

УДК 546.650+547.77+548.3+535.372

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА БИЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСА САМАРИЯ НА ОСНОВЕ ДИГИДРАЗОНА МАЛОНОВОЙ КИСЛОТЫ И 1-ФЕНИЛ-3- МЕТИЛ-4-ФОРМИЛПИРАЗОЛОНА-5

Шульгин В.Ф.¹, Бекирова З.З.¹, Конник О.В.², Александров Г.Г.³, Еременко И.Л.³

¹Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, Украина

²Севастопольский научно-производственный центр стандартизации, метрологии и сертификации, Севастополь, Украина

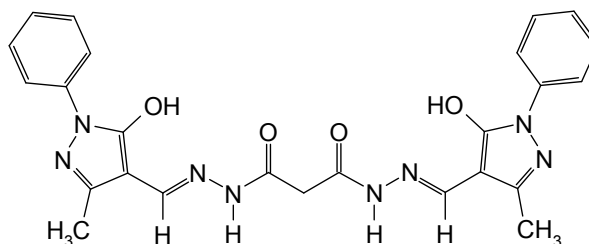
³Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
E-mail: vshul@crimea.edu

Описаны синтез и кристаллическая структура комплекса самария на основе дигидразона малоновой кислоты и 1-фенил-3-метил-4-формилпиразолон-5 (H₄L) состава [Sm₂(H₂L)₃]·8Me₂SO·6H₂O.

Ключевые слова: самарий, 1-фенил-5-пиразолон, рентгеноструктурный анализ, кристаллическая структура.

ВВЕДЕНИЕ

Комплексы лантанидов с органическими лигандами являются перспективными соединениями для получения новых магнитных материалов, высокотемпературных сверхпроводников, светодиодов, реактивов для ранней диагностики онкологических заболеваний [1, 2]. При их конструировании важным этапом является удачный подбор "фотоантен" – лигандов, обеспечивающих оптимальные условия для поглощения энергии возбуждения и ее передачи на излучающий центр. В качестве фотоантен исследовано большое количество органических лигандов, из которых одними из наиболее эффективными оказались производные пиразола [2]. Целью настоящей работы является изучение особенностей молекулярного строения и кристаллической структуры комплекса самария(III) на основе дигидразона малоновой кислоты и 1-фенил-3-метил-4-формилпиразолон-5 (H₄L):



МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Синтез бинуклеирующего лиганда проводили по следующей методике. К раствору 0,970 г (0,0048 моль) 1-фенил-3-метил-4-формилпиразолона-5 [3] в 20 мл этилового спирта добавили 0,318 г (0,0024 моль) дигидразида малоновой кислоты. Смесь перемешивали на магнитной мешалке при незначительном нагревании 2 часа. К образовавшейся суспензии добавили 10 мл пиридина и раствор 0,584 г (0,0016 моля) хлорида самария(III) в 15 мл спирта. Образовавшийся раствор перемешивали на магнитной мешалке 30 мин и оставили на ночь. Образовавшийся осадок отделили фильтрованием, промыли этиловым спиртом и высушили на воздухе. Получено 1,136 г мелкокристаллического вещества светло-желтого цвета. Выход – 70%.

Данные элементного и термогравиметрического анализа соответствуют составу $[\text{Sm}_2(\text{H}_2\text{L})_3] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$. Найдено, % : С 48,68; Н 4,07. Для состава $\text{C}_{75}\text{H}_{98}\text{N}_{24}\text{O}_{28}\text{Sm}_2$ вычислено, % : С 48,64; Н 4,39.

Кристаллы состава $[\text{Sm}_2(\text{H}_2\text{L})_3] \cdot 8\text{Me}_2\text{SO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ были выращены перекристаллизацией из смеси диметилсульфоксид – вода (1:1 по объему). Рентгеноструктурное исследование монокристалла с линейными размерами $0,24 \times 0,24 \times 0,05$ мм проведено при температуре 100 К на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker Smart Apex II (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, $\lambda = 0,71073$ Å). Сингония кристаллов орторомбическая, пространственная группа $Pbca$, $a = 19,720(2)$, $b = 18,4100(15)$, $c = 64,100(6)$ Å, $V = 23271(4)$ Å³. Для $\text{C}_{91}\text{H}_{126}\text{N}_{24}\text{O}_{26}\text{S}_8\text{Sm}_2$ $M_r = 2529,34$; $Z = 8$; $\mu = 1,22$ мм⁻¹. Варьирование θ от 2,2 до 27,2°, сегмент сферы $-25 \leq h \leq 24$, $-16 \leq k \leq 13$, $-81 \leq l \leq 19$. Всего было собрано 63498 отражений, из которых 25902 являются симметрически независимыми (R-фактор усреднения 0,098). В уточнении использовано 10265 отражений с $I > 2\sigma(I)$ (1396 уточняемых параметров). Окончательные значения факторов расходимости $R = 0,0777$ и $R_w = 0,2361$; $\text{GOOF} = 1,005$. Остаточная электронная плотность из разностного ряда Фурье составляет 2,847 и $-2,819$ е/Å³. 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]. Атомы водорода подсажены геометрически и их позиции уточнялись в модели "наездника". 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 самария расположены на расстоянии 6,671 Å друг от друга и связаны осью симметрии второго порядка. Общий вид молекулы и нумерация атомов представлены на Рис. 1, избранные длины связей приведены в Табл. 1. Молекулы диметилсульфоксида и воды занимают внешнесферное положение и связаны сложной сетью водородных связей (табл. 2). Одна молекула ДМСО разупорядочена по двум позициям.

