

УДК 546.650 + 547.77 + 548.3 + 535.372

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЕВРОПИЯ(III) И ТЕРБИЯ(III) НА ОСНОВЕ АЦИЛДИГИДРАЗОНОВ 3-МЕТИЛ-1-ФЕНИЛ-4- ФОРМИЛПИРАЗОЛ-5-ОНА

Шульгин В.Ф.¹, Бекирова З.З.¹, Конник О.В.²

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

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

E-mail: vshul@crimea.edu

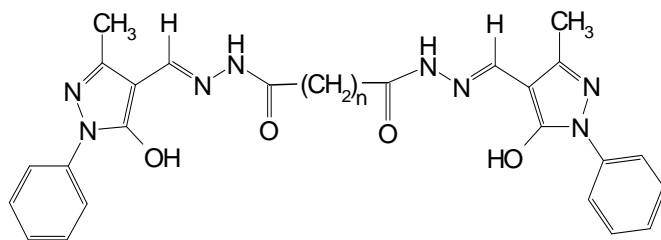
Описаны синтез и строение комплексов европия(III) и тербия(III) на основе ацилдигидразонов некоторых предельных дикарбоновых кислот и 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она (H₄L) общей формулы [Ln₂(H₂Lⁿ)₃]·Solv. Состав и строение соединений подтверждены данными элементного и термогравиметрического анализов, а также методом ИК-спектроскопии.

Ключевые слова. европий, тербий, формилпиразолон.

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия значительно увеличился интерес к координационным соединениям лантанидов на основе 4-ацилпиразолонов, что связано с разнообразием их свойств и расширением сферы их практического применения в науке, медицине и технике, включая получение ферромагнетиков, высокотемпературных сверхпроводников, оптических светодиодов, новых источников света и функциональных материалов различного назначения [1, 2]. Однако комплексы лантанидов с производными 4-ацилпиразолонов остаются мало изученными.

Целью настоящей работы является изучение состава и особенностей строения координационных соединений европия(III) и тербия(III) на основе дигидразонов некоторых предельных дикарбоновых кислот и 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она.



n = 1 - 4

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Синтез бинуклеирующих лигандов проводили по следующей методике. К раствору 2,02 г (0,01 моль) 1-фенил-3-метил-4-формилпиразолона-5, полученного по литературной методике [3], в 20 мл этилового спирта добавили 0,73 г (0,005 моль) дигидразида соответствующей 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. Выход продукта составил 80–90%.

Синтез координационных соединений проводился по следующей методике. К суспензии 0,770 г (0,0015 моль) дигидразона в 20 мл этилового спирта добавили 0,738 г (0,002 моль) гептагидрата хлорида или нитрата соответствующего лантанида и перемешивали на магнитной мешалке при слабом нагревании 2 часа. Полученный раствор перемешивали на магнитной мешалке 30 мин. и оставляли на ночь. Образовавшийся осадок отделяли фильтрованием, промывали этиловым спиртом и сушили на воздухе. Получены мелкокристаллические вещества кремового цвета. Выход составил 70–85%. Состав и строение соединений установлены на основании данных элементного и термогравиметрического анализа, а также ИК-спектроскопии. По данным элементного и термического анализа состав комплексов отвечает формуле $[Ln_2(H_2L^n)_3] \cdot Solv$ (табл. 1).

Термогравиграмы получали на Q-дериватографе системы *Паулик-Паулик-Эрдей* в статической воздушной атмосфере, скорость нагревания 10 °К/мин, держатель образца – керамический тигель без крышки, эталон – прокаленный оксид алюминия. ИК-спектры образцов, спрессованных с КВг, исследовали в диапазоне 4000–400 см⁻¹ на Фурье-спектрофотометре *Nicolet Nexus 470*.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Термогравиграмы соединений I–VIII однотипны. Десольватация комплексов происходит в довольно широком интервале температур и сопровождается хорошо выраженным эндотермическим эффектом с минимумом на кривой ДТА при 100–150 °С. Данный процесс сопровождается потерей 7–22% массы образца, что отвечает процессам удаления внешнесферных молекул растворителей. В области 160–250 °С на кривой ТГА наблюдается слабо выраженная полочка, отвечающая области стабильности десольватированного соединения. Повышение температуры до 480–600 °С приводит к медленной потере массы, вызванной термоокислительной деструкцией бинуклеирующего лиганда с последующим выгоранием органического остатка. Процесс сопровождается широким экзотермическим эффектом с максимумом на кривой ДТА при 350–510 °С и заканчивается при температуре 600–700 °С.

