

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ  
ТАВРИЧЕСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени В.И. ВЕРНАДСКОГО

На правах рукописи

БЕКIROVA ЗАРЕМА ЗЕЙТУЛЛАЕВНА

УДК 546.650 : 547.77 : 548.3 : 535.375

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ  
ЛАНТАНИДОВ С АЦИЛДИГИДРАЗОНАМИ  
3-МЕТИЛ-1-ФЕНИЛ-4-ФОРМИЛПИРАЗОЛ-5-ОНА**

02.00.01 – неорганическая химия

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:  
Шульгин Виктор Федорович,  
д.х.н., профессор

Симферополь – 2014

## СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	4
ВВЕДЕНИЕ	5
РАЗДЕЛ 1. КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЛАНТАНИДОВ С АЦИЛГИДРАЗОНАМИ И АЦИЛПИРАЗОЛОНАМИ (обзор литературы)	10
1.1 Координационные соединения лантанидов с ацилпиразолонами	12
1.2 Координационные соединения лантанидов с ацилгидразонами	26
1.3 Выводы к обзору литературы	33
РАЗДЕЛ 2. СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ И МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ (Экспериментальная часть)	35
2.1 Синтез 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она	35
2.2 Синтез диацилдигидразонов	38
2.3 Синтез исследуемых координационных соединений	40
2.4 Элементный анализ и физико-химические методы исследования синтезируемых соединений	40
РАЗДЕЛ 3. КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЛАНТАНИДОВ С ДИАЦИЛДИГИДРАЗОНАМИ 3-МЕТИЛ-1-ФЕНИЛ-4-ФОРМИЛПИРАЗОЛ-5-ОНА	47
3.1 Комплексы лантанидов с диацилдигидразонами предельных дикарбоновых кислот и 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она	48
3.1.1 Синтез, установление состава и строения	48
3.1.2 Исследование люминесцентных свойств комплексов	67
3.2 Комплексы лантанидов с диацилдигидразонами имино-, оксо- и тиодиуксусной кислот	72
3.3 Магнитные свойства комплексов гадолиния и диспрозия с ацилдигидразонами 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она	90
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	98

	3
ВЫВОДЫ	105
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	107
ПРИЛОЖЕНИЕ	128

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ДТА – дифференциальный термический анализ

КС – координационное соединение

КП – координационный полиэдр

КЧ – координационное число

ПЛБ – пленки Ленгмюра-Блоджет

РЗЭ – редкоземельные элементы

РСА - рентгеноструктурный анализ

ТГ – термогравиметрия

ТГА – термогравиметрический анализ

ФЛ - фотолюминесценция

ЭЛ – электролюминесценция

ЭЛУ – электролюминесцентное устройство

AlQ – 8-оксихинолилат алюминия

Віру –  $\alpha, \alpha'$ -бипиридин

DMFA – диметилформамид

DMSO – диметилсульфоксид

ITO –индий-олово оксид

Ln – лантанид

TPPO – трифенилфосфиноксид

Phen - 1,10-фенантролин

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы.** Химия координационных соединений лантанидов в последние годы получила бурное развитие в связи с расширением возможностей их практического применения в различных областях науки, техники и медицины. Комплексы лантанидов с органическими лигандами используют при конструировании молекулярных магнитов, люминесцентных устройств, катализаторов, молекулярных сит, датчиков, а также в бесконтактной диагностике в качестве люминесцентных меток [1-12]. Особое внимание уделяется координационным соединениям неодима(III) и иттербия(III), излучающим в ближнем ИК-диапазоне. Низкое значение энергии излучающих уровней данных ионов позволяет большинству органических лигандов работать как эффективные фотоантенны и использовать комплексы на их основе для ранней диагностики онкологических заболеваний [13, 14]. Кроме этого, комплексы лантанидов могут применяться как зонды для исследования различных химических и биохимических процессов при их направленном внедрении в биомолекулы (ДНК, РНК, протеины, антитела) [15, 16]. В ряде работ описано проявление координационными соединениями лантанидов противоопухолевой, антивирусной и антимикробной активности [15-17].

В последние десятилетия значительно увеличился интерес к координационным соединениям лантанидов с 4-ацилпиразолонами и их производными, что связано с разнообразием их свойств и расширением сферы их практического применения в качестве функциональных материалов различного назначения [18-22]. Однако комплексы лантанидов с некоторыми лигандами данного класса изучены не в полном объеме. К их числу относятся координационные соединения азотсодержащих производных 4-ацилпиразолонов, в том числе 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5она. Наличие в молекуле этого соединения альдегидной группы способствует синтезу на ее основе разнообразных производных, в первую очередь, оснований Шиффа и ацилгидразонов.

**Связь работы с научными программами, планами, темами.**

Диссертационная работа выполнена в рамках плановых тем кафедры общей и физической химии Таврического национального университета имени В.И.Вернадского «Координационные соединения дикарбоновых кислот и их производных» (номер государственной регистрации 0106U001316, 2006-2010 гг.) и «Спейсерированные координационные соединения» (номер государственной регистрации 0111U000685, 2011-2014 гг.).

**Цель и задачи исследования.** Целью диссертационной работы является синтез и определение физико-химических свойств новых координационных соединений лантанидов на основе дигидразонов дикарбоновых кислот и 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она как потенциальных эмиттеров для люминесцентных устройств и магнитных материалов.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

- синтезировать ацилдигидразоны 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она;
- определить оптимальные условия синтеза координационных соединений лантанидов с ацилдигидразонами 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она;
- синтезировать координационные соединения Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy с ацилдигидразонами 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она;
- установить состав и строение синтезированных комплексов;
- определить люминесцентные и магнитные свойства координационных соединений лантанидов с ацилдигидразонами 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она.

*Объект исследования:* образование спейсерированных биядерных координационных соединений.

*Предмет исследования:* химический синтез, структура, спектральные и магнитные свойства комплексов лантанидов с ацилдигидразонами 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она.

**Методы исследования:** при исследовании состава и свойств комплексов лантанидов использовали химический и термогравиметрический анализ. Структурные особенности синтезированных соединений определены методами ИК, ЭПР и люминесцентной спектроскопии, статичной и динамичной магнитной восприимчивости и рентгеноструктурного анализа.

**Научная новизна полученных результатов.**

Впервые проведено целенаправленное исследование спейсерированных биядерных комплексов лантанидов с ацилдигидразонами предельных дикарбоновых кислот и 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она. Получено 43 новых координационных соединения лантана, неодима(III), самария(III), европия(III), гадолиния(III), тербия(III) и диспрозия(III).

По данным рентгеноструктурного анализа восьми синтезированных соединений установлено, что ацилдигидразоны 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она образуют спейсерированные биядерные комплексы лантанидов.

На основании исследования оптических свойств синтезированных соединений, установлено, что комплексы неодима(III) и самария(III) проявляют интенсивную люминесценцию в характерных для этих ионов областях спектра, при этом изменение длины алифатического спейсера позволяет управлять интенсивностью свечения.

Обнаружено необычное соотношение интенсивности люминесценции координационных соединений европия(III) и самария(III) с ацилдигидразонами 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она, дано объяснение этому явлению.

Исследованы магнитные свойства спейсерированных биядерных комплексов гадолиния(III) и диспрозия(III). Установлено, что комплекс диспрозия с ацилдигидразоном 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она и иминодиуксусной кислоты проявляет свойства молекулярного магнита.

**Практическое значение полученных результатов.** Полученные данные расширяют объем знаний в области координационной химии

лантанидов и могут быть использованы при целенаправленном синтезе новых функциональных материалов. Результаты исследования комплексов самария(III) и неодима(III) на основе ацилдигидразонов 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она свидетельствуют о перспективности их использования в качестве люминесцентных материалов. Данные магнетохимического эксперимента комплексов гадолиния(III) и диспрозия(III) показали, что данные соединения интересны с точки зрения создания новых магнитных материалов.

Комплексы диспрозия(III) с ацилдигидразонами 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она подавляют развитие плесени, причем фунгицидная активность препаратов усиливается при увеличении алифатического спейсера.

**Личный вклад соискателя.** Синтез лигандов и координационных соединений на их основе, а также их исследование методами ИК-спектроскопии и термогравиметрии осуществлены автором. Рентгеноструктурные исследования проведены совместно с к.х.н., старшим научным сотрудником Г.Г. Александровым (ИОНХ РАН, г. Москва). Исследование спектров люминесценции проведено совместно с д.х.н., профессором С.Б. Мешковой (Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, г. Одесса). Магнетохимические исследования проведены совместно с Н.Н. Ефимовым и д.х.н. В.В. Мининым (ИОНХ РАН, г. Москва). Постановка цели и задач исследования, интерпретация и анализ полученных данных и результатов работы проведены совместно с научным руководителем при участии к.х.н., доцента О.В. Конника (директор ГП "Севастопольский центр стандартизации, метрологии и сертификации").

**Апробация результатов диссертации.** Материалы диссертации были доложены на следующих конференциях: XII Всеукраинская конференция студентов и аспирантов «Сучасні проблеми хімії» (Киев, 2011), International Conferences "Applied Physico-inorganic chemistry" (Sevastopol, 2011, 2013), Четвертая Всеукраинская конференция студентов и аспирантов "Хімічні

Каразінські читання – 2012" (Харьков, 2012), XIV и XV конференции молодых ученых и студентов-химиков южного региона Украины с международным участием (Одесса, 2012, 2013), XLI и XLII научные конференции профессорско-преподавательского состава, аспирантов и студентов Таврического национального университета имени В.И. Вернадского (Симферополь, 2012, 2014), International Conference «Functional materials» (Ялта, Гаспра, 2013).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 8 статей и тезисы 9 докладов, получен патент Украины на полезную модель.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация изложена на 129 страницах машинописного текста, состоит из введения, 3 разделов, выводов, списка использованных источников, включающего 179 наименований, содержит 30 рисунков и 25 таблиц, и приложение на 1 странице.

**РАЗДЕЛ 1**  
**КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЛАНТАНИДОВ С**  
**АЦИЛГИДРАЗОНАМИ И АЦИЛПИРАЗОЛОНАМИ**  
**(Обзор литературы)**

Интересной особенностью координационных соединений лантанидов является способность к фото- и электролюминесценции, обусловленной f-f-переходами. Фотолюминесценция неорганических соединений РЗЭ недостаточно интенсивна, потому что поглощение самого иона очень мало. Для увеличения люминесцентной активности лантанидов обычно используют комплексообразование с органическими лигандами. Из-за экранирования внешней электронной оболочкой 4f-орбитали являются малодоступными для образования  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей, поэтому химическая связь в координационных соединениях лантанидов носит преимущественно ионный характер [23, 24]. При этом лиганды, содержащие хелатирующие группировки с донорными атомами азота и карбоксильными группами (комплексоны), образуют наиболее устойчивые комплексы [25-27].

Механизм люминесценции комплексов лантанидов изучен достаточно подробно и схематически представлен на рис. 1.1 [28, 29]. Согласно общепринятым представлениям молекула органического лиганда, поглотив квант света, переходит в возбужденное синглетное состояние ( $S_1$ ), из которого она может вернуться в основное состояние  $S_0$ , излучая квант света ( $S_1 \rightarrow S_0$ , флюоресценция лиганда), либо за счет быстрого процесса интеркомбинационной конверсии перейти в триплетное состояние  $T_1$ , обладающее большей продолжительностью жизни. С триплетного уровня молекула может вернуться в основное состояние в результате запрещенного по спину перехода ( $T \rightarrow S_0$ , фосфоресценция лиганда). Но если триплетный уровень лиганда расположен выше резонансного уровня иона  $Ln^{3+}$ , возбуждение может быть передано на центральный ион, что является

специфической особенностью комплексов лантанидов с органическими лигандами [30, 31].

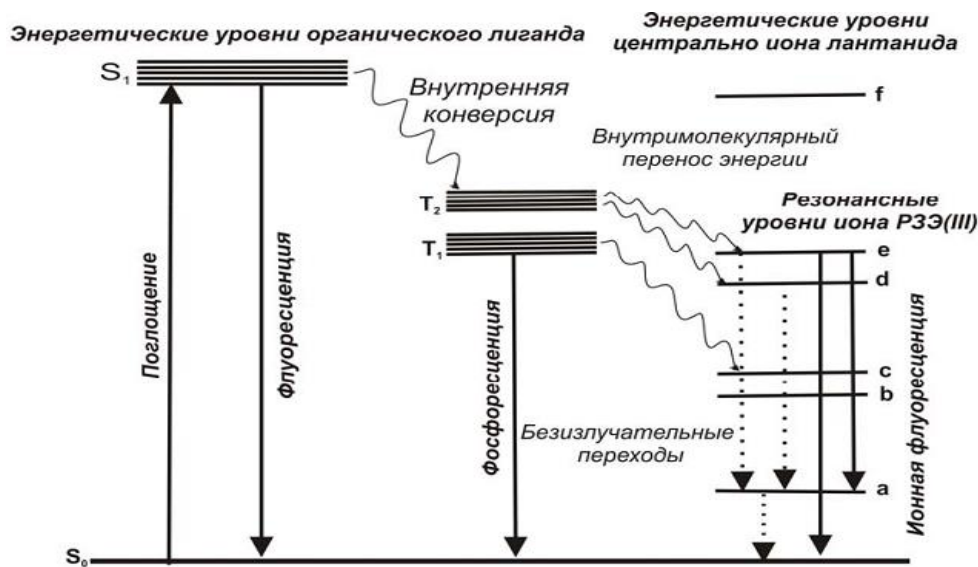


Рис. 1.1. Механизм передачи энергии на ион лантанида

Электронные спектры ионов лантанидов обусловлены переходами в 4f-слое, экранированном от воздействия внешних полей замкнутыми электронными 5s- и 5p-оболочками, что обеспечивает сужение линии испускания до 10 нм, недостижимое для других люминофоров. Взаимодействие 4f-электронов с полем лигандов приводит к частичному или полному снятию вырождения, что вызывает расщепление энергетических уровней [32,33].

Интенсивность люминесценции ионов лантанидов в комплексных соединениях определяется процессами передачи энергии с триплетного состояния лиганда на резонансный уровень ионов лантанидов, а также процессами безызлучательной дезактивации возбужденных синглетных и триплетных уровней лиганда и излучательных уровней иона лантанида, обусловленных природой лиганда, влиянием растворителя и температуры [30, 31]. Такой механизм открывает возможность направленного синтеза комплексов, характеризующихся высоким выходом люминесценции. В подходящей паре лантанид – лиганд должны выполняться следующие условия:

1. Энергия резонансного уровня лантанида должна быть ниже, чем энергия триплетного уровня лиганда, чтобы вероятность перехода с триплетного уровня лиганда на резонансный уровень центрального атома была высока.

2. Вероятность безызлучательной дезактивации резонансного уровня лантанида должна быть мала по сравнению с вероятностью излучательного перехода [32].

Дезактивация через колебания окружающих ион Ln(III) молекулярных групп встречается наиболее часто и вносит наибольший вклад. Так, например, в водных растворах взаимодействие с молекулами воды приводит к значительному тушению люминесценции через O–H колебания ( $\nu \sim 3600 \text{ см}^{-1}$ ). Колебания гидроксогрупп вносят наибольший вклад в процессы безызлучательной дезактивации ионов лантанидов, но возможна дезактивация и через колебания связей N–H ( $\nu \sim 3300 \text{ см}^{-1}$ ) и C–H ( $\nu \sim 2900 \text{ см}^{-1}$ ). Безызлучательные процессы, оказывая отрицательное воздействие на эффективность люминесценции, могут быть использованы для изучения строения, определения констант устойчивости комплексов лантанидов в растворах, а также для определения числа координированных молекул воды [32, 33].

Одной из основных задач при исследовании люминесцентных материалов является определение их эффективности, мерой которой служат такие величины, как интенсивность, время жизни возбужденного состояния, квантовый выход люминесценции, который определяется относительно известных устойчивых люминофоров [34].

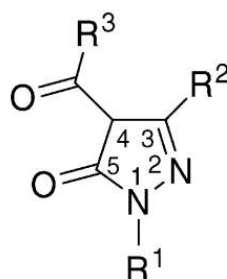
### **1.1 Координационные соединения катионов лантанидов с ацилпиразолонами**

Ацилпиразолоны – это интересный класс  $\beta$ -дикетонов, содержащих хелатофорную группировку в пиразольном кольце. Впервые ацилпиразолоны

были открыты в конце XIX века [35], однако удобный метод получения 1-фенил-3-метил-4-ацилпиразол-5-она был описан Дженсенем в 1959 году [36] и позже усовершенствован И.Я. Квитко и Б.А. Порай-Кошицом [37].

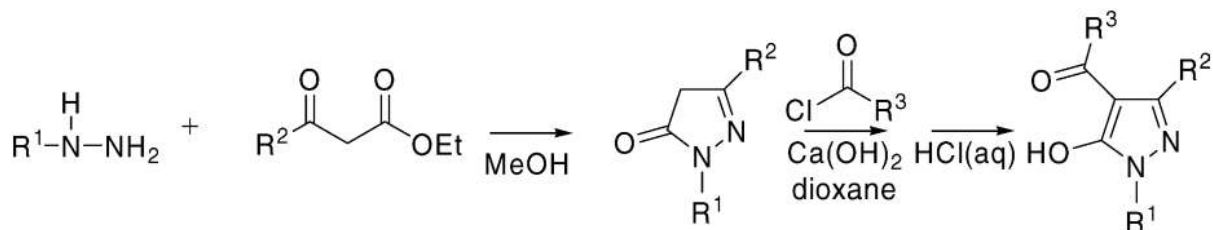
Координационная химия ацилпиразолонов вызывает в последние десятилетия повышенный интерес исследователей. Интенсивная окраска и слабая растворимость данных комплексов позволяет применять их в аналитической химии. Кроме того, комплексообразование ацилпиразолонами используется для разделения металлов с похожими свойствами, например, лантанидов и актинидов [19-22].

Данный класс соединений имеет большое количество производных, содержащих дополнительные донорные атомы, однако наибольший интерес вызывает координационная химия 1- $R^1$ -3- $R^2$ -4- $R^3$ (C=O)-пиразол-5-онов, общей формулы HL, где H – подвижный атом водорода.



Заместители  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  указываются сверху справа от L, например  $L^R$ .

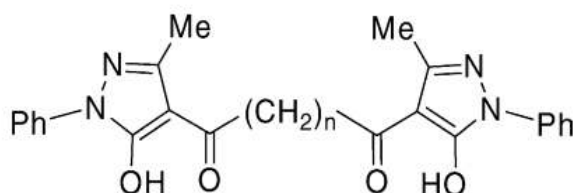
Классическим методом синтеза ацилпиразолонов является взаимодействие соответствующих ацилхлоридов с 3-метил-1-фенилпиразол-5-оном. Последний получают конденсацией фенилгидразина с ацетоуксусным эфиром. Ацилирование легко происходит при четвертом атоме углерода пиразольного кольца в присутствии основания (гидроксид кальция) в диоксане при кипячении. Дальнейшая обработка реакционной смеси эквивалентным количеством кислоты дает ацилпиразолон с большим выходом [37, 38].



Для получения производных с трифторметильным или гептафторпропильным радикалами реакцию проводят при 0 °С в пиридине, который используют как растворитель и основание. В качестве реагентов используют 3-метил-1-фенил-пиразол-5-он и фторангидриды соответствующих кислот [39].

Изменение радикалов  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  позволяет получать ацилпиразолоны с разными электронными свойствами и структурой. Использование разных гидразинов при синтезе 3-метил-1- $R^1$ -пиразол-5-онов ( $R^1 = -CH_3$ ,  $-C_6H_4-NO_2$ ,  $-C_6H_4-CF_3$ ,  $-C_5H_4N$ ) приводит к образованию ацилпиразолонов с различными группами в положении  $N^1$  [40-42]. Также можно менять и заместители в положении  $C^3$ , однако больший интерес у исследователей вызывает введение заместителя в 4-ом (ацильном) положении, что связано с легкостью такого превращения путем использования при синтезе разных ацилхлоридов. Так, например, были описаны ацилпиразолоны с фурановым и тиофеновым кольцами в ацильном положении [43, 44].