Координационные полиэдры катионов самария образованы тремя эквивалентными группами атомов азота и кислорода депротонированной гидразонной группировки и связаны тремя метиленовыми мостиками. Подобная структура была описана ранее для комплекса лантана с сукцинилдигидразоном 1-фенил-3-метил-4-формилпиразолоном-5 [5] и комплекса церия с бис(салициденгидразоном) малоновой кислоты [6]. По-видимому, данная молекулярная архитектура является типичной для комплексов лантанидов с протяженными бинуклеирующими лигандами.

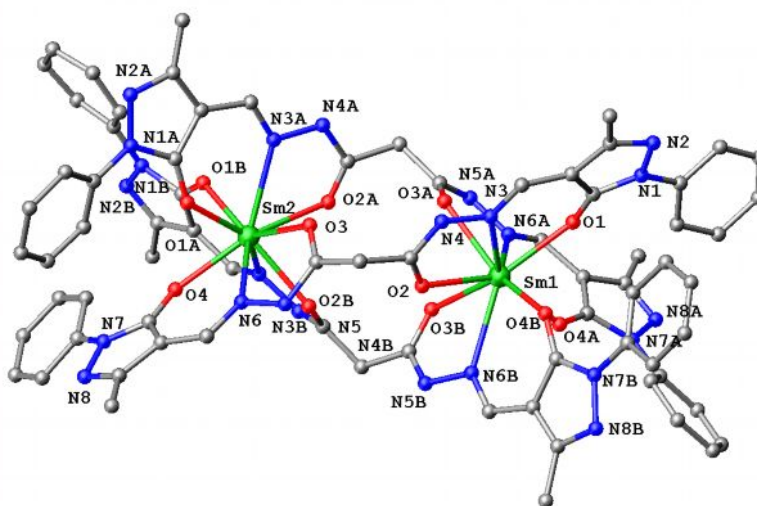


Рис. 1. Общий вид и нумерация атомов комплекса $[Sm_2(H_2L)_3]$.

Таблица 1

Основные длины связей в комплексе $[Sm_2(H_2L)_3]$

Связь	$d/\text{Å}$	Связь	$d/\text{Å}$
Sm1—O4A	2,338 (13)	O2—C5	1,22(2)
Sm1—O4B	2,375 (13)	C5—N4	1,33(2)
Sm1—O1	2,387 (11)	N3—N4	1,410(17)
Sm1—O2	2,442 (11)	N3—C4	1,291(2)
Sm1—O3A	2,470 (14)	C2—C4	1,42(2)
Sm1—O3B	2,521 (10)	C2—C3	1,43(2)
Sm1—N6A	2,610 (14)	C3—O1	1,273(17)
Sm1—N6B	2,630 (17)		
Sm1—N3	2,678 (14)		

Таблица 2

Система водородных связей в кристаллической структуре комплекса
 $[\text{Sm}_2(\text{H}_2\text{L})_3] \cdot 8\text{Me}_2\text{SO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Донор	Акцептор	Преобразования симметрии для акцептора	$d(\text{D} \dots \text{A}), \text{Å}$
N4A	O8S	x, y, z	2,723
O2W	N5	x, y, z	2,748
O3W	N8B	x, y, z	2,844
O4W	N5B	x, y, z	2,823
O6W	N5A	x, y, z	2,922
N4B	O1S	$1/2-x, 1/2+y, z$	2,733
O2W	O2S	x, y, z	2,746
O1W	O5S	x, y, z	2,638
O6W	O7S	x, y, z	2,851
O1W	N4	$x, -1/2+y, 1/2-z$	2,780
O1W	O5W	$1/2+x, -1+y, 1/2-z$	2,669
O2W	N2A	$-1/2-x, -1/2+y, z$	2,830
O2W	O4W	x, y, z	2,954
O3W	N2	$-x, -1/2+y, 1/2-z$	2,834
O3W	O5W	$x, -1+y, z$	2,797
O4W	O9S	$1/2-x, -1/2+y, z$	2,613
O5W	O1W	$-1/2+x, 1+y, 1/2-z$	2,669
O5W	O3W	$x, 1+y, z$	2,797

Геометрия координационного полиэдра может быть описана как слегка искаженная горизонтальная трехшпачечная тригональная призма (рис. 2).

