

УДК 544.175 + 546.66

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА АНИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ ЕВРОПИЯ С 3-МЕТИЛ-1-ФЕНИЛ-4-ФОРМИЛПИРАЗОЛОНОМ-5

Шульгин В.Ф.¹, Абхаирова С.В.², Конник О.В.³, Русанов Э.Б.⁴, Александров Г.Г.⁵,
Еременко И.Л.⁵

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

²РВУЗ Крымский инженерно-педагогический университет, Симферополь, Украина

³Севастопольский научно-производственный центр стандартизации, метрологии и сертификации, Севастополь, Украина

⁴Институт органической химии НАН Украины, Киев, Украина

⁵Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия

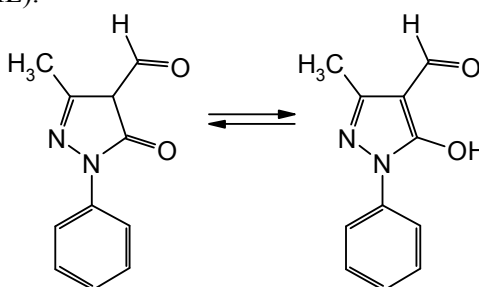
E-mail: vshul@crimea.edu

Синтезированы и исследованы методами рентгеноструктурного анализа координационные соединения состава $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})][\text{EuL}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{NBu}_4][\text{EuL}_4]$ (HL = 3-метил-1-фенил-4-формилпиразолон-5). Установлено, что комплексные анионы имеют геометрию квадратной антипризмы и содержат четыре депротонированных остатка енольной формы пиразолона.

Ключевые слова: европий, 4-ацилпиразолон-5, рентгеноструктурный анализ.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к координационным соединениям лантанидов с органическими лигандами вызван в значительной мере поиском новых высокоэффективных люминофоров [1, 2]. Особое внимание привлекают комплексы на основе 4-ацилпиразолов-5, проявляющие высокую фото- и электролюминесцентную активность [3]. Координационные соединения 4-ацилпиразолов представляют собой хорошо изученный класс веществ [4], однако некоторые лиганды данного класса остаются малоисследованными. К их числу относится 3-метил-1-фенил-4-формилпиразолон-5 (HL).



Недавно нами был описан синтез и результаты исследования особенностей молекулярного строения координационных соединений лантанидов с 3-метил-1-фенил-4-формилпиразолоном-5. Было установлено, что соединение лантана имеет биядерную структуру и содержит наряду с хелатирующими терминальными лигандами три мостиковых аниона 4-ацилпиразолона-5 [5]. По данным рентгенофазового анализа комплексы самария, неодима и празеодима изоструктурны координационному соединению лантана. Комплексы остальных лантанидов, по-видимому, имеют типичную для 4-ацилпиразолов мономерную структуру с тремя лигандами, хелатирующими центральный атом атомами кислорода депротонированной β-дикетонной группировки.

В настоящей работе описаны синтез и строение анионных комплексов катионов европия(III) с 3-метил-1-фенил-4-формилпиразолоном-5.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

3-Метил-1-фенил-4-формилпиразолон-5 получали по литературным методикам [6]. Исследуемые координационные соединения синтезировали следующим образом. К суспензии 0,16 г (4 ммоль) мелкоизмельченного гидроксида натрия в 25 мл 96 %-ного этанола добавляли 0,808 г (4 ммоль) 3-метил-1-фенил-4-формилпиразолона-5. Полученную смесь перемешивали на магнитной мешалке до полного растворения осадка (20-30 минут). Затем добавляли раствор 1 ммоль хлорида европия в 10 мл этанола, перемешивали еще полчаса, фильтровали и оставляли для кристаллизации. Выделившееся через сутки мелкокристаллическое вещество отделяли фильтрованием, промывали на фильтре небольшим количеством этанола и сушили на воздухе. Выход продукта составлял 55 - 60 % от теоретически возможного. По данным элементного и термогравиметрического анализа состав комплекса отвечает формуле $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})][\text{EuL}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (HL = 3-метил-1-фенил-4-формилпиразолон-5). Добавление в реакционную смесь иодида тетрабутиламмония позволяет выделить комплекс состава $[\text{NBu}_4][\text{EuL}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с выходом 40-60 %.