Одними из интересных производных являются лиганды типа  $NL(CH_2)_nNL$ , в которых ацилпиразолоновые фрагменты связаны полиметиленовым спейсером разной длины ( $n = 0-8, 10, 20$ ):

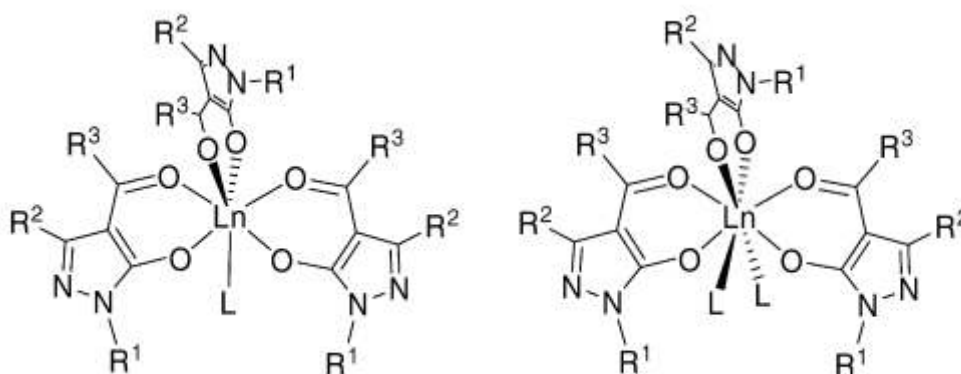


Это потенциальные тетрадентатные бис-хелатирующие агенты, которые могут быть получены с использованием соответствующих диацилхлоридов [45]. Аналогично можно получить производные с



Енольная форма **a** доминирует в неполярных растворителях. Наличие фенильного радикала в положении С<sup>3</sup> стабилизирует амино-дикетоформу **b**. Аналогичная ситуация наблюдается и при наличии Ph-*p*-CF<sub>3</sub>-радикала в положении N<sup>1</sup>. Рентгеноструктурный анализ некоторых ацилпиразолонов показал, что лиганд из хлороформа кристаллизуется в енольной форме. Амино-дикетонная форма **b**, которая устойчива благодаря наличию сетки межмолекулярных связей N–H···O, преобладает при кристаллизации из полярного растворителя, например, метанола [39, 50, 51].

Координационные соединения на основе производных пиразолона вызывают большой интерес благодаря применению в различных областях [5-9, 11]. Способность к люминесценции ацилпиразолонатных комплексов лантанидов значительно увеличило интерес к химии данных соединений. Ацилпиразолонатные комплексы можно синтезировать реакцией лиганда с хлоридом, нитратом или перхлоратом лантанида в водно-этанольном растворе в присутствии основания (например, NaOH). Обычно образуются комплексы молекулярного или ионного типа, где катион Ln<sup>3+</sup> проявляет координационные числа семь или восемь.



В 1978 году были описаны комплексы состава  $[\text{Ln}(\text{L}^{\text{Ph}})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$  ( $n = 4$  для La–Sm и  $n = 1$  Eu–Yb, Y),  $[\text{Ln}(\text{L}^{\text{Ph}})_3(\text{py})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ ,  $[\text{Ln}(\text{L}^{\text{Ph}})_3(\text{NL}) \cdot \text{EtOH}]$  (NL = Vipry, Phen),  $[\text{NH}_4][\text{Ln}(\text{L}^{\text{Ph}})_4] \cdot \text{EtOH}$  [52]. Исследованы комплексы тербия(III) и гадолиния(III) на основе 1-фенил-3-метил-4-ацилпиразол-5-она общей

формулы  $[\text{LnL}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , где в четвертом положении находятся ацетил-, пропионил-, изобутирил-, неовалерил- и бензоил-радикалы. Методом РСА определена кристаллическая структура комплекса  $[\text{Tb}(\text{PMPP})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , где PMPP – 1-фенил-3-метил-4-пропионил-5-пиразолон. Изучены люминесцентные свойства комплекса [53].

Позже были изучены смешанно-лигандные комплексы катионного типа  $\text{Na}[\text{M}(\text{acac})_3(\text{L})]$  ( $\text{M} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Ne}, \text{Gd}, \text{L} = \text{L}^{\text{Me}}, \text{L}^{\text{Ph}}$ ), в которых КЧ = 8 [30].

В работе [12] описаны электро- и фотолюминесценция гетеролигандного комплекса  $\text{Eu}(\text{TТА})_2(\text{PMВВР})\text{Phen}$ , ТТА – тиофенилтрифторацетон, PMВВР – 1-фенил-3-метил-4(4-бутилбензоил)-5-пиразолон. Наличие атомов азота в пиразольном кольце обуславливает наличие дырочной проводимости комплекса. Изученное КС обладает интенсивной фото- и электролюминесценцией, описан трехслойный ЭЛУ на его основе. Изучены люминесцентные свойства КС  $[\text{Eu}(\text{PMВР})_3 \cdot \text{Phen}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{Eu}(\text{PMСР})_3 \cdot \text{Phen}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , где PMВР – 1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолон, PMСР – 1-фенил-3-метил-4-хлорацето-5-пиразолон. В спектрах люминесценции наблюдается четкое расщепление полос люминесценции, что говорит о низкой симметрии координационного полиэдра [54].

Из-за большого атомного радиуса иона лантаниды образуют устойчивые анионные комплексы с объемными органическими катионами во внешней сфере, такими как тетрабутиламмоний-, пиперидиний-, пиридиний-катион [55], а также катионами натрия или аммония [56]. Стабильность соединений тем выше, чем больше катион. В работе [57] описаны комплексы состава  $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{LnL}_4]^-$ , HL – 1-фенил-3-метил-4-тиофенилпиразол-5-он, Ln – Tb, Eu, Lu. Структура соединений установлена по данным РСА. Координационное число катиона лантанида равно восьми, геометрия КП – искаженная квадратная антипризма, образованная восемью атомами кислорода от четырех лигандов (рис. 1.2). Стабилизация структуры происходит за счет образования водородной связи между катионом гидроксония и атомом азота пиразолона.

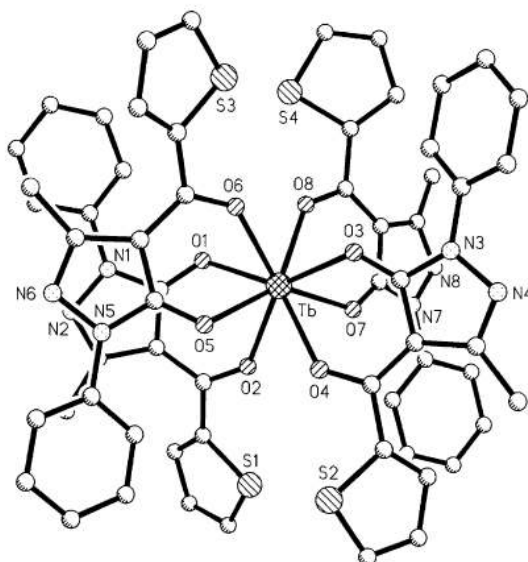


Рис. 1.2. Структура комплекса  $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{TbL}_4]^-$ , HL – 1-фенил-3-метил-4-тиофенилпиразол-5-он

Описаны синтез и строение комплексов  $[\text{Ln}(\text{HAAP})_2(\text{NO}_3)_3]$ , где Ln = La(III), Ce(III), Pr(III), Nd(III), Sm(III), Gd(III), HAAP – 3-{[2-(N-1-фенил-2,3-диметилпиразол-3-ин-5-он-4-ил)]гидразон}пент-2,3,4-трион. Установлено, что КЧ иона лантанида равно 12, координационный полиэдр образован хелатоформными группами двух лигандов и тремя бидентатными нитрат-анионами. Изучены магнитные свойства координационных соединений. Минимальное значение эффективного магнитного момента наблюдается у комплекса самария (1,52), максимальное – у соединения гадолиния (7,86). Экспериментальные значения магнитных моментов комплексов хорошо согласуются с теоретическими значениями для соответствующих ионов лантанидов. Это указывает на незначительное участие 4-f электронов в образовании связей [58].

Предыдущие исследования показали, что перераспределение электронной плотности путем введения донорных или акцепторных заместителей приводит к изменению энергии триплетного уровня лиганда и улучшает эффективность переноса энергии от фотоантенны к катиону РЗЭ, что приводит к увеличению интенсивности люминесценции [11, 59].

Установлена корреляция между интенсивностью люминесценции и жесткостью ацильного заместителя в 4-ацилпиразолоне. Показано, что такие радикалы как циклопентил- и этилциклопентил- уменьшают интенсивность люминесценции [60].

В работе [61] описаны синтез, строение и люминесцентные свойства комплексов Eu(III) и Tb(III) на основе 1-фенил-3-метил-4-адамантил-карбонил-пиразол-5-она (HL) состава  $[\text{LnL}_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$ ,  $[\text{H}_3\text{O}][\text{TbL}_4]$ ,  $[\text{LnL}_3(\text{N}-\text{N})]$ , где N-N – 1,10-фенантролин, 2,2'-бипиридин, 4,4'-диметил-2,2'-бипиридин. Геометрию координационного полиэдра Tb(III) можно описать как квадратную антипризму. Катион гидроксония связан водородными связями с атомами азота пиразольных колец соседних комплексов. Полученные КС проявляют красную (европий) и зеленую (тербий) люминесценцию. Квантовый выход комплексов тербия выше, чем у соответствующих комплексов европия.

КЧ иона Ln(III) в  $\beta$ -дикетонатах зависит от реакционной среды и радиуса иона РЗЭ. В работах [62, 63] показано, что ЦА комплекса  $[\text{Ln}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$  девятикоординирован. Уменьшение количества воды в реакционной смеси приводит к образованию семикоординированного моногидрата  $[\text{Ln}(\text{acac})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ . Однако в комплексах РЗЭ на основе 4-ацилпиразол-5-онов, КЧ Ln(III) равно восьми [64], независимо от условий, даже для самого маленького иона иттербия(III). В работах [57, 65] было показано, что перекристаллизация 4-ацилпиразол-5-онатных комплексов РЗЭ из смеси этанол: вода (1:1) приводит к образованию комплекса  $[\text{LnL}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ . Нагреванием комплексов такого состава в вакууме или перекристаллизацией из ацетона можно получить моногидратные комплексы [40]. Изучена кристаллическая структура подобных комплексов тербия на основе 1-фенил-3-метил-4-X-пиразол-5-она, где X – циклопентилкарбонил- или циклопентилпропионил-радикал. Геометрия координационного полиэдра комплекса – квадратная антипризма, образованная атомами кислорода трех хелатных групп бидентатного ацилпиразолоната, молекулы воды и этанола. КЧ

тербия в моногидратном комплексе равно 7, геометрия координационного полиэдра – октаэдр с вершиной. Показано, что комплексы тербия с КЧ 7 перспективны для создания супрамолекулярных структур [66].

Изучение трис(4-ацилпиразолонатов) РЗЭ показало, что на интенсивность люминесценции влияет заместитель в четвертом положении и наличие молекул воды или спирта во внутренней координационной сфере, которое приводит к безызлучательному переносу энергии от  $\text{Ln}^{+3}$  на ОН и СН-группы [67]. Удаление ОН-групп или замена молекул растворителя внутренней координационной сферы  $\text{Ln}^{+3}$  на нейтральные ароматические N-доноры приводит к значительному увеличению интенсивности люминесценции [68, 69].

В работе [60] описаны координационные соединения РЗЭ на основе 4-циклопентилкарбонил- и 4-циклопентилпропионилпиразол-5-она. В качестве дополнительного лиганда использованы 1,10-фенантролин и 4,7-дифенилфенантролин. Методом РСА определена структура анионного комплекса европия, геометрия координационного полиэдра которого соответствует квадратной антипризме с КЧ 8.

Квантовый выход и интенсивность люминесценции больше у комплекса с циклопентилкарбонильным заместителем в четвертом положении, что связано с наличием высокочастотных колебаний этиленовой группы ( $\nu(\text{C-H}) = 2850, 2930 \text{ см}^{-1}$ ) во втором случае. Присутствие молекул растворителя во внутренней координационной сфере комплексов приводит к увеличению ширины полосы люминесценции. Использование в качестве экстралигандов 1,10-фенантролина и 4,7-дифенилфенантролина приводит не только к усилению интенсивности люминесценции, но и к расщеплению полос, что связано с низкой симметрией образующихся КС. В случае комплексов тербия наблюдается аналогичная картина [60].

Хорошо известными ИК-эмиттерами являются ионы  $\text{Nd}^{+3}$ ,  $\text{Yb}^{+3}$ ,  $\text{Er}^{+3}$ , которые проявляют узкие полосы люминесценции в диапазоне 900–1600 нм [13]. В работе [14] описаны синтез и свойства КС эрбия на основе 1-фенил-3-

метил-4-третбутилбензоил-5-пиразолона (РТ), в качестве дополнительного нейтрального лиганда использован трифенилфосфиноксид (ТРРО).

Методом РСА изучена структура комплекса  $[\text{Er}(\text{РТ})_3 \cdot \text{ТРРО}]$ . Координационный полиэдр образован семью атомами кислорода: 6 от трех анионов РТ и один от ТРРО. Геометрия координационного полиэдра – слегка искаженная тригональная призма. Соединение проявляет интенсивную люминесценцию в характерном диапазоне и может быть использовано для получения лазеров с перестройкой частоты и оптических усилителей.

Большое количество работ посвящено синтезу и исследованию свойств комплексов лантанидов ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Sm} - \text{Lu}$ ) с полидентатными производными ацилпиразолонов [70, 71]. В работе [72] изучено строение полимерных комплексов лантанидов состава  $\text{Ln}(\text{Q})_3\text{L}$ , где  $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Gd}$ ;  $\text{HQ}$  – 1-фенил-3-метил-4- $\text{RC}(=\text{O})$ пиразол-5-он,  $\text{R}$ - тионил( $\text{R}_\text{S}$ ) или циклопентил( $\text{R}_{\text{CP}}$ );  $\text{L}$  – бис(дифенилфосфин)метан диоксид ( $\text{dppMO}_2$ ), бис(дифенилфосфин)этан диоксид ( $\text{dppEO}_2$ ), бис(дифенилфосфин)бутан диоксид ( $\text{dppBO}_2$ ). Данные соединения могут быть использованы как удобные жесткие вспомогательные строительные блоки для создания структурированных полимеров.

Моноядерные фрагменты  $\{\text{Ln}(\text{Q})_3\}$  связаны  $\text{dppXO}_2$  мостиками ( $\text{X} = \text{E}$  или  $\text{B}$ ) с образованием полимерных комплексов. С  $\text{dppMO}_2$  образуется мономерное производное. На рис. 1.3 изображена структура комплекса состава  $\text{EuL}^{\text{Rs}}_3(\text{dppMO}_2) \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}$ . Геометрия координационного полиэдра – квадратная антипризма, образованная шестью атомами кислорода депротонированного лиганда и двумя атомами кислорода от  $\text{dppMO}_2$ . Комплексы  $\{[\text{TbL}^{\text{Rcp}}_3(\text{dppVO}_2)]\}_\infty$  и  $\{[\text{EuL}^{\text{Rs}}_3(\text{dppVO}_2)]\}_\infty$  имеют полимерное строение. КЧ ионов лантанида равно 8, геометрия координационного полиэдра – квадратная антипризма. Молекулы  $\text{dppVO}_2$  выступают в качестве мостиков. Структура стабилизирована  $\pi$ -стекинговым взаимодействием между бензольным фрагментом лиганда и  $\text{dppVO}_2$ .

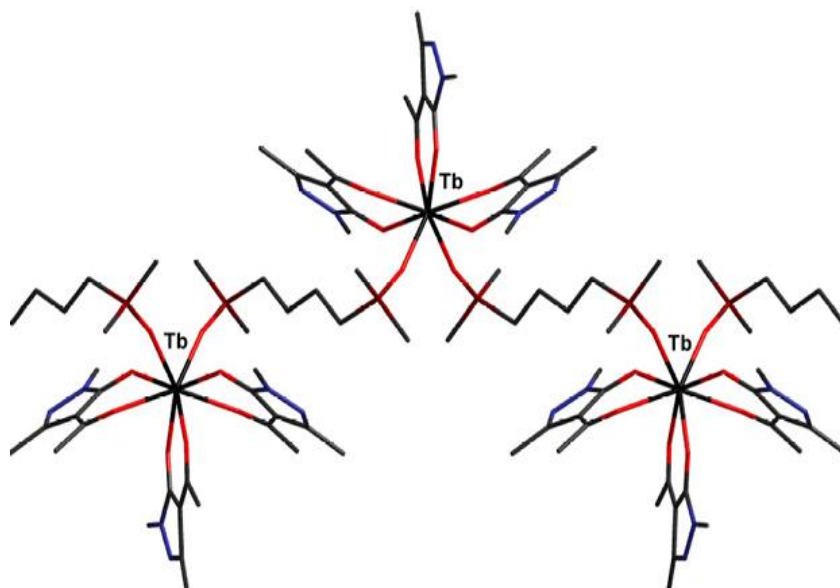


Рис. 1.3. Фрагмент полимерной цепочки комплекса  $\{[TbL^{Rcp}_3(dppVO_2)]\}_\infty$

Координационные соединения европия и тербия проявляют люминесценцию в характерных для данных катионов областях спектра. Интенсивность люминесценции мономерных комплексов больше, чем образованных ими полимеров. Авторы объясняют это наличием метиленовых групп в структуре полимеров. При записи спектров при 77 К интенсивность люминесценции полимеров значительно увеличивается, что связано с уменьшением интенсивности колебаний метиленовых групп [72].

В работе [73] описаны синтез и кристаллическая структура комплекса  $[Sm_2L_3] \cdot 7H_2O$ , где  $H_2L$  – это 1,3-бис(1'-фенил-3'-метил-5'-пиразолон-4')-1,3-пентандион (рис. 1.4). Строение комплекса установлено методом РСА. Каждый лиганд выполняет мостиковую функцию, связывая два катиона самария. Координационные полиэдры образованы шестью атомами кислорода от трех лигандов. Восьмикоординированные атомы самария образуются за счет дополнительной координации карбонильными атомами кислорода молекулы ДМФА. Геометрия координационных полиэдров может быть описана как квадратная антипризма.

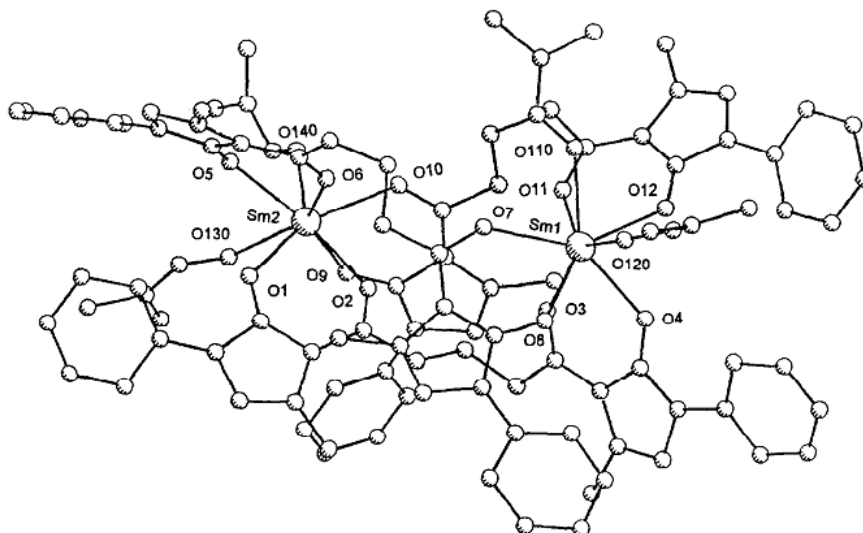


Рис.1.4. Структура соединения  $[Sm_2L_3] \cdot 7H_2O$

В работе [74] получены и исследованы анионные комплексы некоторых лантанидов ( $Ln = Y, Nd, La, Pr, Sm-Yb$ ) с 1,3-бис(1'-фенил-3'-метил-5'-пиразолон-4')-1,3-пентандионом. В качестве противоиона использован катион цетилтриметиламмония. КС изучены методами элементного и термогравиметрического анализа, ИК- и УФ-спектроскопии, а также спектроскопии ПМР. Изучены люминесцентные свойства комплексов. По результатам исследований авторы предполагают образование моноядерных комплексов. В спектрах люминесценции комплексов празеодима, самария, тербия, европия, диспрозия наблюдаются характерные для данных катионов полосы излучения.

