгеноструктурний аналіз, кристалічна структура.

**Shul'gin V.F. Molecular structure of the lanthanum complex with 3-methyl-1-phenyl-4-formylpirazolone-5 succinylbishydrazone / V.F. Shul'gin, Z.Z. Bekirova, O.V. Konnic, G.G. Aleksandrov, I.L. Eremenko // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2011. – Vol. 24 (63), No. 1. – P. 220–224.**

The synthesis and the molecular structure of the lanthanum complex with 1-phenyl-3-methyl-4-formylpirazolone-5 succinylbishydrazone were described.

**Keywords.** lanthanum, phenylirazolone, X-Ray analysis, crystal structure.

Поступила в редакцию 20.03.2011 г.