$[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})][\text{EuL}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I). Найдено, %: С 51,94; Н 4,36.

Для $\text{C}_{44}\text{H}_{42}\text{EuN}_8\text{O}_{10}$ вычислено, %: С 51,12; Н 4,09.

$[\text{NBu}_4][\text{EuL}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (II). Найдено, %: С 57,33; Н 5,78.

Для $\text{C}_{60}\text{H}_{76}\text{N}_9\text{O}_8\text{Eu}$ вычислено, %: С 58,37; Н 6,20.

При перекристаллизации из метанола комплекс I сохраняет сольватный состав, комплекс II теряет две молекулы воды, образуя комплекс $[\text{NBu}_4][\text{EuL}_4]$ (IIa).

Рентгеноструктурный анализ монокристаллов, выращенных кристаллизацией из метанола, выполнен на дифрактометре Bruker Smart APEX II, оборудованном CCD-детектором и источником монохроматического излучения (MoK_α , $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) с использованием стандартной процедуры [7]. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены в полноматричном анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода генерированы геометрически и уточнены в модели “наездника”. Расчеты проведены с использованием программ SHELXL97 [8]. Детали рентгенографического эксперимента представлены в табл. 1. Полный набор рентгеноструктурных данных будет депонирован в Кембриджский банк структурных данных.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным рентгеноструктурного анализа исследуемые координационные соединения имеют ионное строение. Катионы европия связаны с четырьмя депротонированными остатками 5-гидрокси-4-формилпиразола, хелатирующими центральный атом атомами кислорода карбонильной и депротонированной гидроксильной группы (рис. 1).

Таблица 1.

Кристаллографические данные и детали расшифровки структуры комплексов I и IIa

Параметр	I	IIa
Состав	[Na(H ₂ O)][EuL ₄]·H ₂ O	[NBu ₄][EuL ₄]
Брутто-формула	C ₄₄ H ₄₀ EuN ₈ NaO ₁₀	C ₆₀ H ₇₂ EuN ₉ O ₈
Размеры кристалла, мм	0,45x0,24x0,14	0,18x0,06x0,04
M _r	1015,79	1199,23
Сингония	тетрагональная	орторомбическая
Простр. группа	<i>I</i> $\bar{4}$ <i>c</i> 2	<i>Iba</i> 2
<i>a</i> (Å)	16,365(1)	16,428(2)
<i>b</i> (Å)	16,365(1)	16,749(2)
<i>c</i> (Å)	16,3654(10)	16,231(2)
<i>Z</i>	4	4
V(Å ³)	4383,1(3)	4465,9(11)
Температура (К)	296(2)	296(2)
μ(мм ⁻¹)	1,508	1,48
d(выч.) (г/см ³)	1,539	1,784
варьирование θ (град)	3,05 - 30,37	1,7 - 26,4
Диапазон изменения индексов	-22 < h < 18 -23 < k < 17 -23 < l < 17	-20 < h < 20 -20 < k < 20 -20 < l < 20
Измерено рефлексов	11387	19921
Число независимых отражений	3189	4580
R	0,0325	0,038
R _w	0,0851	0,115
GOOF	0,991	1,000
Δρ, max., min. (e·Å ⁻³)	0,080; -0,563	0,85; -0,89

Образующиеся хелатные циклы практически плоские, отклонения катиона европия от плоскости, образованной хелатофорной группой, не превышает 0,018 Å для соединения **I** и 0,020 Å для соединения **IIa**.

Хелатирующие лиганды структурно эквивалентны. Длины связей, образованных катионами европия с эндоциклическими и экзоциклическими атомами кислорода заметно отличаются (2,366 и 2,467 Å; 2,373 и 2,462 Å соответственно для соединений **I** и **IIa**), что свидетельствует об асимметричной координации лиганда. В то же время сопоставление длин связей углерод-кислород (1,257 и 1,241; 1,262 и 1,244 Å соответственно) свидетельствует о высокой степени делокализации, характерной для β-дикетонатов металлов. Длины связей и валентные углы в пределах остальной части органических лигандов близки к обычным величинам [9]. Геометрия координационного полиэдра катиона европия соответствует слегка искаженной квадратной антипризме.