При взаимодействии ацетата лантана с шестидентатным лигандом  $H_3L_3Ph$  в ДМСО был получен трехмерный кластер состава  $[La_8(L_3Ph)_8]$ . Рентгеноструктурный анализ данного соединения показал образование уникальной трехмерной кольцевой структуры (рис. 1.5). Катионы лантана образуют кластер в виде квадратной антипризмы. В данном соединении КЧ = 9 осуществляется за счет шести атомов кислорода лиганда и трех атомов кислорода молекул растворителя. Каждый катион лантана координирован тремя депротонированными хелатоформными группировками  $L_3Ph$  и каждый лиганд связан с тремя катионами лантана [75].

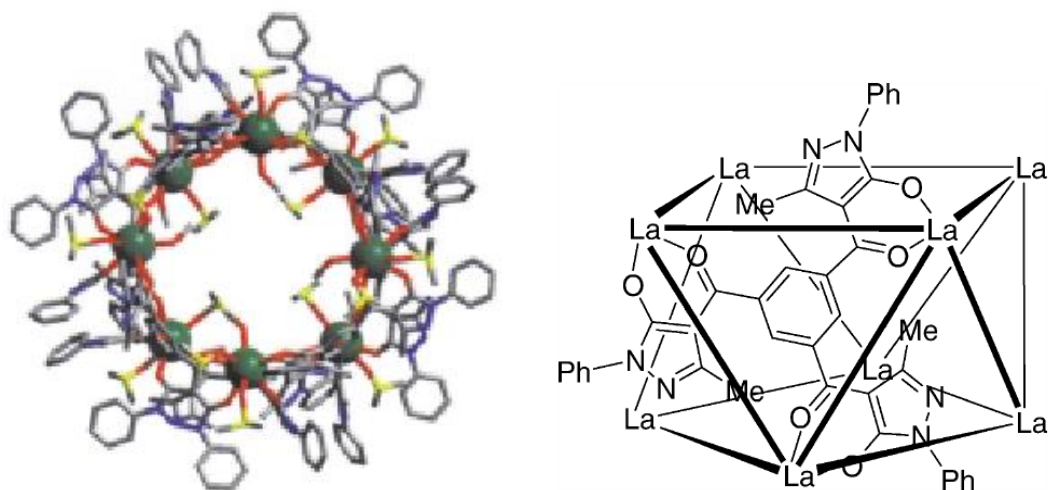


Рис. 1.5. Структура соединения  $[La_8(L_3Ph)_8]$

Комплексы лантанидов на основе 4-ацилпиразол-5-она широко используются при получении пленок Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ) [76-79], которые находят разнообразное практическое применение в различных областях науки и техники [4, 18, 71, 80-87]:

- электроника (наноитография с разрешением 20-50 нм, изолирующие и проводящие ультратонкие пленки, туннельные диэлектрики, пассивирующие и защитные покрытия, элементная база молекулярной электроники, матрицы, содержащие полупроводниковые наночастицы и матрицы для создания ультратонких слоев оксидов металлов);
- оптика (активные слои для записи информации оптическим способом и атомно-зондовым методом, фотохромные покрытия со встроенными светочувствительными белковыми молекулами, просветляющие покрытия, дифракционные решетки, интерференционные и поляризационные светофильтры);
- химия поверхности и частиц на поверхности, катализ, фильтрация и обратный осмос;
- микромеханика (антифрикционные покрытия);
- биосенсоры и датчики (электронные и электрохимические сенсоры на основе упорядоченных молекулярных структур со встроенными активными

молекулами или молекулярными комплексами).

Для получения пленок Лангмюра-Блоджетт на основе КС РЗЭ в качестве вспомогательного материала используют стеариновую кислоту, так как сами комплексы лантанидов плохо образуют тонкие пленки [88]. В работе [89] описаны оптические и электронные свойства пленки Лангмюра-Блоджетт, основанной на N-гексадецилпиридиний тетраакис-(1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолон)европии. В работе [90] показано, что наличие длинного алифатического заместителя (гексадеканоила) в 4-ацилпиразол-5-онах способствует лучшему образованию и устойчивости пленок Лангмюра-Блоджетт.

Обладающие эффективной электролюминесценцией приборы, основанные на тонких пленках комплексных полимерных соединений, перспективны с точки зрения создания тонких цветных дисплеев [91 - 95]. Описаны фото- и электролюминесценция комплексов тербия с 1-фенил-3-метил-4-R-пиразолоном-5 ( $R = \text{CH}_3-$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2-$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{N}-$ ,  $\text{Ph}_2\text{N}-$ ,  $\text{CH}_3\text{Ph}-$ ,  $\text{F}_7\text{C}_3-$ ) состава  $[\text{TbL}_3 \cdot \text{L}]$ , где  $\text{L} = \text{Phen}$ ,  $\text{Viry}$ ,  $\text{TPPO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . Природа заместителя в четвертом положении влияет на вид спектра поглощения лиганда. Усиление донорных свойств приводит к смещению полосы, отвечающей  $n \rightarrow \pi^*$  переходу, в низковолновую область. Спектр люминесценции имеет характерный для иона тербия вид, однако интенсивность полос разная и становится более интенсивной при введении электронодонорных заместителей. Применение в качестве дополнительных лигандов  $\text{Phen}$  и  $\text{Viry}$  увеличивает интенсивность люминесценции по сравнению с аналогичными комплексами  $\text{TPPO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Данные комплексы обладают хорошими электрон-проводящими свойствами и высокими квантовыми выходами люминесценции. Создано ЭЛУ со структурой ИТО/TPD/PMIP-Ть-TPPO/AlQ<sub>3</sub>/Al с яркостью 2680 кд/м<sup>2</sup> [96].

В работе [97] изучены электро- и фотолюминесценция гетеролигандного комплекса  $\text{Eu}(\text{TТА})_2(\text{PMVBP})\text{Phen}$ , ТТА – тиофенилтрифторацетон, PMVBP – 1-фенил-3-метил-4(4-бутилбензоил)-5-

пиразолон. Наличие атомов азота в пиразольном кольце обуславливает наличие дырочной проводимости комплекса. Изученное КС обладает интенсивной фото- и электролюминесценцией. Создан трехслойный OLED на его основе состава ITO/TPP/Eu(TTA)<sub>2</sub>(PMBPP)Phen/AlQ<sub>3</sub>/Mg:Ag с яркостью 16 кд/м<sup>2</sup> при напряжении 12,5 В.

В работе [98] разработан монослойный прибор на основе комплекса [(tb-PMP)<sub>3</sub>Tb(Ph<sub>3</sub>PO)], tb-PMP – 1-фенил-3-метил-4-(*трет*-бутил)пиразол-5-он. Исследованы эмиссионные свойства и способность к дырочной проводимости комплекса. Максимальная яркость электролюминесцентной ячейки ITO/(tb-PMP)<sub>3</sub>Tb(Ph<sub>3</sub>PO)/Ca/Al составила 226 кд/м<sup>2</sup> при 18 В и наибольшая эффективность равна 0,67 кд/А при 14 В и 70 кд/м<sup>2</sup>.

Комплекс гадолиния [Gd(PMIP)<sub>3</sub>(Phen)], где PMIP – 1-фенил-3-метил-4-изобутирилпиразол-5-он использовали как светоэмиссионный материал при создании трехслойного органического ЭЛ прибора ITO/TPD(20 nm)/Gd(PMIP)<sub>3</sub>(Phen)(80 nm)/Mg:Ag(200 nm)/Ag(100 nm), обладающего зеленым свечением с максимумом интенсивности при 535 нм. Максимальная яркость составила 230 кд/м<sup>2</sup> при 17 В. Показано, что [Gd(PMIP)<sub>3</sub>(Phen)] может использоваться как эмиссионный и электрон-проводящий материал [99].

## 1.2 Координационные соединения лантанидов с ацилгидразами

Повышенный интерес к координационным соединениям ацилгидразам вызван в первую очередь широкой областью их практического применения. Данные соединения используются в медицинской практике как препараты с противотуберкулезной активностью [100, 101] и вещества, эффективные при лечении железодефицитной анемии [102]. Кроме того, их применяют при аналитическом определении металлов [103, 104]. Комплексы лантанидов с ацилгидразами способны работать как люминесцентные метки [105, 106], а также внедряться в структуру ДНК [107]. На этом основано действие многих противораковых,

противомалярийных препаратов и антибиотиков. Данное свойство применяется в бесконтактных диагностических методах, например, для получения изображений методом ядерного магнитного резонанса [108, 109]. По сравнению с радиометкой, которая небезопасна для здоровья человека, применение стабильных люминесцентных меток является более удобным, недорогим и высокочувствительным методом. Комплексы металлов внедряются во вторичную структуру ДНК за счет ковалентных связей и межмолекулярных взаимодействий. Способность к внедрению увеличивается с увеличением планарности лиганда [110, 111].

Особое место в координационной химии занимают ацилдигидразоны, позволяющие получать комплексы с интересной молекулярной архитектурой [112, 113]. Кроме этого лиганды данного типа способны координироваться в различных формах, различающихся степенью протонирования ( $H_2L$ ,  $HL^-$ ,  $L^{2-}$ ).

В работе [17] получены и исследованы координационные соединения состава  $Ln(H_2L)_3 \cdot 3,5H_2O$ , где  $H_2L$  – изоникотилгидразон 1-фенил-3-метил-5-гидрокси-4-пиразолил-фенилкетона (PMBP),  $Ln(III) = La, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$ . Все комплексы растворимы в ДМСО, этаноле и метаноле. По данным РСА комплекса европия геометрия координационного полиэдра описана как трехшапочная тригональная призма, образованная тремя атомами азота и шестью атомами кислорода депротонированного лиганда (рис. 1.6). Комплексы  $La(H_2L)_3 \cdot 3,5H_2O$  и  $Eu(H_2L)_3 \cdot 3,5H_2O$  оказывают ингибирующее действие на лейкозные и раковые клетки печени.

В работе [15] описаны КС La(III) и Eu(III) на основе 7-метоксихромон-3-карбальдегид-(4'-гидрокси)бензоилгидразона (L). Выполнен РСА монокристалла комплекса лантана состава  $[LaL_2(NO_3)_3] \cdot C_2H_5OH \cdot CH_3OH$ , в котором КЧ  $La^{+3}$  равно десяти. В координации участвуют два тридентатных лиганда, два монодентатные и один бидентатный нитрат-анионы. Результаты исследования показали, что и лиганд, и КС могут внедряться в структуру ДНК, причем у комплексов данная способность выше. Полученные КС проявляют хорошие антиоксидантные свойства. В спектрах люминесценции

как растворов, так и твердых образцов комплекса европия наблюдаются характерные для данного иона полосы люминесценции.

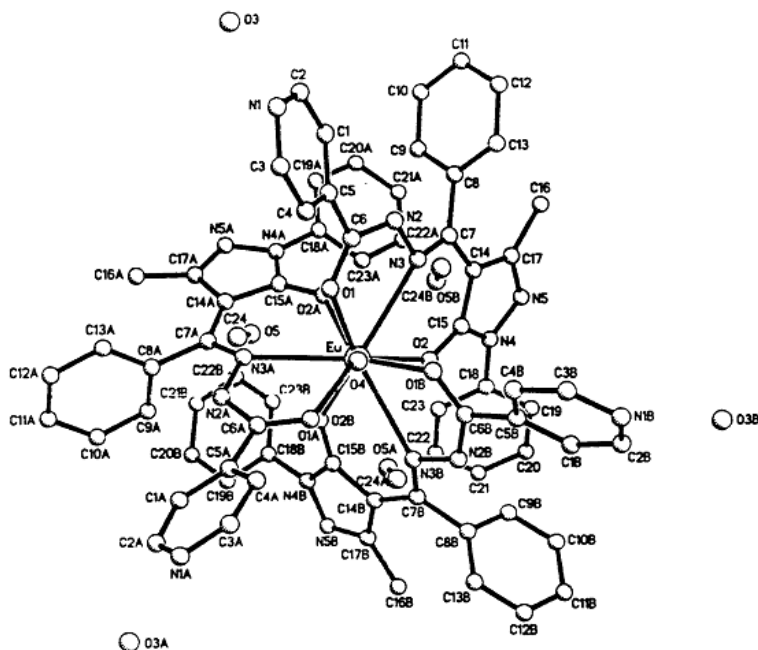


Рис. 1.6. Кристаллическая структура комплекса  $\text{Eu}(\text{H}_2\text{L})_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$

Получены и исследованы комплексы  $\text{La}(\text{III})$  и  $\text{Pr}(\text{III})$  на основе 1-фенил-3-метил-5-гидрокси-4-карбальдегид бензоилгидразона [16]. Выполнен рентгеноструктурный анализ монокристалла комплекса лантана состава  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{L})_3] \cdot 1,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ . Установлено, что катион лантана находится в центре трехшапочной тригональной призмы, образованной тремя атомами азота и шестью атомами кислорода трех лигандов. Ацилдигидразон выполняет функцию тридентатного лиганда, образуя связи через атом кислорода пиразольного кольца, который находится в енольной депротонированной форме, а также через атом азота группы  $\text{C}=\text{N}$  и атом  $\text{O}$  группы  $\text{C}=\text{O}$  гидразонного фрагмента. При координации сохраняется амидная форма лиганда. В работе изучена способность к ДНК-связыванию лиганда и полученных комплексов. Показано, что КС сильнее связываются с ДНК. Также исследованы антиоксидантные свойства комплексов [16].

Ванг с соавторами описали комплексы  $\text{La}$  и  $\text{Sm}$  с 6-гидроксихромон-3-карбальдегид бензоилгидразоном. Изучены антиоксидантные свойства

лиганда и комплексов. Абсорбционным, флуоресцентным и вискозиметрическим методами изучена их способность к внедрению в ДНК. Кроме этого, показано, что соединения тормозят рост раковых клеток [16]. По данным РСА комплексы имеют состав  $[\text{LaL}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{NO}_3)] \cdot \text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (рис.1.7) и  $[\text{SmL}_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . КЧ катиона лантанида равно десяти. Геометрия координационного полиэдра комплекса лантана - двухшапочный додекаэдр, образованный шестью донорными атомами двух лигандов, бидентатным нитрат-анионом, атомами кислорода координированных молекул воды и метанола. Комплекс самария имеет аналогичную геометрию, однако в качестве дополнительных лигандов выступают два бидентатных нитрат-аниона [114].

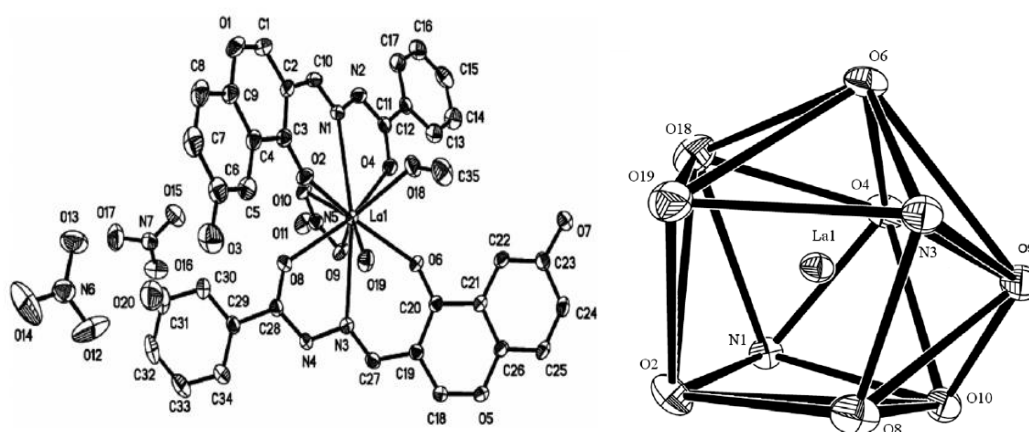


Рис. 1.7. Структура и геометрия координационного полиэдра соединения  $[\text{LaL}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{NO}_3)] \cdot \text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Изучены комплексы состава  $[\text{Ln}(\text{PBH})_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , Ln = Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Y, Nd, Gd, PBH – 2-пиридинкарбальдегидбензоилгидразон. Для комплекса  $[\text{Er}(\text{PBH})_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  выполнен РСА. Установлено, что КЧ катиона эрбия равно 10, координационный полиэдр образован хелатоформными группировками двух лигандов и двумя бидентатными нитрат-анионами, геометрия КП может быть описана как двухшапочная квадратная антипризма. Шапки образованы атомами азота, основания призмы практически параллельны друг другу. Кристаллическая структура

стабилизирована сложной сетью водородных связей, образованных атомами водорода иминогруппы лиганда с атомами кислорода молекул воды [115].

В работе [116] описаны синтез и структура комплексов  $[\text{HoL}_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{NO}_3)_2(\text{OH}) \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{LuL}_3](\text{OH})_3$ , где HL – N,N'-изоникотиноил-2-гидрокси-5-метилизофталальдегид дигидразон. Комплекс Ho(III) имеет биядерное строение, катионы гольмия связаны тремя фенолятными атомами кислорода трех лигандов. ЦА имеют различное координационное окружение; Ho(1) десятикоординирован, а Ho(2) имеет КЧ = 9. Координационные полиэдры образованы фенолятными атомами кислорода, атомами азота азометиновой группы и атомами кислорода карбонильной группы трех лигандов. Дополнение КЧ Ho(1) до 10 осуществляется за счет дополнительной координации атома кислорода молекулы воды. Амидная и пиридинная группы лигандов связаны сложной сетью водородных связей с участием гидроксид- и нитрат-анионов, а также молекул воды.

Комплекс лютеция имеет биядерное строение, центральные атомы десятикоординированы, окружены  $\text{N}_3\text{O}_6$  донорными хелатофорными группами трех лигандов и связаны между собой тремя фенолятными атомами кислорода. Геометрия координационного полиэдра может быть описана как искаженная трехшапочная тригональная призма.

Комплексы РЗЭ на основе гидразонов обладают низкой люминесцентной активностью [117], что значительно уменьшает возможности их практического применения. Поэтому важной задачей является поиск и синтез органических лигандов, способных эффективно переносить энергию возбуждения на ион лантанида.

В работе [118] описаны синтез, строение и люминесцентные свойства комплексов состава  $[\text{LnL}_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$ , где Ln = Eu(III), Sm(III), Tb(III), Dy(III), L – 6-гидрокси-3-карбальдегидбензоилгидразон. Выполнен РСА комплекса самария состава  $[\text{SmL}_2(\text{NO}_3)]\text{NO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ . Установлено, что КЧ самария равно 10, координационный полиэдр образован двумя бидентатными нитрат-анионами и 6 донорными атомами (4 иминных кислорода и 2 азота)

от двух лигандов.

КС европия и самария люминесцентно активны, причем интенсивность люминесценции комплекса европия намного больше, по сравнению с комплексом самария. Энергия триплетного уровня лиганда выше энергии излучающего уровня ионов самария и европия, благодаря чему осуществляется эффективный трансфер энергии. Для комплексов тербия и диспрозия перенос энергии не происходит, и КС данных лантанидов люминесцентно неактивны.

Особый интерес исследователей вызывают производные гидразонов с 4-ацилпиразолонами. Группой китайских ученых предпринята попытка синтезировать КС РЗЭ с 1-фенил-3-метил-4(салицилиденгидразон)-пропионил-5-пиразолоном (PMPP-SAH) [119]. Однако в процессе синтеза PMPP-SAH подвергся гидролизу, и были получены комплексы с PMPP следующего состава  $\text{Ln}(\text{PMPP})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$ , PMPP – 1-фенил-3-метил-4-пропионил-5-пиразолон). Этими же исследователями показана высокая стабильность PMPP-SAH в соединениях с переходными металлами, которые образуют полиядерные супрамолекулярные комплексы. Данное различие авторы объясняют природой РЗЭ, которые усиливают гидролиз гидразона. Методом РСА изучена структура полученных соединений. Геометрия координационного полиэдра – квадратная антипризма, образованная шестью атомами кислорода от трех PMPP и двумя атомами кислорода от двух координированных молекул воды. Средняя длина связи между ионом Ln(III) и атомом кислорода PMPP немного меньше, чем между Ln(III) и атомом кислорода воды, что можно объяснить наличием отрицательного заряда на атоме кислорода пиразолона, который сильнее связывает ион лантанида за счет электростатического взаимодействия. С увеличением порядкового номера РЗЭ длины связей Ln–O закономерно уменьшаются, что вызвано эффектом лантаноидного сжатия. Все соединения обладают зеленой эмиссией с пиком около 550 нм. Комплексы в растворе ДМФА также обладают зеленой эмиссией, однако полосы флуоресценции

смещены в УФ-область по сравнению со спектрами в твердом состоянии. Авторы объясняют это различием координационного окружения в двух состояниях.