С целью определения способа координации лиганда были изучены ИК-спектры исследуемых диацилдигидразонов и комплексов на их основе. Отнесение полос поглощения выполнено с использованием характеристических частот колебаний органических радикалов и функциональных групп, присущих исследуемым соединениям [4, 5].

Таблица 1

Состав и данные элементного и термогравиметрического анализа синтезированных координационных соединений

Соединение (№)	Найдено, %			Вычислено, %		
	C	H	Solv	C	H	Solv
[Eu ₂ (H ₂ L ¹) ₃]·C ₂ H ₅ OH·8H ₂ O (I)	46,88	4,80	10	46,48	4,43	10
[Eu ₂ (H ₂ L ²) ₃]·Py·8H ₂ O (II)	47,06	4,65	13	46,81	4,75	14
[Eu ₂ (H ₂ L ³) ₃]·2C ₂ H ₅ OH·12H ₂ O (III)	46,96	4,77	14	46,58	5,20	14
[Eu ₂ (H ₂ L ⁴) ₃]·16H ₂ O (IV)	45,77	5,08	13	45,57	5,24	13
[Tb ₂ (H ₂ L ¹) ₃]·2,5C ₂ H ₅ OH·3H ₂ O (V)	48,88	4,70	7	48,90	4,33	8
[Tb ₂ (H ₂ L ²) ₃]·Py·12H ₂ O (VI)	46,78	4,58	14	46,35	4,70	14
[Tb ₂ (H ₂ L ³) ₃]·C ₂ H ₅ OH·13H ₂ O (VII)	45,70	4,54	12	45,77	5,05	12
[Tb ₂ (H ₂ L ⁴) ₃]·18H ₂ O (VIII)	49,43	4,99	14	49,11	5,43	14

Отнесение полос в ИК-спектрах исследуемых соединения несколько осложнена из-за наложения в области 1300–1700 см⁻¹ полос поглощения, которые отвечают валентным колебаниям групп С=О, С=C(ароматической системы), С=N(пиразольного фрагмента) а также С–О енольной группы. Наиболее информативные полосы поглощения данных диацилдигидразонов и комплексов на их основе представлены в таблице 2.

Полосы валентных колебаний связи С–Н метильных и метиленовых групп наблюдаются в области 2988–2980 см⁻¹ и их интенсивность увеличивается с увеличением числа метиленовых групп в спейсере. Деформационные колебания этих групп наблюдаются в области 1456–1450 см⁻¹. В области 3070–3044 см⁻¹ можно идентифицировать валентные колебания связи С–Н пиридинного фрагмента. Валентные колебания связи углерод-углерод ароматической системы, а также валентные колебания связи С=N пиразольного фрагмента должны регистрироваться в области 1580±30 см⁻¹, однако их достаточно сложно определить в ИК-спектре в связи с наложением полос валентных колебания связей С=О, С–О енольного фрагмента, интенсивность которых значительно выше.

Полоса «амид-I» в диацилдигидразонах регистрируется при 1668 см⁻¹ и при образовании координационных соединений I – VIII наблюдается ее смещение в область 1628–1658 см⁻¹. Полоса валентных колебаний азометиновой группы смещается от 1612–1614 к 1618–1622 см⁻¹. Валентные колебания связи углерод – кислород енольной группы в свободных лигандах регистрируются при 1594 см⁻¹. При координации данная полоса смещается в область 1536–1546 см⁻¹.