Катионы натрия в комплексе $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})][\text{EuL}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ разупорядочены по двум позициям, и сближены с атомом кислорода разупорядоченной по двум позициям молекулы воды ($\text{Na} \dots \text{O}$ 2,817 Å), а также двумя атомами азота пиразольных гетероциклов ($\text{Na} \dots \text{N}$ 2,870 Å). Это приводит к объединению комплексных анионов с образованием двух взаимопроникающих полимерных каркасных структур (рис. 2).

Катион тетрабутиламмония в структуре комплекса **IIa** имеет локальную симметрию C_2 . При этом бутильные радикалы сильно разупорядочены.

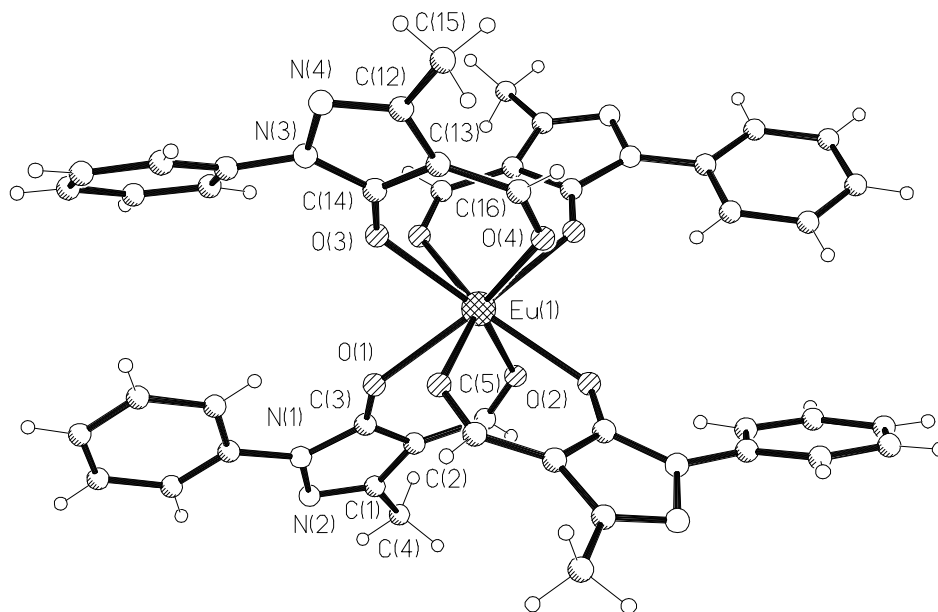


Рис. 1. Общий вид и нумерация атомов для аниона $[\text{LnL}_4]$ в кристаллических структурах комплексов **I** и **IIa**.

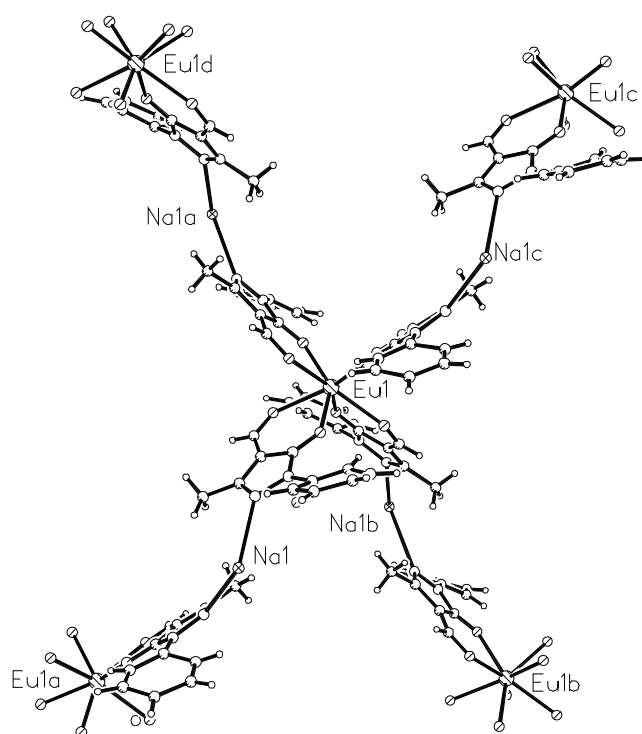


Рис. 2. Фрагмент кристаллической структуры координационного соединения $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})][\text{EuL}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (комплекс I).