В работе [120] описаны синтез, люминесцентные свойства и кристаллическая структура комплексов состава  $[\text{Ln}(\text{PMPP-SHZ})_2\text{CH}_3\text{OH}_2]$ ,  $\text{Ln} = \text{Eu}^{+3}, \text{Sm}^{+3}, \text{Gd}^{+3}$ , PMPP-SHZ – *N*-(1-фенил-3-метил-4-пропионил-5-пиразолон)-салицилиденгидразон.

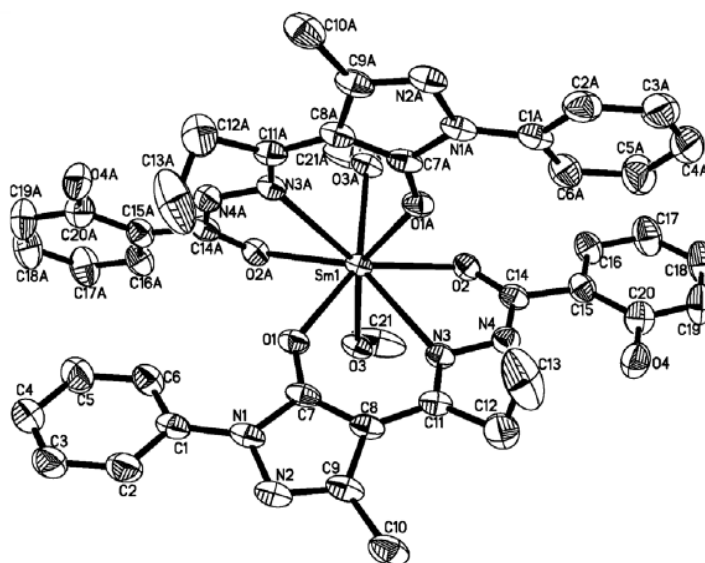


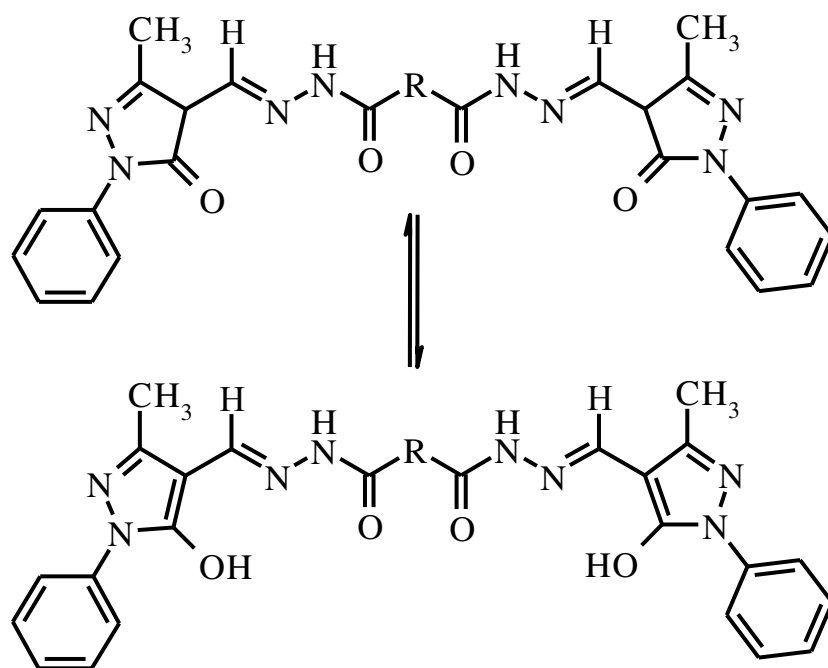
Рис. 1.8. Структура комплекса  $[\text{Sm}(\text{PMPP-SHZ})_2\text{CH}_3\text{OH}_2]$ .

Структура комплексов установлена методом РСА. Координационный полиэдр катиона лантанида образован атомами кислорода и азота хелатофорных групп двух производных пиразолон и атомами кислорода молекулы метанола, КЧ = 8, геометрия координационного полиэдра – додекаэдр. Лиганд при комплексообразовании переходит в енольную форму, теряет 1,5 катиона водорода и работает как тридентатный лиганд. В спектрах люминесценции описанных комплексов наблюдаются характерные полосы излучения. Наибольшая интенсивность люминесценции зарегистрирована у соединения самария, что говорит о наилучшем трансфере энергии от лиганда к центральному атому.

### 1.3 Выводы к обзору литературы

1. Ацилгидразоны карбоновых кислот представляют собой удобные органические молекулы, пригодные для синтеза, как моноядерных, так и полиядерных координационных соединений лантанидов, в том числе и координационных полимеров.
2. Среди ацилгидразонов особое внимание привлекают производные дикарбоновых кислот, позволяющие синтезировать спейсерированные координационные соединения, в которых координационные полиэдры связаны углеводородным спейсером.
3. Перспективным классом карбонильных соединений, пригодных для синтеза спейсерированных ацилдигидразонов, являются 4-ацилпиразол-5-оны, которые можно рассматривать как  $\beta$ -дикетоны, включенные в гетероциклическую систему.
4. Из обширной серии 4-ацилпиразол-5-онов на роль карбонильной компоненты ацилдигидразонов, в первую очередь, подходят 4-формилпиразол-5-оны, поскольку в реакциях конденсации с гидразидами карбоновых кислот альдегиды более реакционноспособны по сравнению с кетонами.

По изложенным выше причинам в качестве объектов диссертационного исследования выбраны ацилдигидразоны 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она, как одного из наиболее доступного, но в то же время малоизученного с точки зрения координационной химии представителя 4-формилпиразол-5-онов:



## РАЗДЕЛ 2

### СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ И МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ

#### (Экспериментальная часть)

При выполнении работы использовались следующие химические реактивы и препараты квалификации “ч” или “чда”: солянокислый фенилгидразин, ацетоуксусный эфир, этиловый спирт, оксохлорид фосфора(V), N,N-диметилформамид, этилацетат, гидроксиды натрия и калия, соляная, серная, малоновая, янтарная, глутаровая, адипиновая, оксодиуксусная кислота, тиодиуксусная кислота, аминодиуксусная кислота, гидразин-гидрат, метанол, дихлорметан, хлористый тионил, пиридин. При синтезе координационных соединений в качестве реактивов использовали: хлорид лантана, семиводный (х.ч.); нитрат неодима, шестиводный (х.ч.); оксиды гадолиния, самария(III), европия(III), тербия(III,IV), диспрозия(III) (осч.).

Органические растворители подвергали очистке по стандартным методикам [121, 122].

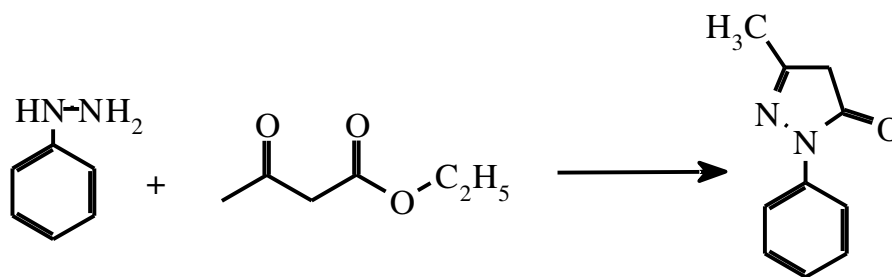
#### *Приготовление хлоридов лантанидов*

К оксиду соответствующего лантанида, помещенному в фарфоровую чашку, приливали небольшое количество воды, концентрированную соляную (или азотную) кислоту небольшими порциями до полного растворения. Выпаривали до влажного остатка, осадок растворяли в небольшом количестве воды и вновь упаривали. Процедуру повторяли 3-4-раза до полного удаления избытка кислоты.

### **2.1 Синтез 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она**

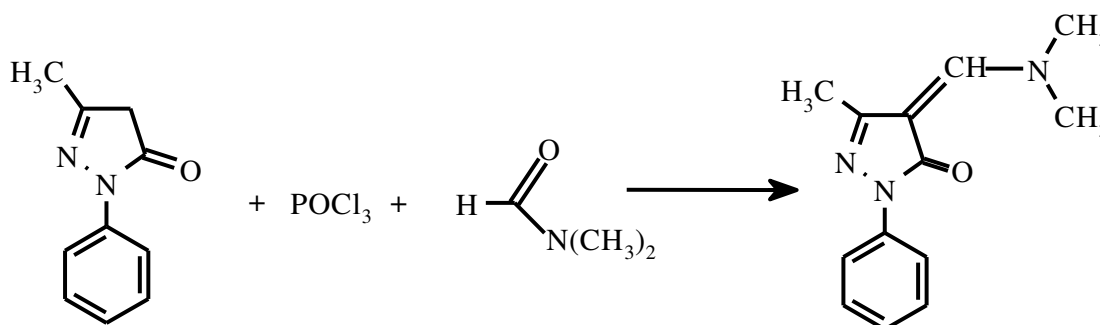
3-Метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-он (HL) был получен по модифицированной литературной методике [36, 37].

#### *Синтез 3-метил-1-фенилпиразол-5-она*



К 77 г (0,71 моль) свежеперегнанного при пониженном давлении фенилгидразина добавили по каплям при перемешивании 96,2 г (0,71 моль) свежеперегнанного ацетоуксусного эфира, разбавленного 10 мл 96%-ного этанола. Реакционную смесь нагревали на водяной бане в течение 6 часов. Смесь охладили, образовавшееся вещество перекристаллизовали из минимального количества этанола. Получили кристаллическое вещество желтого цвета с температурой плавления 127 °С, что совпадает с литературными данными [122]. Выход продукта составляет 80–85% от теоретически возможного.

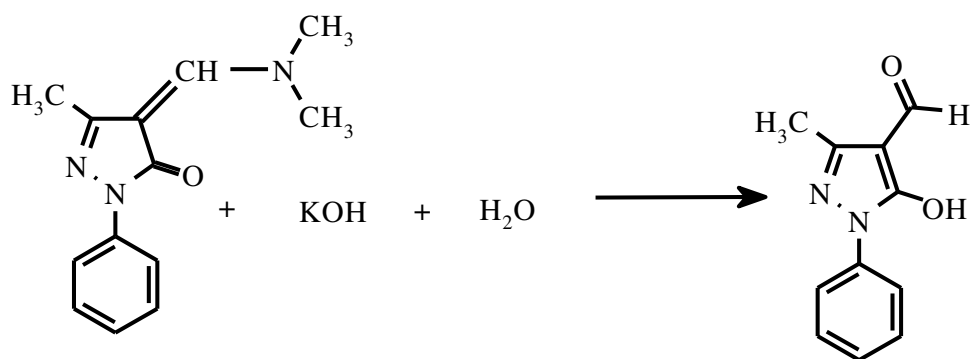
*Синтез 3-метил-1-фенил-4-(диметиламинометил)-пиразол-5-она*



К 16,9 г (0,1 моль) оксохлорида фосфора(V), охлажденного до 0 °С, при перемешивании добавили 21,9 г (0,3 моль) N,N-диметилформаида, следя за тем, чтобы температура не поднималась выше 5 °С. Полученную смесь выдержали 30 минут при 0 °С, после чего добавили 17,4 г (0,1 моль) 3-метил-1-фенилпиразол-5-она и прекратили охлаждение. Температура самопроизвольно повысилась до 45 °С. Реакционную смесь поместили в

водяную баню и перемешивали при температуре 45–50 °С в течение трех часов, после чего оставили на ночь при комнатной температуре. Полученную смесь охладили до 0 °С и добавили при перемешивании 50 мл ледяной воды. Полученный раствор нейтрализовали 30% раствором NaOH до pH = 5–6. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли небольшим количеством ледяной воды и высушили на воздухе. После перекристаллизации из этилацетата получили кристаллическое вещество светло-желтого цвета с температурой плавления 134–136 °С, что практически совпадает с литературными данными [122]. Выход продукта составляет 80–85% от теоретически возможного.

*Синтез 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она*

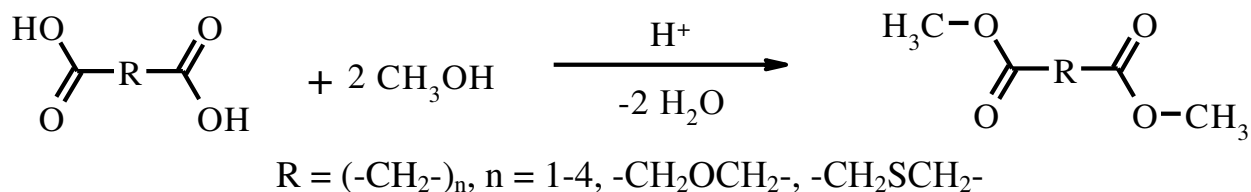


К раствору 5,6 г KOH в 100 мл воды добавили 22,9 г (0,1 моль) 1-фенил-3-метил-4-диметиламинометиленилпиразол-5-она. Реакционную смесь поместили на водяную баню и перемешивали при температуре 45–50 °С в течение трех часов, после чего охладили до 0 °С и подкислили 10% раствором соляной кислоты до pH = 2. Образовавшийся осадок отфильтровали и перекристаллизовали из этилацетата. Получено кристаллическое вещество светло-желтого цвета с температурой плавления 173 °С, которая практически совпадает с литературными данными. Выход продукта реакции составил 80–85% от теоретически возможного.

## 2.2 Синтез диацилдигидразонов

### *Диметилвые эфиры дикарбоновых кислот*

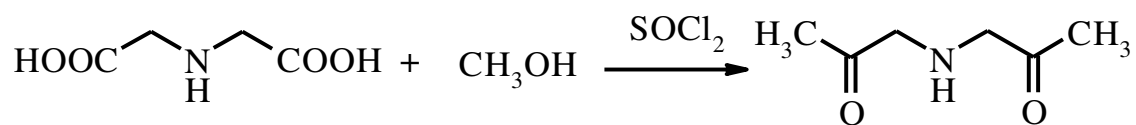
Синтез диметилвых эфиров предельных дикарбоновых, а также оксо- и тиодиуксусных кислот осуществлен стандартным методом [124] по следующей схеме:



К 0,5 моля дикарбоновой кислоты добавили 5 молей метанола и 0,2 моля серной кислоты (катализатор). Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 5 часов. Избыток метанола отогнали, остаток охладили и вылили в ледяную воду. Серную кислоту нейтрализовали карбонатом натрия. Жидкие диметилвые эфиры отделили на делительной воронке, кристаллические – отфильтровали и промыли на фильтре водой.

Выход продукта составил 50–70% от теоретически возможного.

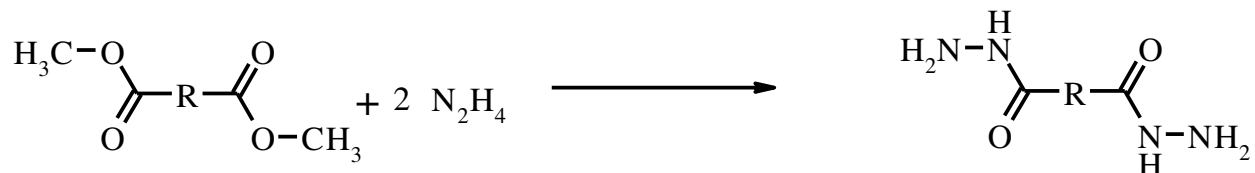
Синтез диметилвого эфира иминодиуксусной кислоты проводили согласно следующей схеме [125]:



В 400 мл метанола растворили 0,075 моль иминодиуксусной кислоты. Колбу с раствором поместили в ледяную баню и добавили по каплям при перемешивании 20 мл хлористого тионила. Реакционную смесь перемешивали 7 часов при 65 °С. Избыток метанола отогнали, остаток охладили и вылили в ледяную воду. Раствор нейтрализовали карбонатом калия. Полученный эфир экстрагировали дихлорметаном (3 раза по 75 мл).

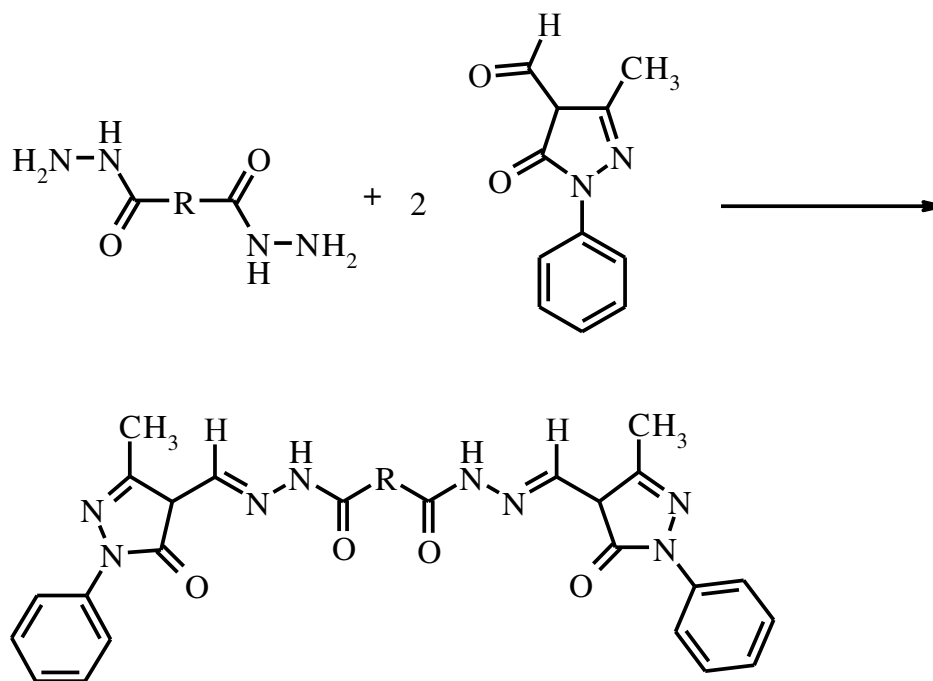
Раствор высушили хлоридом кальция и отогнали растворитель. Выход продукта составил 65%.

*Синтез дигидразидов дикарбоновых кислот* проводили по следующей схеме:



К раствору 0,010 молей диметилового эфира в 200 мл этанола добавили 0,022 моль гидразин-гидрата. Реакционную смесь кипятили в течение одного часа. Кристаллы, выпавшие после охлаждения раствора, отфильтровали и перекристаллизовали из этанола. Полученные дигидразиды представляют собой белые кристаллические вещества, выход которых составил 70–85% от теоретически возможного.

*Синтез диацилдигидразонов*, используемых в качестве лигандов, был осуществлен по следующей схеме:



### 2.3 Синтез исследуемых координационных соединений

К раствору 0,0048 моль 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она в 20 мл этилового спирта добавили 0,0024 моль дигидразида соответствующей дикарбоновой кислоты. Смесь перемешивали на магнитной мешалке при незначительном нагревании 2 часа. К образовавшейся суспензии добавили 10 мл пиридина и 0,0016 моль хлорида или нитрата соответствующего лантанида в 15 мл спиртового раствора. Образовавшийся раствор перемешивали на магнитной мешалке 30 мин и оставили на ночь. Образовавшийся осадок отделили фильтрованием, промыли этиловым спиртом и высушили на воздухе. Получены мелкокристаллические вещества светло-желтого или бежевого цвета. Выход составил 70–85 %. По данным элементного и термического анализа состав комплексов отвечает формуле  $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{L})_3]\cdot\text{Solv}$ .

### 2.4 Элементный анализ и физико-химические методы исследования синтезированных соединений

Элементный анализ (С, Н) выполнен микрометодом в аналитической лаборатории Института органической химии НАН Украины (г. Киев), а также в ИОНХ РАН (г. Москва) на СНН-анализаторе Euro Vector Element Analyser (Model EA 3000). В таблицах приведены средние значения 2-3 измерений.

Термогравиметрические исследования выполнены 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, а также на приборе *NETZSCH TG 209 F1* в потоке аргона (20 мл/мин). Состав газовой фазы исследован на масс-спектрометрической приставке *QMS 403C Aëolos* в условиях термогравиметрического эксперимента. Температурную

калибровку термовесов проводили по точкам фазовых переходов стандартных веществ согласно норме ISO/CD 11357-1.

ИК-спектры образцов, спрессованных с KBr, исследовали в диапазоне 4000-400 см<sup>-1</sup> на Фурье-спектрофотометре *Nicolet Nexus 470* или *Perkin Elmer Spectrum BX*.