Деформационные колебания NNH свободных лигандов проявляются при 1498–1500 см^{-1} и при комплексообразовании практически не смещаются, что свидетельствует о сохранении амидной формы гидразонного фрагмента. В области 408–430 см^{-1} и 618–624 см^{-1} наблюдаются полосы, характерные для валентных колебаний связей лантанид–азот ($\nu(\text{Ln-N})$) и лантанид–кислород ($\nu(\text{Ln-O})$), соответственно. Валентные колебания гидроксильных групп внешнесферных молекул воды и спирта наблюдаются в виде уширенных полос в области 3300–3200 см^{-1} .

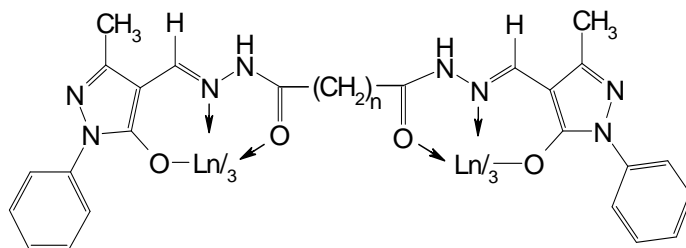
Таблица 2

Наиболее информативные полосы поглощения (ν_{max} , см^{-1}) в ИК-спектрах исследуемых координационных соединений и пролигандов

Соединение	«амид I»	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C-O})$	$\delta(\text{N-NH})$	$\nu(\text{Ln-O})$	$\nu(\text{Ln-N})$
H_4L^1	1666	1612	1594	1498	-	-
XIII	1642	1620	1536	1500	620	412
XXI	1650	1622	1538	1500	622	408
H_4L^2	1668	1612	1594	1500	-	-
XIV	1632	1622	1530	1502	624	408
XXII	1644	1622	1538	1500	624	410
H_4L^3	1668	1614	1594	1498	-	-
XV	1630	1622	1536	1500	622	424
XXIII	1632	1622	1538	1500	622	422
H_4L^4	1668	1614	1594	1498	-	-
XVI	1632	1618	1536	1498	624	426
XXIV	1632	1618	1542	1500	622	426

Ранее нами были описаны структуры координационных соединения лантана на основе сукцинилдигидразона 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она [6], а также комплекса самария с ацилдигидразоном малоновой кислоты и 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она [7]. По данным рентгеноструктурного анализа комплексы имеют биядерное строение. Координационные полиэдры образованы тремя эквивалентными группами атомов азота и кислорода гидразонной группировки и связаны тремя углеводородными мостиками. Геометрия координационного полиэдра может быть описана как слегка искаженная горизонтальная трехшапочная тригональная призма.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что координационные соединения I–VIII имеют аналогичное строение:



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В результате проведенных исследований установлено, что координационные соединения ацилгидразонов предельных дикарбоновых кислот и 3-метил-1-фенил-4-формил-5-гидроксипиразола с катионами европия(III) и тербия(III) имеют состав $[Ln_2(H_2L^n)_3] \cdot Solv$ и биядерное строение.
2. Лиганды находятся в дважды депротонированной амидной форме и связывают два катиона металла.

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. 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.
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. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part A: Theory and Application in Inorganic Chemistry / K. Nakamoto – New Jersey: Hoboken, 2009. – 419 p.
5. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part B: Application in Coordination Organometallic and Bioinorganic Chemistry / K. Nakamoto – New Jersey: Hoboken, 2009. – 408 p.
6. Шульгин В.Ф. Молекулярное строение биядерного комплекса лантана с сукцинилдигидразоном 1-фенил-3-метил-4-формилпиразолона-5 / В.Ф. Шульгин, З.З. Бекирова, О.В. Конник, Г.Г.Александров, И.Л. Еременко // Ученые записки ТНУ. Серия «Биология, химия». - 2011. - Т. 24(63), № 1 - С.220–224.
7. Шульгин В.Ф. Кристаллическая структура биядерного комплекса самария на основе дигидразона малоновой кислоты и 1-фенил-3-метил-4-формилпиразолона-5 / В.Ф. Шульгин, З.З. Бекирова, О.В. Конник, Г.Г.Александров, И.Л. Еременко // Ученые записки ТНУ. Серия «Биология, химия». – 2012 – Т. 25(64) №1 – С. 314–319.