Таблица 2.
Основные длины связей при катионе европия и в хелатоформной группировке пиразольного лиганда

Связь	I	IIa
Eu—O1	2,366(3)	2,373(4)
Eu—O2	2,467(4)	2,462(5)
Eu—O3	2,366(3)	2,374(4)
Eu—O4	2,467(4)	2,444(5)
O1—C3	1,257(5)	1,262 (8)
O2—C5	1,241(5)	1,241 (8)
O3—C14	1,257(5)	1,267 (8)
O4—C16	1,241(5)	1,244 (8)

ВЫВОД

В результате проведенного исследования объективно установлена кристаллическая структура анионных комплексов европия состава $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})][\text{EuL}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{NBu}_4][\text{EuL}_4]$ (HL = 3-метил-1-фенил-4-формилпиразолон-5).

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. Елисеєва // Журн. неорган. химии. – 2006 – Т. 51. - № 1. – С. 80-96.
3. Pettenari C. Synthesis, structure and luminescence properties of new rare earth metal complexes with 1-phenyl-3-methyl-4-acylpyrazol-5-ones / C. Pettenari, F. Marchetti, R. Pettenari [et al.] // J. Chem. Soc. Dalton Trans. - 2002. - № 7. - P. 1409-1415.
4. Marchetti F. Acylpyrazolone ligands: Synthesis, structures, metal coordination chemistry and applications // F. Marchetti, Pettinari C., Pettinari R. // Coord. Chem. Rev. - 2005. - Vol. 249. - P. 2909-2945.
5. Шульгин В.Ф. Молекулярное строение и кристаллическая структура биядерного комплекса лантана с 5-гидрокси-3-метил-1-фенил-4-формилпиразолом / В.Ф. Шульгин, С.В. Абхаирова, О.В. Конник [и др.] // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия «Биология и химия». – 2009. - Т. 22 (61). - № 4. - С. 332-337.
6. Квитко И.Я. О строении продукта гидролиза 1-фенил-3-метил-4-диметиламинометил-5-пиразолон-5 / И.Я. Квитко, Б.А. Порай-Кошиц // ЖОХ. -1964. – Т.34, № 9. – С. 3005-3012.
7. SMART (Control) and SAINT (Integration) Software, Version 5.0, Bruker AXS Inc., Madison(WI), 1997.
8. Sheldrick G.M. SHELX97. Program for the Solution of Crystal Structures / G.M. Sheldrick. - Göttingen University, Göttingen (Germany), 1997.
9. Allen F.H. 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.

Шульгин В.Ф. Кристалічна структура аніонних комплексів европію з 3-метил-1-феніл-4-формілпіразолоном-5 / В.Ф. Шульгин, С.В. Абхаїрова, О.В. Конник, Е.Б. Русанов, Г.Г. Александров, І.Л. Єрьоменко // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2011. – Т. 24 (63), № 2. – С. 402-407.

Синтезовані і досліджені методами рентгеноструктурного аналізу координаційні сполуки складу $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})][\text{EuL}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ і $[\text{NBu}_4][\text{EuL}_4]$ (HL = 3-метил-1-феніл-4-формілпіразолон-5). Встановлено, що комплексні аніони мають геометрію квадратної антипризми й містять чотири депротоновані залишки енольної форми піразолону.

Ключові слова: европій, 4-ацїлпіразолон-5, рентгеноструктурний аналіз.

Shul'gin V.F. Crystal structure of the anionic complexes of europium with 3-methyl-1-phenyl-4-formylpirazolone-5 / V.F. Shul'gin, S.V. Abkhairova, O.V. Konnic, E.B. Rusanov, G.G. Alexandrov, I.L. Eremenko // Scientific Notes of Taurida V. Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2011. – Vol. 24 (63), No. 2. – P. 402-407.

The coordination compounds $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{EuL}_4]$ and $[\text{NBu}_4][\text{EuL}_4]$ (HL = 3-methyl-1-phenyl-4-formylpirazolone-5) were synthesized and investigated by X-Ray analysis method. This is found that anionic complexes have a square antiprismatic geometry and contains four residues of pirazolone.

Keywords: europium, 4-acylpirazolone-5, X-Ray analysis.

Поступила в редакцію 30.05.2011 г.