Спектры ЭПР поликристаллических образцов комплексов гадолиния исследованы в X-диапазоне на ЭПР-спектрометре *E-680X ELEXSYS* фирмы *Bruker*.

Исследования температурных и полевых зависимостей намагниченности проводили на автоматизированном комплексе для измерения физических свойств с опцией измерения АС и DC-намагниченности PPMS-9 фирмы «*Quantum Design*» в Центре коллективного пользования физическими методами исследования ИОНХ РАН. Измерения зависимости намагниченности от температуры проводили при напряженности внешнего магнитного поля 5000 Э в процессе охлаждения (интервал температур 2–300 К). Полученные данные исправлены с учетом диамагнетизма лигандов с использованием аддитивной схемы Паскаля [126].

Спектры возбуждения и люминесценции регистрировали с использованием спектрофлуориметра «*Fluorolog FL 3-22*» («*Horiba Jobin Yvon*») с Хе-лампой (400 Вт). Величины энергии триплетных уровней ( $E_T$ ) органических лигандов определяли на основании исследования низкотемпературной (77 К) фосфоресценции растворов их комплексов с Gd(III) в ДМСО. Часть спектров записана с использованием спектрофотометра *СДЛ-1* (ЛОМО, Санкт-Петербург). Люминесценцию возбуждали Hg-лампой ДРШ – 250, выделяя светофильтром УФС-2 излучение наиболее яркой линии с  $\lambda_{\text{макс}} = 365$  нм.

Рентгеноструктурный анализ монокристаллов, выращенных перекристаллизацией комплексов из смеси диметилсульфоксид – метанол (1 к 1 по объему), выполнен на дифрактометре *Bruker Smart APEX II*, оборудованном CCD-детектором и источником монохроматического

излучения ( $\text{MoK}_{\alpha}$ ,  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ , графитовый монохроматор) с использованием стандартной процедуры [127]. Учет поглощения в кристаллах выполнен по методу азимутального сканирования. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в полноматричном анизотропном приближении с использованием комплекса программ *SHELXS-97* и *SHELXL-97* [128]. Атомы водорода посажены геометрически, и их позиции уточнялись методом "наездника". Полный набор рентгеноструктурных данных задепонирован в Кембриджском банке структурных данных. Параметры кристаллической решетки и детали рентгенографического эксперимента и уточнения структур представлены в табл. 2.1.

Испытания координационных соединений диспрозия на фунгицидную активность проводились в испытательном центре ГП «Севастопольский центр метрологии и стандартизации» по методике ГОСТ 10444.12-88 «Продукты пищевые. Метод определения дрожжей и плесневых грибов».

Таблица 2.1

Кристаллографические параметры, детали расшифровки и уточнения структур.

Параметр	2a	9a
CCDC No	881782	866156
Состав	$[\text{La}_2\text{H}_2\text{L}^2_3] \cdot \text{Me}_2\text{SO} \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Sm}_2(\text{H}_2\text{L}^1)_3] \cdot 8\text{Me}_2\text{SO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Брутто-формула	$\text{C}_{82}\text{H}_{90}\text{Ln}_2\text{N}_{24}\text{O}_{21}\text{S}$	$\text{C}_{91}\text{H}_{126}\text{N}_{24}\text{O}_{26}\text{S}_8\text{Sm}_2$
Размеры кристалла, мм	0,33 × 0,23 × 0,12	0,24×0,24×0,05
$M_r$	2057,66	2529,34
Сингония	тетрагональная	Орторомбическая
Пр. гр.	$P4_32_12$	$Pbca$
a (Å)	14,0258 (15)	19,720(2)
b (Å)	-	18,4100(15)
c (Å)	55,541 (6)	64,100(6)
Z	4	8
$V(\text{Å}^3)$	10926 (2)	23271(4)
Температура (К)	296	100
$\mu(\text{mm}^{-1})$	0,86	1,22
d(выч.) (г/см <sup>3</sup> )	1,251	1,444
Область $\theta$ (град)	2,2–24,6	2,2–27,2
Диапазон изменения индексов	-18<h<18 -18<k<17 -72<l<71	-25<h<24 -16<k<13 -81<l<19
Измерено рефлексов	12518	63498
Число независимых отражений	12518	25902
Число рефлексов с $I > 2\sigma(I)$	11846	10265
Число уточняемых параметров	596	1396
$R^*$	0,078	0,078
$R_w^*$	0,250	0,236
GOOF	1,00	1,005
$\Delta\rho$ , max., min, (e·Å <sup>-3</sup> )	1,06; -3,09	2,85; -2,82

Продолжение таблицы 2.1

Параметр	20a	36a
CCDC No	-	949767
Состав	$[\text{Gd}_2(\text{H}_2\text{L}^4)_3] \cdot \text{Me}_2\text{SO} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Eu}_2(\text{H}_2\text{L}^0)_3] \cdot 3\text{EtOH} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Брутто-формула	$\text{C}_{86}\text{H}_{108}\text{Gd}_2\text{N}_{24}\text{O}_{22}\text{S}$	$\text{C}_{84}\text{H}_{108}\text{Eu}_2\text{N}_{24}\text{O}_{27}$
Размеры кристалла, мм	$020 \times 0,12 \times 0,09$	$025 \times 0,20 \times 0,05$
$M_r$	2176,52	2189.86
Сингония	триклинная	Ромбоэдрическая
Пр. гр.	P-1	R-3
a (Å)	14,1879 (14)	17,1680 (9)
b (Å)	17,4350 (17)	-
c (Å)	26,578 (3)	66,295 (4)
$\alpha$ (°)	100,221 (1)	90
$\beta$ (°)	104,548 (1)	-
$\gamma$ (°)	98,792 (1)	120
Z	2	6
$V(\text{Å}^3)$	6126,7 (10)	16922,1 (16)
Температура (К)	120	296
$\mu(\text{mm}^{-1})$	1,16	1,18
d(выч.) (г/см <sup>3</sup> )	1,180	1,289
Область $\theta$ (град)	2,1–19,9	2,4–26,2
Диапазон изменения индексов	-17<h<17 -20<k<20 -32<l<32	-19<h<22 -22<k<17 -86<l<61
Измерено рефлексов	57747	27952
Число независимых отражений	22167	8558
Число рефлексов с $I > 2\sigma(I)$	10601	6023
Число уточняемых параметров	1220	39
$R^*$	0,115	0,087
$R_w^*$	0,390	0,249
GOOF	0,998	0,998
$\Delta\rho$ , max., min. (e·Å <sup>-3</sup> )	3,18; -3,35	7,21; -4,46

Продолжение таблицы 2.1

Параметр	38a	39a
CCDC No	1033017	1033045
Состав	$[\text{Gd}_2(\text{H}_2\text{L}^{\text{NH}})_3] \cdot 3\text{Me}_2\text{SO} \cdot 9\text{MeOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Gd}_2(\text{H}_2\text{L}^{\text{O}})_3] \cdot 3\text{Me}_2\text{SO} \cdot 9\text{MeOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Брутто-формула	$\text{C}_{93}\text{H}_{132}\text{Gd}_2\text{N}_{27}\text{O}_{27}\text{S}_3$	$\text{C}_{93}\text{H}_{129}\text{Gd}_2\text{N}_{24}\text{O}_{30}\text{S}_3$
Размеры кристалла, мм	0,25 × 0,22 × 0,07	0,25 × 0,22 × 0,07
$M_r$	2470,94	2473,88
Сингония	ромбоэдрическая	Ромбоэдрическая
Пр. гр.	R-3	R-3
a (Å)	17,3545 (11)	17,2731 (15)
c (Å)	66,034 (4)	66,569 (6)
$\alpha$ (°)	90	90
$\gamma$ (°)	120	120
Z	6	6
$V(\text{Å}^3)$	17223,5 (15)	17201 (2)
Температура (К)	173	173
$\mu(\text{mm}^{-1})$	1,28	1,28
d(выч.) (г/см <sup>3</sup> )	1,429	1,433
Область $\theta$ (град)	2,4–24,0	2,4–21,8
Диапазон изменения индексов	-18 < h < 23 -23 < k < 23 -90 < l < 71	-23 < h < 13 -21 < k < 23 -84 < l < 88
Измерено рефлексов	31401	27565
Число независимых отражений	10068	9415
Число рефлексов с $I > 2\sigma(I)$	6646	5063
Число уточняемых параметров	427	422
$R^*$	0,062	0,068
$R_w^*$	0,217	0,240
GOOF	1,001	1,001
$\Delta\rho$ , max., min. ( $e \cdot \text{Å}^{-3}$ )	1,87; -1,80	2,19; -0,93

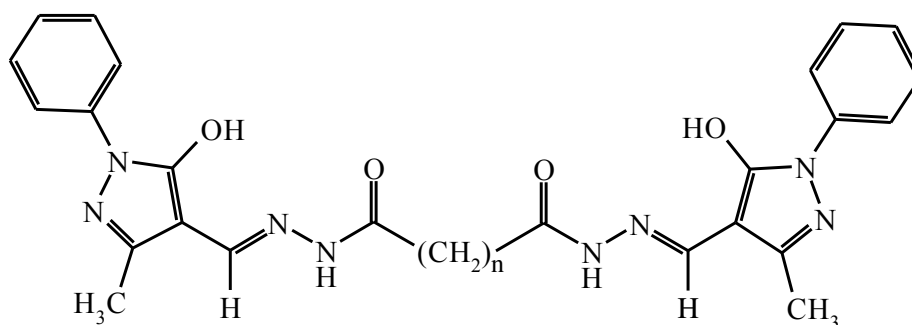
Продолжение таблицы 2.1

Параметр	30a	43a
CCDC No	949766	995491
Состав	$[\text{Sm}_2(\text{H}_2\text{L}^0)_3] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O} \cdot 2,5\text{MeOH}$	$[\text{Dy}_2(\text{H}_2\text{L}^0)_3] \cdot 7,5\text{MeOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Брутто-формула	$\text{C}_{80,50}\text{H}_{85}\text{N}_{24}\text{O}_{19}\text{Sm}_2$	$\text{C}_{85,5}\text{H}_{108}\text{Dy}_2\text{N}_{24}\text{O}_{25,5}$
Размеры кристалла, мм	$0,28 \times 0,26 \times 0,07$	$0,34 \times 0,14 \times 0,07$
$M_r$	1993,43	2204,96
Сингония	ромбоэдрическая	Тригональная
Пр. гр.	R-3	R-3
a (Å)	17,0208 (13)	17,349 (11)
c (Å)	66,360 (5)	65,669 (4)
$\alpha$ (°)	90	-
$\gamma$ (°)	120	-
Z	6	6
$V(\text{Å}^3)$	16649,2 (18)	17118,2 (15)
Температура (К)	173	150
$\mu(\text{mm}^{-1})$	1,11	1,37
d(выч.) (г/см <sup>3</sup> )	1,193	1,283
Область $\theta$ (град)	2,4–22,7	2,4–22,4
Диапазон изменения индексов	-22 < h < 22 -22 < k < 15 -79 < l < 86	-22 < h < 22 -21 < k < 22 -73 < l < 85
Измерено рефлексов	31202	32912
Число независимых отражений	8505	8746
Число рефлексов с $I > 2\sigma(I)$	5965	5301
Число уточняемых параметров	384	427
$R^*$	0,091	0,076
$R_w^*$	0,262	0,243
GOOF	1,007	0,999
$\Delta\rho$ , max., min. (e·Å <sup>-3</sup> )	4,05; -4,15	2,41; -1,07

**РАЗДЕЛ 3**  
**КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЛАНТАНИДОВ С**  
**ДИАЦИЛДИГИДРОЗАМИ 3-МЕТИЛ-1-ФЕНИЛ-4-**  
**ФОРМИЛПИРАЗОЛ-5-ОНА**

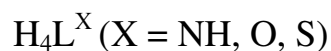
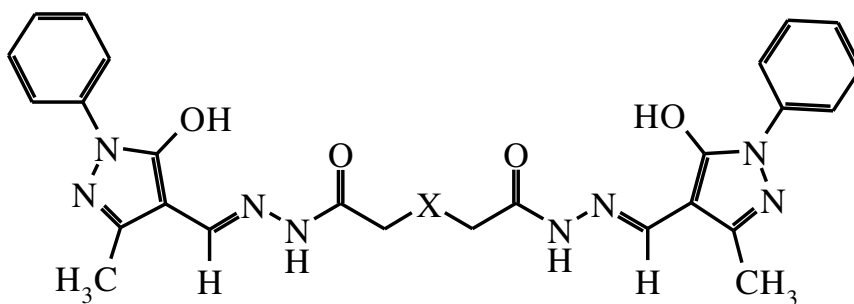
Анализ литературных данных, посвященных координационным соединениям лантанидов с ацилдигидразами, свидетельствует о том, что комплексы на основе лигандов данного класса перспективны для конструирования новых функциональных материалов, в том числе оптических и магнитных [5-12], а также лекарственных и биохимических препаратов [13-16]. Интересны комплексы лантанидов данного типа и с теоретической точки зрения, поскольку широкие возможности варьирования природы заместителей в ряду исследуемых соединений позволяют исследовать влияние особенностей пространственного и электронного строения лигандов на свойства координационных соединений.

В данной главе обсуждаются результаты исследования координационных соединений лантана и ряда лантанидов (Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy) с ацилдигидразами алифатических дикарбоновых кислот.



**$H_4L^n$ ,  $n = 1-4$**

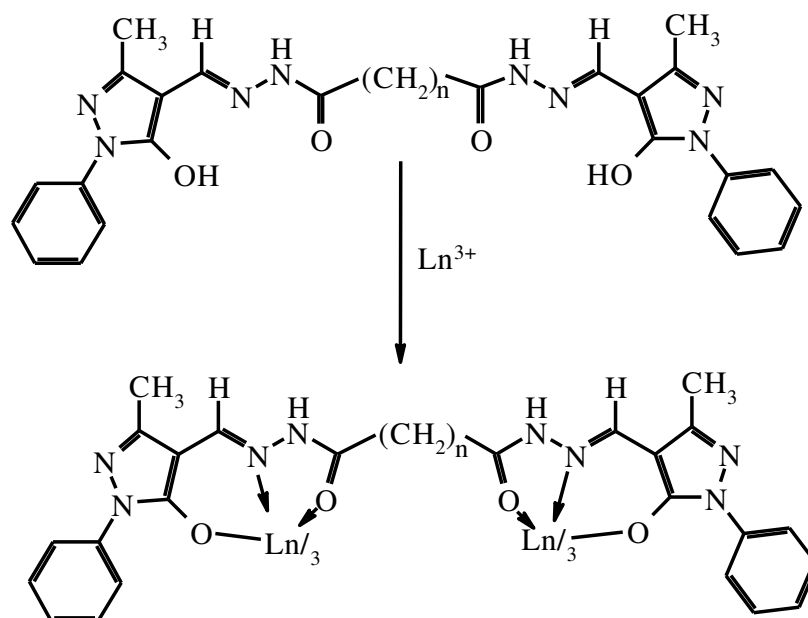
Изучена также серия комплексов лантанидов с ацилдигидразами 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она и имидо-, оксо- и тиодиуксусной кислот.



### 3.1 Комплексы лантанидов с диацилдигидразонами предельных дикарбоновых кислот и 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она

#### 3.1.1 Синтез, установление состава и строения

Установлено, что комплексообразование исследуемых диацилдигидразонов с катионами лантанидов приводит к образованию молекулярных биядерных комплексов, в которых центральные атомы связаны между собой полиметиленовыми спейсерами.



Полученные комплексы представляют собой порошки белого или бледно-желтого цвета, состав и строение которых установлены на основании данных элементного и термогравиметрического анализа (табл. 3.1), а также ИК-спектроскопии.

Термогравиметрический анализ проводился с целью изучения процессов термодеструкции и десольватации координационных соединений. Сопоставление кривых дифференциального термического и термогравиметрического анализа (ДТА и ТГ) комплексов позволило определить температурные интервалы процессов дегидратации и разложения. Данные термогравиметрического анализа представлены в таблице 3.2.

Термогравиграммы соединений **1–28** однотипны. На рис. 3.1 представлена термогравиграмма одного из серии исследуемых комплексов. Десольватация соединений 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.

Для координационных соединений диспрозия (соединения **25-28**) изучены только процессы десольватации (табл. 3.2) с целью уточнения сложного сольватного состава комплексов.

Таблица 3.1

## Состав и данные элементного анализа комплексов 1–28

Соединение (№)	Найдено, %			Вычислено, %		
	C	H	Solv	C	H	Solv
[La <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>1</sup> ) <sub>3</sub> ]·3Py·2C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH·8H <sub>2</sub> O (1)	49,18	4,65	20	49,58	4,86	21
[La <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>2</sup> ) <sub>3</sub> ]·C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH·12H <sub>2</sub> O (2)	45,98	4,12	13	46,24	4,91	13
[La <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>3</sup> ) <sub>3</sub> ]·3C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH·4H <sub>2</sub> O (3)	49,99	5,12	10	49,80	4,84	10
[La <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>4</sup> ) <sub>3</sub> ]·24H <sub>2</sub> O (4)	42,44	4,95	20	42,48	5,50	19
[Nd <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>1</sup> ) <sub>3</sub> ]·23H <sub>2</sub> O (5)	40,35	4,23	18	40,98	5,10	19
[Nd <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>2</sup> ) <sub>3</sub> ]·C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH·20H <sub>2</sub> O (6)	43,04	4,12	19	43,05	5,30	18
[Nd <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>3</sup> ) <sub>3</sub> ]·C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH·8H <sub>2</sub> O (7)	48,72	4,71	10	48,44	4,86	9
[Nd <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>4</sup> ) <sub>3</sub> ]·2C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH·8H <sub>2</sub> O (8)	49,05	4,65	12	49,25	5,22	11
[Sm <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>1</sup> ) <sub>3</sub> ]·2Py·11H <sub>2</sub> O (9)	48,68	4,07	14	48,94	4,70	14
[Sm <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>2</sup> ) <sub>3</sub> ]·12H <sub>2</sub> O (10)	46,30	4,65	11	45,74	4,99	11
[Sm <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>3</sup> ) <sub>3</sub> ]·Py·13H <sub>2</sub> O (11)	47,25	4,17	16	47,10	4,97	15
[Sm <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>4</sup> ) <sub>3</sub> ]·3Py·C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH·13H <sub>2</sub> O (12)	49,90	4,79	22	49,73	5,37	21
[Eu <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>1</sup> ) <sub>3</sub> ]·C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH·8H <sub>2</sub> O (13)	46,88	4,80	10	46,48	4,43	10
[Eu <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>2</sup> ) <sub>3</sub> ]·Py·8H <sub>2</sub> O (14)	47,06	4,65	13	46,81	4,75	14
[Eu <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>3</sup> ) <sub>3</sub> ]·2C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH·12H <sub>2</sub> O (15)	46,96	4,77	14	46,58	5,20	14
[Eu <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>4</sup> ) <sub>3</sub> ]·16H <sub>2</sub> O (16)	45,77	5,08	13	45,57	5,24	13
[Gd <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>1</sup> ) <sub>3</sub> ]·2C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH·8H <sub>2</sub> O (17)	46,28	4,52	10	46,38	4,60	11
[Gd <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>2</sup> ) <sub>3</sub> ]·11H <sub>2</sub> O (18)	45,66	5,09	9	45,70	4,59	10
[Gd <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>3</sup> ) <sub>3</sub> ]·1,5C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH·14H <sub>2</sub> O (19)	45,19	5,04	15	45,55	5,20	15
[Gd <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>4</sup> ) <sub>3</sub> ]·4DMSO·8H <sub>2</sub> O (20)	46,19	4,69	20	46,19	5,19	19
[Tb <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>1</sup> ) <sub>3</sub> ]·2,5C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH·3H <sub>2</sub> O (21)	48,88	4,70	7	48,90	4,33	8
[Tb <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>2</sup> ) <sub>3</sub> ]·Py·12H <sub>2</sub> O (22)	46,78	4,58	14	46,35	4,70	14
[Tb <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>3</sup> ) <sub>3</sub> ]·C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH·13H <sub>2</sub> O (23)	45,70	4,54	12	45,77	5,05	12
[Tb <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>4</sup> ) <sub>3</sub> ]·18H <sub>2</sub> O (24)	49,43	4,99	14	49,11	5,43	14
[Dy <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>1</sup> ) <sub>3</sub> ]·3C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH·16H <sub>2</sub> O (25)	43,29	5,30	19	43,30	4,72	19
[Dy <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>2</sup> ) <sub>3</sub> ]·2C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH·13H <sub>2</sub> O (26)	44,95	5,04	15	44,99	5,03	15
[Dy <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>3</sup> ) <sub>3</sub> ]·2C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH·15H <sub>2</sub> O (27)	44,76	5,22	16	45,03	5,30	16
[Dy <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>4</sup> ) <sub>3</sub> ]·5C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH·8H <sub>2</sub> O (28)	48,60	5,60	16	48,64	5,60	16