Шульгин В.Ф. Координаційні сполуки європію(III) та тербію(III) на основі ацилдигідрозонів 3-метил-1-феніл-4-форміліпіразол-5-она / В.Ф. Шульгин, З.З. Бекірова, О.В. Коннік // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2013. – Т. 26 (65), № 3. – С. 329-334.

Описано синтез і будову комплексів європію(III) і тербію(III) на основі ацилдигідрозонів деяких насичених дикарбонових кислот і 3-метил-1-феніл-4-форміліпіразол-5-ону (H_4L) загальною формулою $[Ln_2(H_2L^n)_3] \cdot Solv$. Склад і будову сполук підтверджено даними елементного і термогравіметричного аналізу, а також ІЧ-спектроскопії.

Ключові слова. європій, тербій, форміліпіразолон.

THE EUROPIUM(III) AND TERBIUM(III) COORDINATION COMPOUNDS
BASED ON ACYLBISHYDRAZONES OF 3-METHYL-1-PHENYL-4-
FORMYLPYRAZOL-5-ONE

Shul'gin V.F.¹, Bekirova Z.Z.¹, Konnik O.V.²

¹Taurida National V.I. Vernadsky University, Simferopol, Ukraine

²Sevastopol Research and Production Center of Standardization, Metrology and certification,
Sevastopol, Ukraine

E-mail: vshul@crimea.edu

Lanthanide coordination chemistry has seen a considerable increase in interest in recent years due to potential applications in a variety of fields, including catalysis, biochemical and analysis. The interest of lanthanides coordination compounds based on 4-acylpyrazolons has increased significantly due to the diversity of their properties and expansion of their practical applications in science, medicine and technology, including the receipt of ferromagnetic materials, high-temperature superconductors, OLED new light sources, functional materials for various purposes. However, the lanthanides complexes of 4-acylpyrazolons haven't studied in full.

The purpose of this paper is to study the features of the structure and composition of the europium(III) and terbium(III) coordination compounds based on acylbishydrazones of some saturated dicarbonic acids and 3-methyl-1-phenyl-4-formylpyrazol-5-one.

Coordination compounds were synthesized by reacting of acylbishydrazone with a lanthanide salt in the presence of pyridine as a base. The composition and structure of compounds were studied by elemental, thermal analysis and IR spectroscopy. The general formula of investigated complexes is $[Ln_2(H_2L^b)_3] \cdot Solv$. All complexes have similar thermal behaviors. The DTA curves of the complexes have an endothermic peak between 100 and 150°C, the corresponding TG curves show that the weight loss in each complex is equal to excision of solvent molecules. Coordination compounds are stable up to 160–250 °C. There are exothermic peaks appear around 350–510°C. The results of thermal analysis are in accordance with the compositions of the compounds determined by elemental analyses.

The offset of main stretching frequencies of the IR spectra of the ligand (H_4L) and complexes show the formation of coordination compounds. The IR spectra of complexes are very. The “amid I” band of free ligand is at 1668 cm^{-1} , in the spectra of complexes it shifts at 1628–1658 cm^{-1} . The frequency of valent vibration of azomethine group is at 1612–1614 cm^{-1} at free ligand and it's shift to 1618–1622 cm^{-1} at the spectra of complexes. The $\nu(C-O)$ of enol group shifts from 1594 cm^{-1} to 1536–1546 cm^{-1} upon complexation. The $\delta(NNH)$ in the the spectras of ligand and complexes is at nearly 1498 cm^{-1} that indicate the saving amide form of hydrazone fragment. All of the IR-spectroscopy data confirm the fact that there is a conjugate chelate ring formed by hydrozones groups of ligands. It was found that the compounds have the binuclear structure. The ligand is in twice deprotonated form.

Keywords: europium, terbium, formylpyrazolon.

Поступила в редакцию 22.08.2013 г.