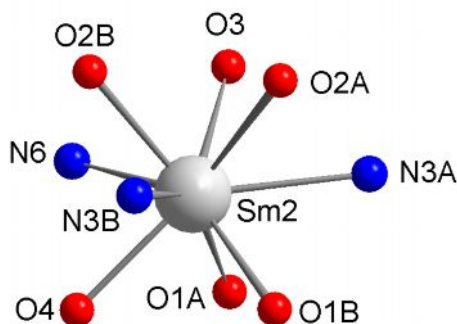


Рис.2. Координационный полиэдр катиона самария(III) в комплексе $[\text{Sm}_2(\text{H}_2\text{L})_3] \cdot 8\text{Me}_2\text{SO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Длины связей самарий – кислород варьируют в довольно широком диапазоне 2,338–2,470 Å и практически не выходят за пределы значений, характерных для

мономерных алкоксидов и феноксидов лантанидов (1,89–2,46 Å) [7]. Длины связей самарий - азот лежат в более узком интервале 2,610–2,678 Å и имеют обычные значения. В пределах обычных значений [8] лежат длины связей в бинуклеирующих лигандах и молекулах ДМСО.

Длины связей в хелатофорной группировке (табл. 1) свидетельствуют об отсутствии процесса делокализации двойных связей, характерного для комплексов с двухкратно депротонированной формой ацилгидразонов [9, 10].

Шестичленные хелатные циклы сильно изогнуты. Например, отклонения атомов N3 и Sm1 от плоскости, образованной атомами O1C3C2C4 составляет 0,111 и 0,408 Å соответственно. Пятичленные циклы более плоские, например, атом Sm1 выходит из плоскости O2C5N4N3 только на 0,298 Å.

ВЫВОД

В результате проведенного исследования объективно установлена молекулярная структура биядерного комплекса самария на основе дигидразона малоновой кислоты и 1-фенил-3-метил-4-формилпиразолона-5 состава $[\text{Sm}_2(\text{H}_2\text{L})_3] \cdot 8\text{Me}_2\text{SO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

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. Елисева // 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. Молекулярное строение биядерного комплекса лантана с сукцинилдигидразоном 1-фенил-3-метил-4-формилпиразолона-5 / В.Ф. Шульгин, З.З. Бекирова, О.В. Конник [и др.] // Ученые записки ТНУ им. В.И.Вернадского серия «Биология, химия». – 2011. – Т. 24(63), № 2. – С. 220.
6. Cerium-based triple-stranded helicates as luminescent chemosensors for the selective sensing of magnesium ions / Xiang Zhu, Cheng He, Dapeng Dong [et al] // Dalton Transactions. – 2010. – Vol. 39, № 42 – P. 10051–10055.
7. Boyle T. Advanced in Structurally Characterized Lanthanide Alkoxide, Aryloxy, and Silyloxy Compounds / T. Boyle, A.M. Ottley. // Chem. Rev. – 2008. – Vol. 108. – № 6. – P. 1896–1917.
8. 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. – S. 1–19.
9. Larin G.M. Weak Spin-Spin Exchange Coupling in Copper(II) Dimers with Long Copper-Copper Distances / G.M. Larin, V.F. Shul'gin // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2006. – Vol. 51. – Suppl.1. – P. S28–S48.
10. Ларин Г.М. Обменные взаимодействия в биядерных комплексах меди(II) с ацилдигидразонами предельных дикарбоновых кислот / Г.М. Ларин, В.В. Минин, В.Ф. Шульгин // Успехи химии. – 2008. – Т. 77, № 5. – С. 477–491.

Шульгін В.Ф. Молекулярна будова біядерного комплексу самарія з дигідразоном малонової кислоти та 1-феніл-3-метил-4-формілпіразолону-5 / В.Ф. Шульгін, З.З. Бекірова, О.В. Коннік, Г.Г. Олександров, І.Л. Єрьоменко // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2012. – Т. 25 (64), № 1. – С. 314-319.

Описано синтез і кристалічну будову комплексу самарію лантану на основі дигідразону малонової кислоти та 1-феніл-3-метил-4-формілпіразолону-5 (H₄L) складу [Sm₂(H₂L)₃]·8Me₂SO·6H₂O.

Ключові слова: самарій, 1-феніл-5-піразолон, рентгеноструктурний аналіз, кристалічна структура.

Shul'gin V.F. Molecular structure of the binuclear samarium complex with malonic acid and 1-phenyl-3-methyl-4-formylpyrazolone-5 / 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. – 2012. – Vol. 25 (64), No. 1. – P. 314-319.

The synthesis and crystal structure of samarium complex with malonic acid and 1-phenyl-3-methyl-4-formylpyrazolone-5 by composition [Sm₂(H₂L)₃]·8Me₂SO·6H₂O was described.

Keywords: samarium, 1-phenyl-5-pyrazolone, X-Ray analysis, crystal structure.

Поступила в редакцію 15.02.2012 г.