Результаты термогравиметрических исследований соединений **1–28**

Соединение (№)	Интервал температур по ДТГ, °С	t <sub>max</sub> по ДТА, °С	Потеря массы, %	Процесс
[La <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>1</sup> ) <sub>3</sub> ]·3Py·2C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH·8H <sub>2</sub> O ( <b>1</b> )	70–170 310–480	110(-) 400(+)	20 75	-Solv Разложение
[La <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>2</sup> ) <sub>3</sub> ]·C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH·12H <sub>2</sub> O ( <b>2</b> )	70–190 250–500	110(-) 390(+)	13 64	-Solv Разложение
[La <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>3</sup> ) <sub>3</sub> ]·3C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH·4H <sub>2</sub> O ( <b>3</b> )	70–190 290–500	110(-) 400(+)	10 74	-Solv Разложение
[La <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>4</sup> ) <sub>3</sub> ]·24H <sub>2</sub> O ( <b>4</b> )	70–170 270–480	110(-) 350(+)	20 56	-Solv Разложение
[Nd <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>1</sup> ) <sub>3</sub> ]·23H <sub>2</sub> O ( <b>5</b> )	70–190 250–550	150(-) 490(+)	18 61	-Solv Разложение
[Nd <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>2</sup> ) <sub>3</sub> ]·C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH·20H <sub>2</sub> O ( <b>6</b> )	70–230 280–600	110(-) 500(+)	19 63	-Solv Разложение
[Nd <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>3</sup> ) <sub>3</sub> ]·C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH·8H <sub>2</sub> O ( <b>7</b> )	70–230 270–500	140(-) 400(+)	10 72	-Solv Разложение
[Nd <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>4</sup> ) <sub>3</sub> ]·2C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH·8H <sub>2</sub> O ( <b>8</b> )	70–170 240–600	100(-) 500(+)	12 75	-Solv Разложение
[Sm <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>1</sup> ) <sub>3</sub> ]·2Py·11H <sub>2</sub> O ( <b>9</b> )	70–200 290–500	110(-) 400(+)	14 67	-Solv Разложение
[Sm <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>2</sup> ) <sub>3</sub> ]·12H <sub>2</sub> O ( <b>10</b> )	70–240 290–500	160(-) 390(+)	11 68	-Solv Разложение
[Sm <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>3</sup> ) <sub>3</sub> ]·Py·13H <sub>2</sub> O ( <b>11</b> )	70–190 290–600	105(-) 460(+)	16 67	-Solv Разложение
[Sm <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>4</sup> ) <sub>3</sub> ]·3Py·C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH·13H <sub>2</sub> O ( <b>12</b> )	70–200 260–500	110(-) 400(+)	22 64	-Solv Разложение
[Eu <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>1</sup> ) <sub>3</sub> ]·C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH·8H <sub>2</sub> O ( <b>13</b> )	70–190 250–500	100(-) 390(+)	10 72	-Solv Разложение

## Продолжение таблицы 3.2

[Eu <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>2</sup> ) <sub>3</sub> ]·Py·8H <sub>2</sub> O ( <b>14</b> )	70–230	100(-)	13	-Solv
	300–580	450(+)	72	Разложение
[Eu <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>3</sup> ) <sub>3</sub> ]·2C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH·12H <sub>2</sub> O ( <b>15</b> )	70–250	110(-)	14	-Solv
	300–550	470(+)	70	Разложение
[Eu <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>4</sup> ) <sub>3</sub> ]·16H <sub>2</sub> O ( <b>16</b> )	70–190	110(-)	13	-Solv
	250–650	460(+)	72	Разложение
[Gd <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>1</sup> ) <sub>3</sub> ]·2C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH·8H <sub>2</sub> O ( <b>17</b> )	70–200	130(-)	10	-Solv
	250–550	480(+)	70	Разложение
[Gd <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>2</sup> ) <sub>3</sub> ]·11H <sub>2</sub> O ( <b>18</b> )	70–160	105(-)	9	-Solv
	290–600	400(+)	72	Разложение
[Gd <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>3</sup> ) <sub>3</sub> ]·1,5C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH·14H <sub>2</sub> O ( <b>19</b> )	70–220	140(-)	15	-Solv
	270–590	400(+)	66	Разложение
[Gd <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>4</sup> ) <sub>3</sub> ]·4DMSO·8H <sub>2</sub> O ( <b>20</b> )	70–220	110(-)	20	-Solv
	300–650	400(+)	62	Разложение
[Tb <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>1</sup> ) <sub>3</sub> ]·2,5C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH·3H <sub>2</sub> O ( <b>21</b> )	70–200	140(-)	7	-Solv
	300–600	400(+)	77	Разложение
[Tb <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>2</sup> ) <sub>3</sub> ]·Py·12H <sub>2</sub> O ( <b>22</b> )	70–200	100(-)	14	-Solv
	290–600	510(+)	67	Разложение
[Tb <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>3</sup> ) <sub>3</sub> ]·C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH·13H <sub>2</sub> O ( <b>23</b> )	70–180	110(-)	12	-Solv
	300–550	400(+)	68	Разложение
[Tb <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>4</sup> ) <sub>3</sub> ]·18H <sub>2</sub> O ( <b>24</b> )	70–240	130(-)	14	-Solv
	300–600	400(+)	66	Разложение
[Dy <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>1</sup> ) <sub>3</sub> ]·3C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH·16H <sub>2</sub> O ( <b>25</b> )	70–190	-	19	-Solv
[Dy <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>2</sup> ) <sub>3</sub> ]·2C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH·13H <sub>2</sub> O ( <b>26</b> )	70–200	-	15	-Solv
[Dy <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>3</sup> ) <sub>3</sub> ]·2C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH·15H <sub>2</sub> O ( <b>27</b> )	70–210	-	16	-Solv
[Dy <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>4</sup> ) <sub>3</sub> ]·5C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH·8H <sub>2</sub> O ( <b>28</b> )	70–220	-	16	-Solv

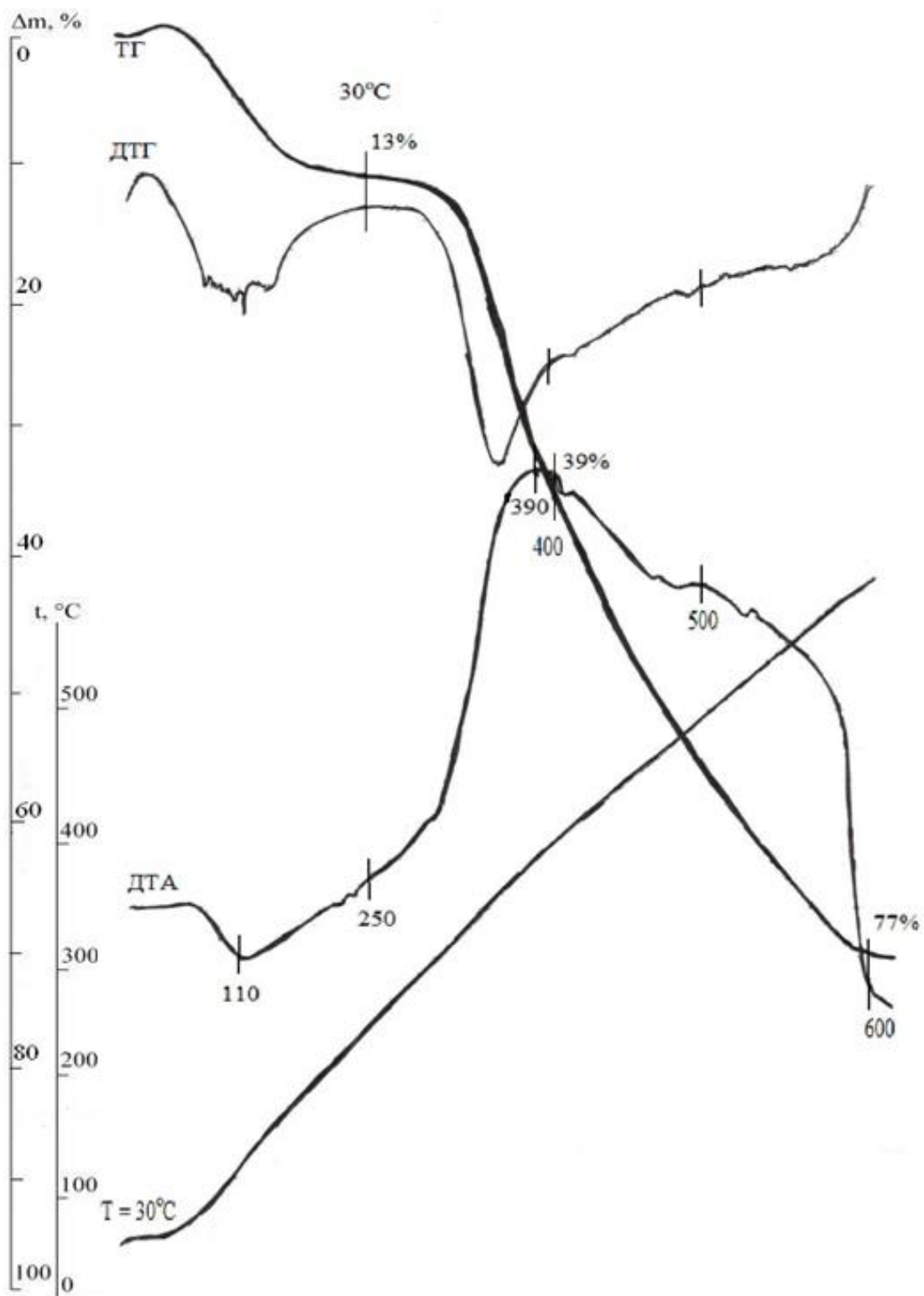


Рис. 3.1. Термогравиграмма комплекса  $[La_2(H_2L^2)_3] \cdot C_2H_5OH \cdot 12H_2O$   
(соединение 2)

С целью определения способа координации лиганда были исследованы ИК-спектры исследуемых диацилдигидразонов и комплексов на их основе. Отнесение полос выполнено с использованием характеристических частот колебаний органических радикалов и функциональных групп, присущих исследуемым лигандам [129–133].

Интерпретация данных ИК-спектроскопии исследуемых соединений несколько усложнена из-за наложения в области  $1300\text{--}1700\text{ см}^{-1}$  полос поглощения, которые соответствуют валентным колебаниям групп  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{C}$  (ароматической системы),  $\text{C}=\text{N}$  (пиразольного фрагмента), а также  $\text{C}-\text{O}$  енольной группы.

Полосы валентных колебаний связи  $\text{C}-\text{N}$  метильных и метиленовых групп наблюдаются в области  $2988\text{--}2980\text{ см}^{-1}$ , при этом их интенсивность увеличивается с увеличением числа метиленовых групп в спейсере. Деформационные колебания этих же групп наблюдаются в области  $1456\text{--}1450\text{ см}^{-1}$ . В области  $3070\text{--}3044\text{ см}^{-1}$  наблюдаются валентные колебания связи  $\text{C}-\text{H}$  пиридинского фрагмента. Валентные колебания связи углерод-углерод ароматической системы, а также валентные колебания связи  $\text{C}=\text{N}$  пиразольного фрагмента должны регистрироваться в области  $1580\pm 30\text{ см}^{-1}$ , однако их полосы достаточно сложно идентифицировать в связи с наложением на полосы валентных колебания связей  $\text{C}=\text{O}$  и  $\text{C}-\text{O}$  енольного фрагмента, интенсивность которых значительно выше. Указанные полосы поглощения при комплексообразовании практически не смещаются. На рисунке 3.2 представлены ИК-спектры диацилдигидразона глутаровой кислоты и 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она, а также комплекса самария на его основе. Наиболее информативные полосы поглощения исследуемых диацилдигидразонов представлены в таблице 3.3.

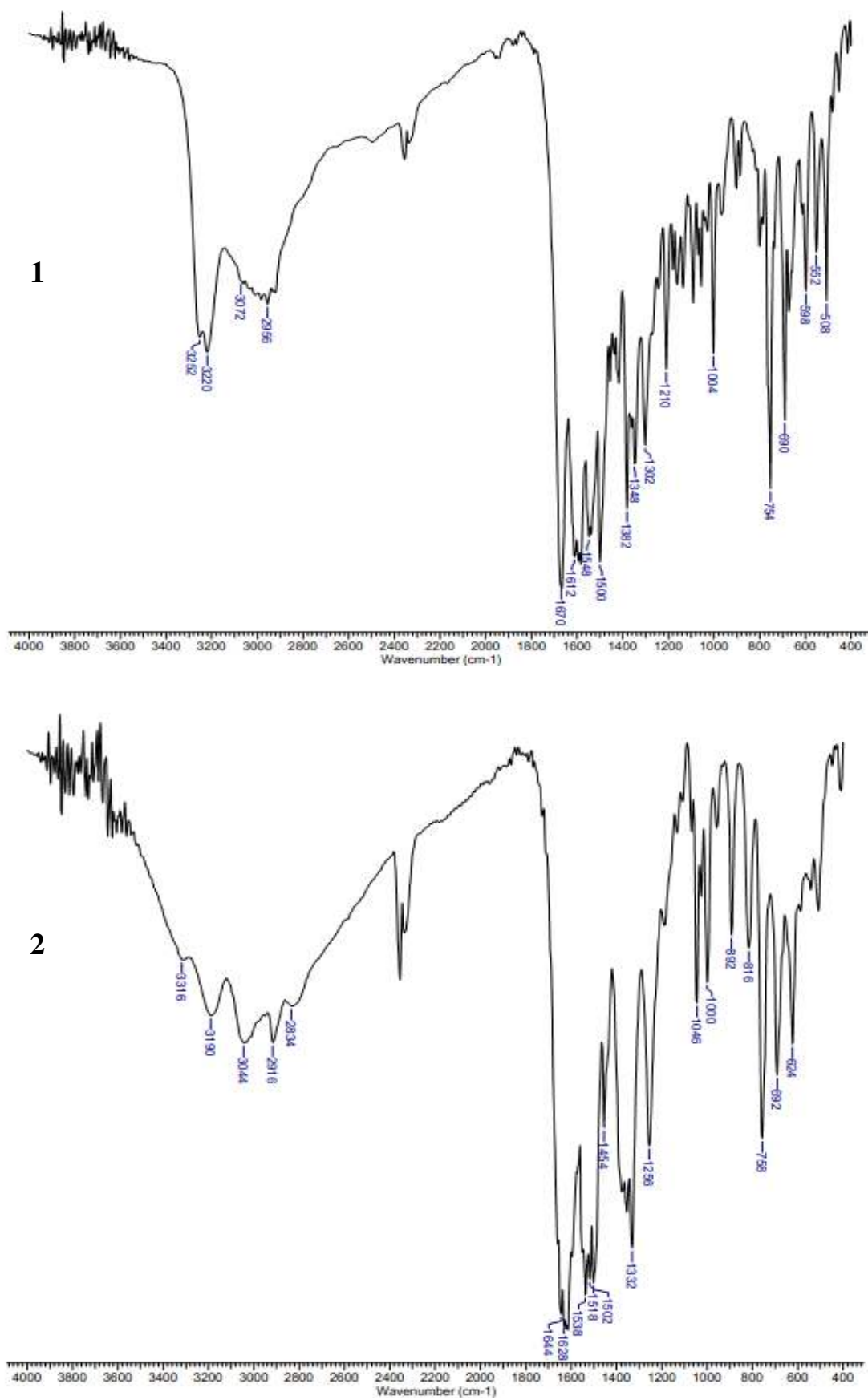


Рис. 3.2. ИК-спектры  $H_4L^3$  (1) и соединения **11** (2)

Таблица 3.3

Наиболее информативные полосы поглощения ( $\nu_{\max}$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) в ИК-спектрах исследуемых диацилдигидразонов

$\text{H}_4\text{L}^n$	$\nu(\text{CH}_3)$ $\nu(\text{CH}_2)$	$\delta(\text{CH}_3)$ $\delta(\text{CH}_2)$	$\nu(\text{C-H})$ аромат. кольца	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C=O})$	$\delta(\text{N-NH})$	$\nu(\text{CO})$
$\text{H}_4\text{L}^1$	2980	1456	3044	1612	1666	1498	1594
$\text{H}_4\text{L}^2$	2984	1450	3062	1612	1668	1500	1594
$\text{H}_4\text{L}^3$	2982	1454	3070	1614	1668	1498	1594
$\text{H}_4\text{L}^4$	2988	1454	3062	1614	1668	1498	1594

В таблице 3.4 представлены положения максимумов наиболее информативных полос поглощения в ИК-спектрах исследуемых координационных соединений и пролигандов. Полоса «амид-I» в диацилдигидразонах регистрируется при  $1668 \text{ см}^{-1}$  и при образовании координационных соединений **1–28** наблюдается ее смещение в область  $1628\text{--}1658 \text{ см}^{-1}$ . Полоса валентных колебаний азометиновой группы смещается от  $1612\text{--}1614$  к  $1618\text{--}1622 \text{ см}^{-1}$ . Валентные колебания связи углерод – кислород енольной группы в свободных лигандах регистрируются при  $1594 \text{ см}^{-1}$ . При координации данная полоса смещается в область  $1536\text{--}1546 \text{ см}^{-1}$ . Деформационные колебания NNH свободных лигандов проявляются при  $1498\text{--}1500 \text{ см}^{-1}$  и при комплексообразовании полоса их поглощения практически не смещается, что свидетельствует о сохранении амидной формы гидразонного фрагмента. В области  $408\text{--}430 \text{ см}^{-1}$  и  $618\text{--}624 \text{ см}^{-1}$  наблюдаются полосы, характерные для валентных колебаний связей лантанид – азот и лантанид – кислород соответственно. Валентные колебания

гидроксильных групп внешнесферных молекул воды и спирта наблюдаются в виде уширенных полос в области 3300–3200  $\text{см}^{-1}$ .

Таблица 3.4

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

Соединение	«амид I»	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\delta(\text{N}-\text{NH})$	$\nu(\text{Ln}-\text{O})$	$\nu(\text{Ln}-\text{N})$
<b><math>\text{H}_4\text{L}^1</math></b>	<b>1666</b>	<b>1612</b>	<b>1594</b>	<b>1498</b>	-	-
<b>1</b>	1646	1616	1532	1500	618	408
<b>5</b>	1642	1622	1530	1502	622	410
<b>9</b>	1658	1622	1538	1500	620	414
<b>13</b>	1642	1620	1536	1500	620	412
<b>17</b>	1650	1622	1538	1502	620	408
<b>21</b>	1650	1622	1538	1500	622	408
<b>25</b>	1640	1621	1539	1500	620	414
<b><math>\text{H}_4\text{L}^2</math></b>	<b>1668</b>	<b>1612</b>	<b>1594</b>	<b>1500</b>	-	-
<b>2</b>	1640	1618	1542	1500	622	412
<b>6</b>	1628	1620	1534	1500	624	410
<b>10</b>	1632	1622	1538	1502	624	410
<b>14</b>	1632	1622	1530	1502	624	408
<b>18</b>	1632	1622	1538	1502	622	408
<b>22</b>	1644	1622	1538	1500	624	410
<b>26</b>	1644	1622	1538	1501	622	410
<b><math>\text{H}_4\text{L}^3</math></b>	<b>1668</b>	<b>1614</b>	<b>1594</b>	<b>1498</b>	-	-
<b>3</b>	1632	1622	1538	1502	620	414
<b>7</b>	1642	1622	1538	1500	622	420
<b>11</b>	1632	1618	1536	1500	622	424

Продолжение таблицы 3.4

<b>15</b>	1630	1622	1536	1500	622	424
<b>19</b>	1630	1620	1538	1500	622	420
<b>23</b>	1632	1622	1538	1500	622	422
<b>27</b>	1640	1620	1548	1501	620	420
<b>H<sub>4</sub>L<sup>4</sup></b>	<b>1668</b>	<b>1614</b>	<b>1594</b>	<b>1498</b>	-	-
<b>4</b>	1630	1620	1536	1502	622	414
<b>8</b>	1632	1622	1538	1502	622	418
<b>12</b>	1630	1620	1538	1500	622	414
<b>16</b>	1632	1618	1536	1498	624	426
<b>20</b>	1634	1620	1546	1500	622	430
<b>24</b>	1632	1618	1542	1500	622	426
<b>28</b>	1644	1620	1544	1501	622	414

Для объективного установления строения исследуемых соединений был выполнен рентгеноструктурный анализ монокристаллов, полученных перекристаллизацией соединений **2**, **9** и **20**. При этом сольватный состав комплексов меняется, но состав внутренней координационной сферы остается неизменным.

Установлено, что комплекс  $[\text{Sm}_2(\text{H}_2\text{L}^1)_3] \cdot 8\text{Me}_2\text{SO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (соединение **9a**) построен из биядерных молекул, в которых катионы самария расположены на расстоянии 6,671 Å друг от друга (рис. 3.3). Молекулы диметилсульфоксида и воды занимают внешнесферное положение и связаны сложной сетью водородных связей (табл. 3.5.).

Молекулы ДМСО разупорядочены по двум позициям. Координационные полиэдры катионов самария образованы тремя эквивалентными группами атомов азота и кислорода гидразонной группировки и связаны тремя метиленовыми мостиками. Геометрия координационного полиэдра может быть описана как слегка искаженная

горизонтальная трехшапочная тригональная призма, основание которой образовано атомами кислорода, а атомы азота образуют вершины (рис. 3.4).

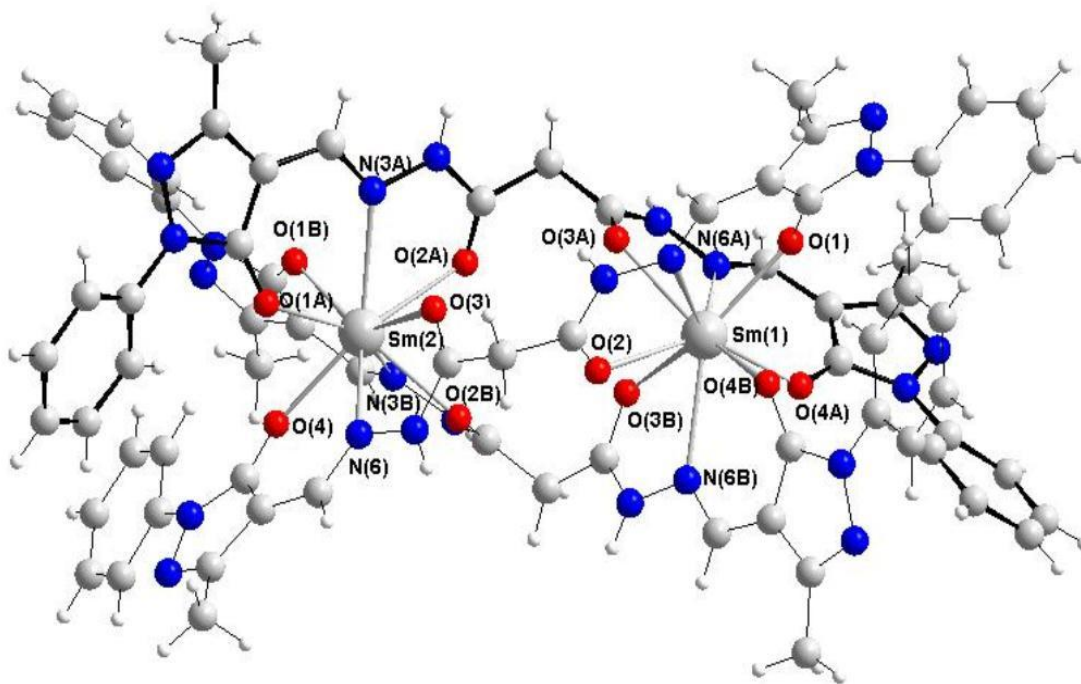


Рис. 3.3. Общий вид молекулы и нумерация атомов комплекса  $[\text{Sm}_2(\text{H}_2\text{L}^1)_3] \cdot 8\text{Me}_2\text{SO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (соединение **9a**)

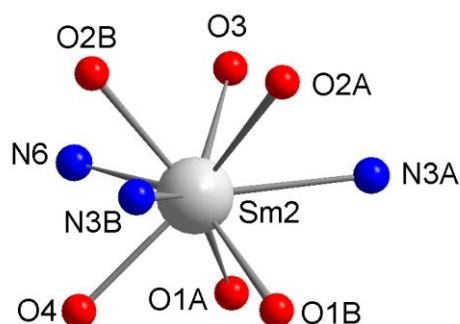


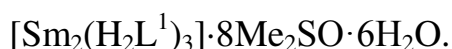
Рис. 3.4. Координационный полиэдр катиона самария в комплексе **9a**

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) [134]. Длины связей самарий - азот лежат в более узком интервале 2,610–2,678 Å и имеют обычные значения. В пределах обычных значений лежат также длины связей в бинуклеирующих лигандах и внешнесферных молекулах ДМСО [135].

Таблица 3.5

Система водородных связей в кристаллической структуре комплекса



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

Межатомные расстояния внутри хелатофорной группировки свидетельствуют об отсутствии делокализации двойных связей, характерной для комплексов с депротонированной формой ацилгидразонов предельных дикарбоновых кислот [136, 137]. Основные длины связей в комплексе  $[\text{Sm}_2(\text{H}_2\text{L}^1)_3]$  представлены в табл. 3.6.

Шестичленные хелатные циклы сильно изогнуты. Так, отклонения атомов N(3) и Sm(1) от плоскости, образованной атомами O(1)C(3)C(2)C(4), составляет 0,111 и 0,408 Å соответственно. Пятичленные циклы более плоские, например, атом Sm(1) выходит из плоскости O(2)C(5)N(4)N(3) только на 0,298 Å.

Таблица 3.6

Основные длины связей в комплексе  $[\text{Sm}_2(\text{H}_2\text{L})_3]$ 

Связь	d, Å	Связь	d, 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)

Аналогичное строение имеет и комплекс лантана (соединение **2a**). Молекула комплекс  $[\text{La}_2(\text{H}_2\text{L})_3] \cdot \text{Me}_2\text{SO} \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  имеет димерное

строение. Катионы лантана расположены на расстоянии 6,895 Å друг от друга и связаны осью симметрии второго порядка (рис. 3.5).

Молекулы растворителей (диметилсульфоксид, метанол, вода) занимают внешнесферное положение и связаны сложной сетью водородных связей друг с другом и атомами азота пиразольного цикла (табл. 3.7).

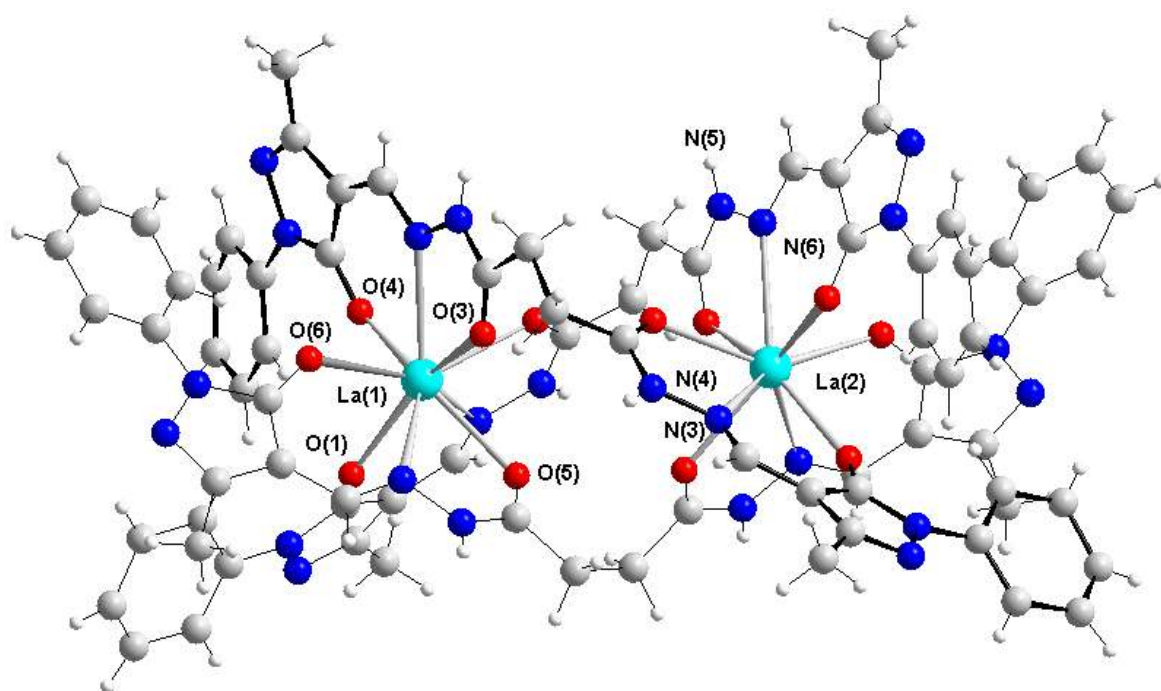


Рис. 3.5. Общий вид и нумерация атомов комплекса  
 $[\text{La}_2(\text{H}_2\text{L})_3] \cdot \text{Me}_2\text{SO} \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (соединение **2a**)

При этом молекула ДМСО сильно разупорядочена. Координационные полиэдры образованы тремя эквивалентными группами атомов азота и атомов кислорода депротонированной гидразонной группировки. Геометрия координационного полиэдра катиона лантана может быть описана как слегка искаженная горизонтальная трехшапочная тригональная призма.

Таблица 3.7

Система водородных связей в кристаллической структуре комплекса



Донор	Акцептор	Преобразования симметрии для акцептора	$d(\text{D} \dots \text{A}), \text{Å}$
N4	O1W	$x, y, z$	2,816
N12	O2W	$x, y, z$	2,740
N7	O2W	$x, y, z$	2,847
N1	O3W	$x, y, z$	2,767
N5	O3W	$2-y, 2-x, 1,5-z$	2,830
O1W	N9	$x, y, z$	2,917
O1W	S1	$x, y, z$	2,744

Основные длины связей и валентные углы при атомах La для комплекса  $[\text{La}_2(\text{H}_2\text{L})_3]$  представлены в таблице 3.8. 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 фенольными 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) [134,135]. 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.

Связи углерод – амидный кислород (1,170–1,243 Å) несколько укорочены по сравнению с фенольными связями C–O (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 [135].

Таблица 3.8

Основные длины связей и валентные углы при атомах La в комплексе  $[\text{La}_2(\text{H}_2\text{L})_3]$  (соединение **2a**)

Связь	d, Å	Угол	$\omega$ , 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)

Комплекс  $[\text{Gd}_2(\text{H}_2\text{L}^4)_3] \text{Me}_2\text{SO} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  по данным рентгеноструктурного анализа также имеет биядерное строение. Общий вид молекулы и нумерация атомов представлены на рис. 3.6, значения длин отдельных связей и валентных углов приведены в табл. 3.9.

Катионы гадолиния находятся на расстоянии 8,937 Å друг от друга и структурно эквивалентны. Молекулы диметилсульфоксида и воды занимают внешнесферное положение, частично разупорядочены и связаны сложной сетью водородных связей. Координационные полиэдры катионов гадолиния

образованы тремя эквивалентными группами атомов азота и кислорода депротонированной гидразонной группировки и имеют геометрию горизонтальной трехшапочной тригональной призмы, основания которой образованы атомами кислорода, а атомы азота образуют вершины над тетрагональными гранями.

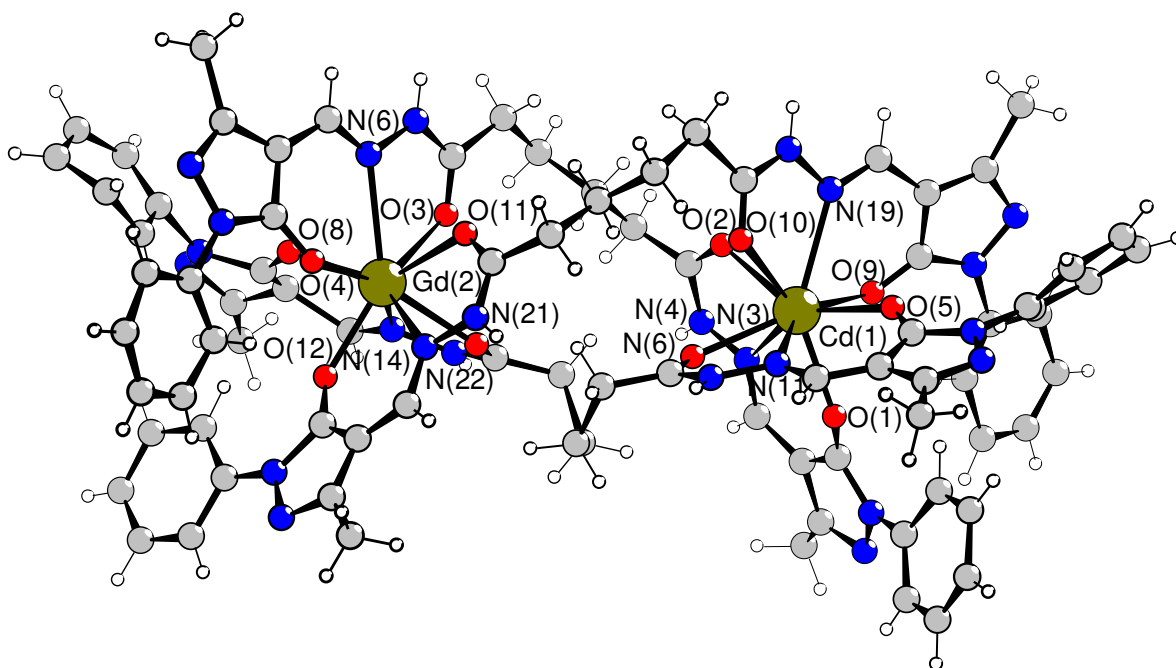


Рис. 3.6. Общий вид и нумерация атомов комплекса  $[\text{Gd}_2(\text{H}_2\text{L}^4)_3] \cdot \text{Me}_2\text{SO} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (соединение **20a**)

Длины связей гадолиний – кислород варьируют в довольно широком диапазоне 2,34–2,47 Å и находятся на верхнем пределе значений, характерных для мономерных алкоксидов и феноксидов лантанидов (1,89–2,46 Å) [134]. Длины связей гадолиний – азот практически одинаковы и находятся в узком интервале 2,61–2,65 Å. Длины связей в пределах органических лигандов имеют обычные значения.

Пяти- и шестичленные хелатные циклы сильно изогнуты. При этом плоскость пиразольного кольца практически компланарна плоскости,

образованной хелатофорной группировкой и составляет с ней угол  $0,3 - 1,9^\circ$ . Среднеквадратичные плоскости пяти и шестичленного кольца повернуты на угол порядка  $15^\circ$  друг относительно друга.

Катион гадолиния отклоняется от плоскости, образованной атомами пятичленного хелатного цикла, входящими в состав лиганда, на  $0,24 - 0,55 \text{ \AA}$ . Аналогичные отклонения для шестичленного цикла составляют  $0,24, 0,28$  и  $0,74 \text{ \AA}$ . Причина наблюдаемых искажений, по-видимому, связана с большой длиной углеводородных спейсеров, плотная упаковка которых в кристаллической структуре требует связана с некоторыми стерическими проблемами, которые решаются за счет скручивания хелатных циклов.

Таблица 3.9

Основные длины связей и валентные углы при атомах Gd в комплексе  
 $[\text{Gd}_2(\text{H}_2\text{L})_3^4]$  (соединение **20a**)

Связь	d, Å	Угол	$\omega$ , град
Gd(1)–O(5)	2,34(6)	O(5)–Gd(1)–O(1)	77,2(19)
Gd(1)–O(1)	2,35(4)	O(5)–Gd(1)–O(9)	79(2)
Gd(1)–O(9)	2,37(5)	O(1)–Gd(1)–O(9)	82,1(18)
Gd(1)–O(6)	2,41(6)	O(5)–Gd(1)–O(6)	135,0(19)
Gd(1)–O(2)	2,43(5)	O(1)–Gd(1)–O(6)	87(2)
Gd(1)–O(10)	2,47(5)	O(9)–Gd(1)–O(6)	140,8(19)
Gd(1)–N(19)	2,61(7)	O(5)–Gd(1)–O(2)	143,4(18)
Gd(1)–N(11)	2,64(7)	O(1)–Gd(1)–O(2)	134,6(18)
Gd(1)–N(3)	2,65(7)	O(9)–Gd(1)–O(2)	88(2)
		O(6)–Gd(1)–O(2)	74(2)
		O(1) <sup>i</sup> –Gd(1)–O(3)	145,3(2)
		O(6)–Gd(1)–O(3)	86,4(3)

### 3.1.2 Исследование люминесцентных свойств комплексов

Обычно координационные соединения лантанидов на основе ацилгидразонов не проявляют высокой люминесцентной активности. Тем не менее, в литературе описаны примеры люминесцирующих комплексов с органическими лигандами данного класса [138-140].

Как уже отмечалось, при описании механизма люминесценции комплексов лантанидов с органическими лигандами общепринятой является концепция "фотоантенны", согласно которой перенос энергии возбуждения на излучающие уровни центрального атома происходит с возбужденного триплетного уровня органической молекулы (рис.1.1) [5]. При этом обязательным условием эффективной люминесценции координационного соединения является наличие более высоко расположенных, по сравнению с резонансными уровнями лантанида, возбужденного синглетного ( $S_1$ ) и триплетного ( $T_1$ ) уровней органического лиганда.

Энергия возбужденных уровней ацилдигидразонов 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она в исследуемых комплексах была определена при исследовании молекулярной флуоресценции и фосфоресценции растворов соответствующих комплексов гадолиния в ДМСО ( $C_{Gd} = 1 \cdot 10^{-3}$  М) (табл. 3.10).

Из полученных данных видно, что перенос энергии возбуждения от исследуемых лигандов принципиально возможен только к ионам неодима(III) ( $E(^4F_{3/2}) = 11500 \text{ см}^{-1}$ ), самария(III) ( $E(^4G_{5/2}) = 17800 \text{ см}^{-1}$ ) и европия(III) ( $E(^5D_0) = 17250 \text{ см}^{-1}$ ). Поскольку энергия излучающих уровней ионов тербия(III) ( $E(^5D_4) = 20430 \text{ см}^{-1}$ ) и диспрозия(III) ( $E(^4F_{9/2}) = 20958 \text{ см}^{-1}$ ) больше энергии триплетных уровней лигандов или близка к ней, исследованные комплексы данных лантанидов не проявляют характерической люминесценции.

Таблица 3.10

Значения энергий синглетных и триплетных уровней исследуемых лигандов

<i>Соединение</i>	$E_{S1}, \text{см}^{-1}$	$E_{T1}, \text{см}^{-1}$
$\text{H}_4\text{L}^1$	20200	19650
$\text{H}_4\text{L}^2$	24040	20660
$\text{H}_4\text{L}^3$	24150	20700
$\text{H}_4\text{L}^4$	24130	20620

Важным условием наблюдения интенсивной люминесценции является оптимальный энергетический зазор между триплетным уровнем лиганда и резонансным уровнем лантанида. Очевидно, что для каждого элемента и каждого типа лигандов существует некий диапазон значений данного параметра. Так, для осуществления эффективного переноса энергии в карбоксилатах европия(III) разница между энергией триплетного уровня органического лиганда и излучающим уровнем  $^5\text{D}_0$  европия должна составлять  $2500\text{--}3500 \text{ см}^{-1}$ , а для тербия(III) оптимальная разность энергий  $E(T_1)$  и  $E(^5\text{D}_4)$  находится в диапазоне  $2500\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$  [5, 141]. Однако для 3-метил-1-фенил-4-формил-5-гидроксипиразолатов европия(III) и тербия(III) эта закономерность, получившая название «правило Латва», не соблюдается, и интенсивная люминесценция тербия наблюдается при энергетическом зазоре всего в  $200 \text{ см}^{-1}$ , а комплекс европия не проявляет люминесценцию при  $\Delta E = 3450 \text{ см}^{-1}$ . В то же время, аналогичный комплекс самария излучает характерное оранжевое свечение при меньшей ширине энергетического зазора ( $2780 \text{ см}^{-1}$ ). При этом интенсивность люминесценции относительно невелика за счет рассеяния энергии излучения на высокорасположенных подуровнях основного состояния.

Различия, отмеченные при исследовании соединений самария(III) и европия(III) с 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-оном, сохраняются и для комплексов на основе его ацилдигидразонов. Так, комплексы европия (соединения **13–16**) не проявляют люминесценцию, а комплексы самария (соединения **9–12**) характеризуются довольно интенсивной люминесценцией.

В табл. 3.11 представлены значения положения максимумов и интенсивность полос возбуждения и излучения лигандов и комплексов Sm(III) на их основе.

Таблица 3.11

Параметры спектров люминесценции комплексов самария(III)

Соединение Лиганд/ комплекс	Интенсивность люминесценции ( <i>I</i> , фотонов)							
	Лиганд				Комплекс			
	$\lambda_{\text{возб,}}^{\text{нм}}$	<i>I</i> 10 <sup>-5</sup>	$\lambda_{\text{люм}}$	<i>I</i> <sub>люм</sub> 10 <sup>-5</sup>	$\lambda_{\text{возб,}}^{\text{нм}}$	<i>I</i> 10 <sup>-5</sup>	$\lambda_{\text{люм}}$	<i>I</i> <sub>люм</sub> 10 <sup>-5</sup>
<b>H<sub>4</sub>L<sup>1</sup>/ 9</b>	365	2,6	442 545	1,3 2,6	367	100,2	562	29,2
							594	117,7
							641	228,8
							707	13,8
<b>H<sub>4</sub>L<sup>2</sup>/ 10</b>	365 441	1,28 1,4	495	1,3	365	119,2	560	27,5
							563	27,7
							594	135,7
							599	67,5
							602	56,0
							641	233,7
702	14,3							
<b>H<sub>4</sub>L<sup>3</sup>/ 11</b>	362 427	26,8 18,3	505	26,3	367	60,9	561	11,5
							594	56,1
							642	120,0
							707	8,2
<b>H<sub>4</sub>L<sup>4</sup>/ 12</b>	362 419	34,2 19,9	506	34,0	367	86,8	561	16,9
							594	73,7
							641	133,9
							707	8,4

Значения *I*<sub>люм</sub> приведены к одинаковым условиям эксперимента.

Оптимальным для возбуждения люминесценции Sm(III) в исследуемых комплексных соединениях является излучение с длиной волны 365–367 нм. При этом в спектрах комплексов самария со всеми лигандами наблюдаются полосы, соответствующие переходам с излучающего уровня  $^4G_{5/2}$  на четыре подуровня основного уровня:  $^6H_{5/2}$  ( $\lambda_{\text{макс}} = 560\text{--}561$  нм),  $^6H_{7/2}$  ( $\lambda_{\text{макс}} = 594\text{--}602$  нм),  $^6H_{9/2}$  ( $\lambda_{\text{макс}} = 641\text{--}642$  нм),  $^6H_{11/2}$  ( $\lambda_{\text{макс}} = 702\text{--}707$  нм). Из них наибольшей интенсивностью характеризуется полоса, соответствующая сверхчувствительному переходу (СЧП)  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ . Сопоставление интенсивности данной полосы в ряду лигандов показывает, что с увеличением числа метиленовых групп в спейсере интенсивность люминесценции падает (рис. 3.7).

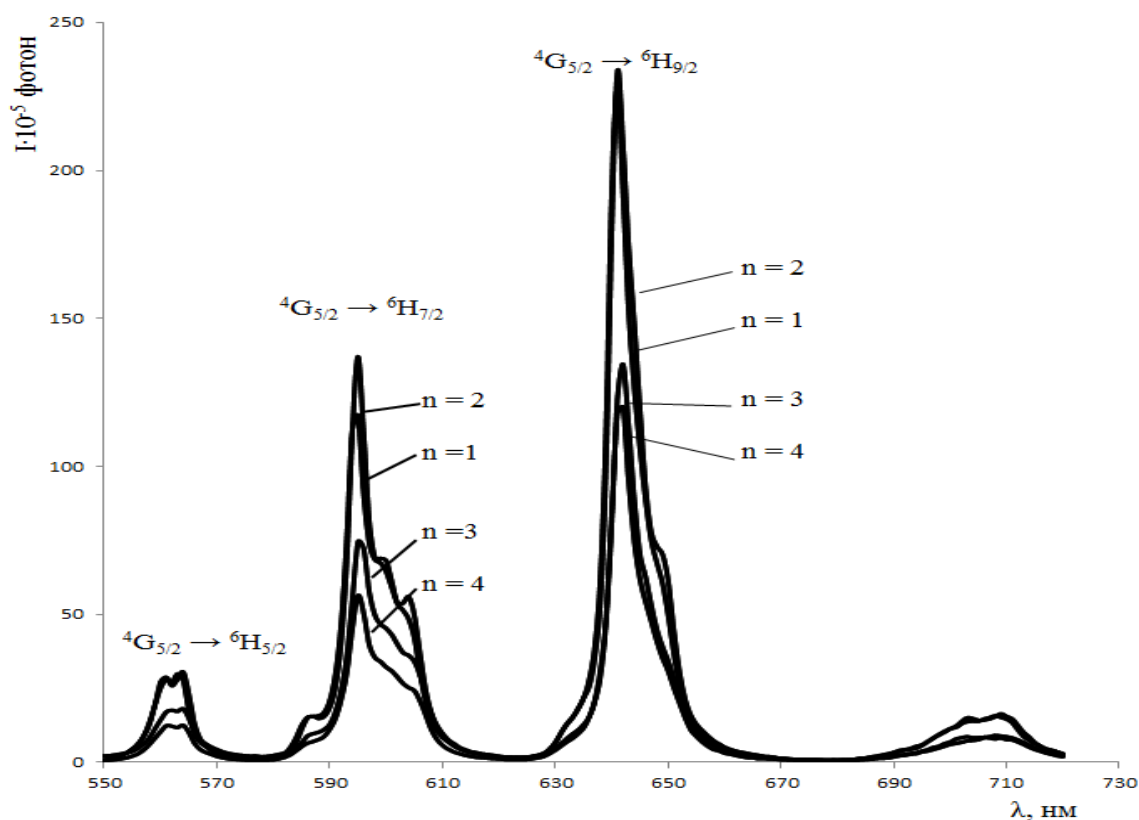


Рис. 3.7. Спектры люминесценции комплексов **9 – 12**

В спектрах люминесценции комплексов Nd(III) наблюдается четкое расщепление полосы люминесценции, соответствующей переходу  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ ,

с наличием двух максимумов при 872 и 903 нм, что свидетельствует о низкой симметрии координационного полиэдра. По мере увеличения  $\text{CH}_2$ -групп в спейсере, соединяющем комплексообразующие части лиганда, интенсивность люминесценции Nd(III) сначала не изменяется (соединения **5** и **6**), затем проходит через максимум (**7**). Дальнейшее увеличение длины спейсера (**8**), приводящее к снижению интенсивности люминесценции Nd(III), по-видимому, обусловлено снижением жесткости структуры образующегося соединения (рис. 3.8). В таблице 3.12 представлены основные люминесцентные характеристики для комплексов неодима.

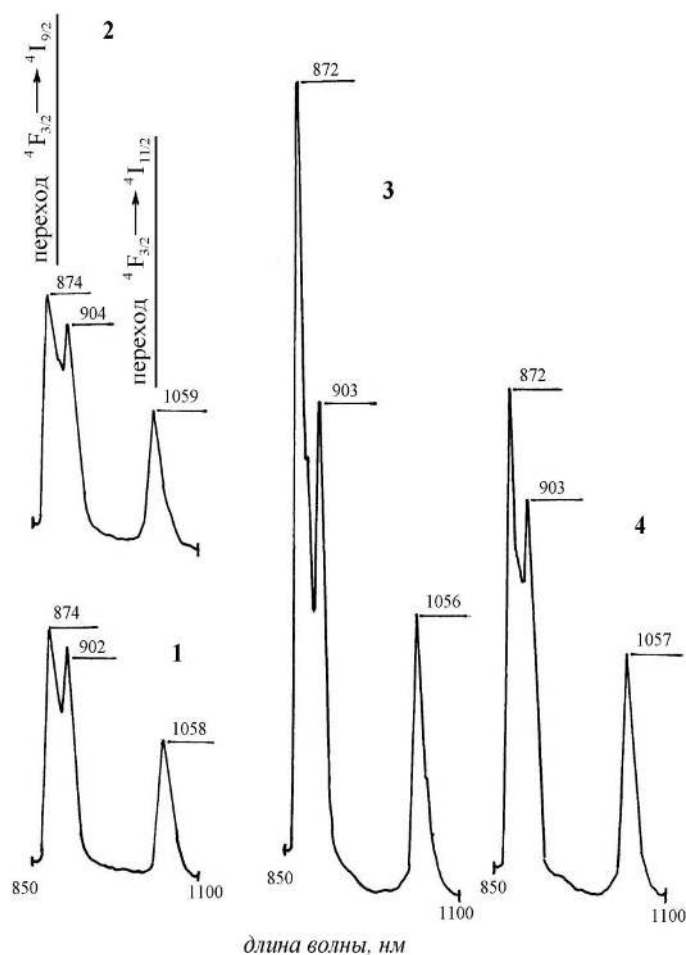


Рис. 3.8. Спектры люминесценции комплексов **5 – 8**

Таблица 3.12

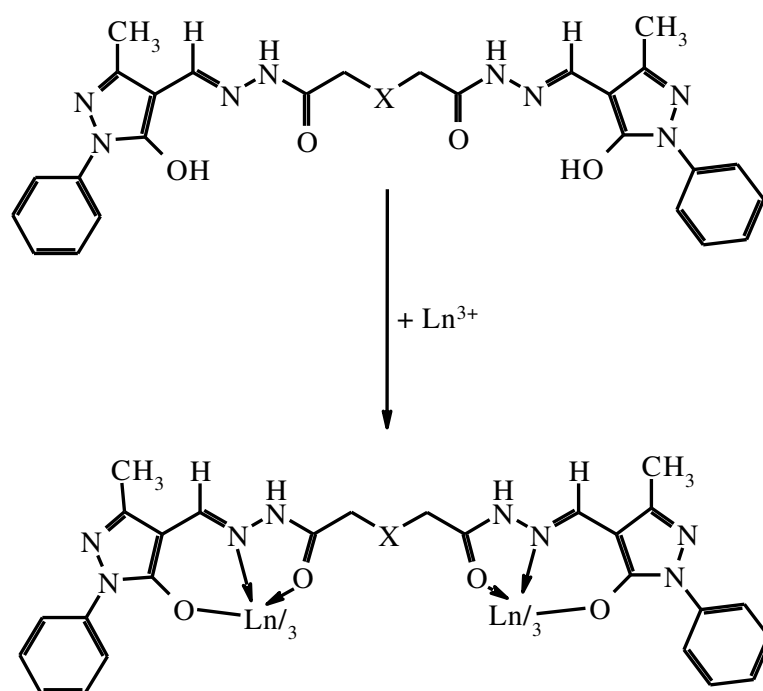
## Люминесцентные характеристики комплексов Nd(III)

Соединение	$I_{\text{люм.}}$ , отн. ед. при $\lambda$ , нм					
	переход ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$				переход ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	
	$\lambda$ , нм	$I_{\text{люм.}}$	$\lambda$ , нм	$I_{\text{люм.}}$	$\lambda$ , нм	$I_{\text{люм.}}$
<b>5</b>	874	53	902	50	1058	31
<b>6</b>	874	52	904	47	1059	31
<b>7</b>	872	176	903	106	1056	63
<b>8</b>	872	111	903	86	1057	55

### 3.2 Комплексы лантанидов с диацилдигидразами имино-, оксо- и тиодиуксусной кислот

С целью изучения влияния природы спейсера на свойства и структуру координационных соединений лантанидов на основе диацилдигидразонов 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она были изучены комплексы неодима, самария, европия и гадолиния с диацилдигидразами имино-, оксо- и тиодиуксусных кислот.

Координационные соединения были получены реакцией соответствующего дигидраза с хлоридом или нитратом лантанида в присутствии пиридина, как основания.



Полученные соединения представляют собой мелкокристаллические вещества белого или светло-желтого цвета, нерастворимые в воде, этаноле или пиридине. Состав и строение комплексов установлены на основании данных элементного и термогравиметрического анализа (табл. 3.13), а также ИК-спектроскопии.

По данным термогравиметрического исследования десольватация комплексов **29–43** происходит в довольно широком интервале температур и сопровождается хорошо выраженным эндотермическим эффектом с минимумом на кривой ДТА при 100–190 °С. В области 200–300 °С на кривой ТГА наблюдается слабо выраженная полочка, отвечающая области стабильности десольватированного соединения. Повышение температуры до 300–450 °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 400–440 °С и заканчивается при температуре 500–600 °С. Результаты термогравиметрических исследований представлены в таблице 3.14.

Таблица 3.13

Состав и данные элементного анализа соединений **29–43**

Соединение №	Найдено, %			Вычислено, %		
	C	H	Solv	C	H	Solv
$[\text{Sm}_2(\text{H}_2\text{L}^{\text{NH}})_3] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ( <b>29</b> )	43,92	5,17	15	43,34	5,10	15
$[\text{Sm}_2(\text{H}_2\text{L}^{\text{O}})_3] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ( <b>30</b> )	45,12	4,57	13	44,73	4,75	12
$[\text{Sm}_2(\text{H}_2\text{L}^{\text{S}})_3] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ( <b>31</b> )	43,68	4,33	11	42,85	4,58	12
$[\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{L}^{\text{NH}})_3] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ( <b>32</b> )	43,92	5,17	-	43,76	4,91	-
$[\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{L}^{\text{O}})_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ( <b>33</b> )	45,69	4,96	-	45,68	4,78	-
$[\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{L}^{\text{S}})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ( <b>34</b> )	43,68	4,33	-	43,82	4,49	-
$\text{Eu}_2(\text{H}_2\text{L}^{\text{NH}})_3 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ( <b>35</b> )	45,44	5,33	-	45,38	5,18	-
$\text{Eu}_2(\text{H}_2\text{L}^{\text{O}})_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ( <b>36</b> )	47,62	4,93	-	47,43	4,35	-
$\text{Eu}_2(\text{H}_2\text{L}^{\text{S}})_3 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ( <b>37</b> )	47,12	4,45	-	47,04	3,92	-
$[\text{Gd}_2(\text{H}_2\text{L}^{\text{NH}})_3] \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ ( <b>38</b> )	42,41	5,14	12	42,53	4,94	13
$[\text{Gd}_2(\text{H}_2\text{L}^{\text{O}})_3] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ( <b>39</b> )	42,17	5,16	15	42,12	4,86	15
$[\text{Gd}_2(\text{H}_2\text{L}^{\text{S}})_3] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ( <b>40</b> )	43,54	4,61	11	43,67	4,38	10
$[\text{Dy}_2(\text{H}_2\text{L}^{\text{NH}})_3] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ( <b>41</b> )	42,57	4,93	12	42,62	4,87	12
$[\text{Dy}_2(\text{H}_2\text{L}^{\text{O}})_3] \cdot 2,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ( <b>42</b> )	42,34	5,39	19	42,38	5,23	19
$[\text{Dy}_2(\text{H}_2\text{L}^{\text{S}})_3] \cdot 5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ ( <b>43</b> )	41,67	5,39	23	41,46	5,57	23

Таблица 3.14

Результаты термогравиметрических исследований соединений **29–44**

Соединение №	Интервал температур по ДТГ, °С	$t_{\max}$ по ДТА, °С	Потеря массы, %	Процесс
[Sm <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>NH</sup> ) <sub>3</sub> ]·EtOH·16H <sub>2</sub> O ( <b>29</b> )	70–190	130(-)	15	-Solv
	330–590	390(+)	81	Разложение
[Sm <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>O</sup> ) <sub>3</sub> ]·EtOH·12H <sub>2</sub> O ( <b>30</b> )	70–160	105(-)	13	-Solv
	250–500	390(+)	83	Разложение
[Sm <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>S</sup> ) <sub>3</sub> ]·14H <sub>2</sub> O ( <b>31</b> )	70–180	130(-)	11	-Solv
	350–650	510(+)	83	Разложение
[Gd <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>NH</sup> ) <sub>3</sub> ]·17H <sub>2</sub> O ( <b>38</b> )	70–200	120(-)	12	-Solv
	290–600	550(+)	82	Разложение
[Gd <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>O</sup> ) <sub>3</sub> ]·18H <sub>2</sub> O ( <b>39</b> )	70–190	110(-)	15	-Solv
	270–600	450(+)	84	Разложение
[Gd <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>S</sup> ) <sub>3</sub> ]·11H <sub>2</sub> O ( <b>40</b> )	70–225	120(-)	11	-Solv
	280–570	400(+)	73	Разложение
[Dy <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>NH</sup> ) <sub>3</sub> ]·14H <sub>2</sub> O ( <b>41</b> )	70–200	-	12	-Solv
[Dy <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>O</sup> ) <sub>3</sub> ]·2,5EtOH·18H <sub>2</sub> O ( <b>42</b> )	70–220	-	19	-Solv
[Dy <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>S</sup> ) <sub>3</sub> ]·5EtOH·20H <sub>2</sub> O ( <b>43</b> )	70–230	-	23	-Solv

При образовании координационных соединений **29-43** в ИК-спектрах наблюдается смещение в область 1666–1670 см<sup>-1</sup> полосы «амид I», максимум поглощения которой в ИК-спектрах свободных ацилдигидразонов регистрируется около 1656 см<sup>-1</sup>. Полоса валентных колебаний азометиновой группы смещается от 1612 к 1620–1622 см<sup>-1</sup>. Валентные колебания связи углерод–

кислород енольной группы в лигандах регистрируются при  $1594\text{ см}^{-1}$ . При координации данная полоса смещается в область  $1524\text{--}1530\text{ см}^{-1}$ . Деформационные колебания группировки NNH исследуемых ацилдигидразонов проявляются при  $1500\text{ см}^{-1}$  и при комплексообразовании практически не смещаются, что свидетельствует о сохранении амидной формы гидразонного фрагмента. Данные ИК-спектроскопии представлены в табл. 3.15.

Таблица 3.15

Наиболее информативные полосы поглощения ( $\nu_{\max}$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) в ИК-спектрах исследуемых координационных соединений и свободных лигандов

Соединение	«амид I»	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\delta(\text{N}-\text{NH})$	$\nu(\text{Ln}-\text{O})$	$\nu(\text{Ln}-\text{N})$
<b><math>\text{H}_4\text{L}^{\text{NH}}</math></b>	<b>1656</b>	<b>1612</b>	<b>1594</b>	<b>1502</b>	-	-
<b>29</b>	1666	1620	1530	1500	620	408
<b>32</b>	1668	1622	1524	1502	618	410
<b>35</b>	1670	1622	1530	1500	620	414
<b>38</b>	1668	1620	1538	1500	620	412
<b>41</b>	1644	1620	1544	1501	620	412
<b><math>\text{H}_4\text{L}^{\text{O}}</math></b>	<b>1656</b>	<b>1612</b>	<b>1594</b>	<b>1500</b>	-	-
<b>30</b>	1668	1620	1524	1500	622	412
<b>33</b>	1668	1622	1530	1500	624	410
<b>36</b>	1668	1622	1530	1502	624	410
<b>39</b>	1668	1622	1530	1502	624	408
<b>42</b>	1643	1623	1535	1501	624	408
<b><math>\text{H}_4\text{L}^{\text{S}}</math></b>	<b>1656</b>	<b>1614</b>	<b>1594</b>	<b>1498</b>	-	-
<b>31</b>	1668	1622	1530	1502	620	414
<b>34</b>	1668	1620	1530	1500	622	420
<b>37</b>	1668	1622	1530	1500	622	424
<b>40</b>	1668	1620	1534	1500	622	424
<b>42</b>	1640	1621	1539	1500	620	420

По данным рентгеноструктурного анализа комплекс **30a** состава  $[\text{Sm}_2(\text{H}_2\text{L}^{\text{O}})_3] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O} \cdot 2,5\text{CH}_3\text{OH}$  имеет биядерное строение и кристаллографическую симметрию  $C_3$ . Общий вид молекулы и нумерация атомов представлены на рис. 3.9, значения основных длин связей и валентных углов приведены в табл. 3.16.

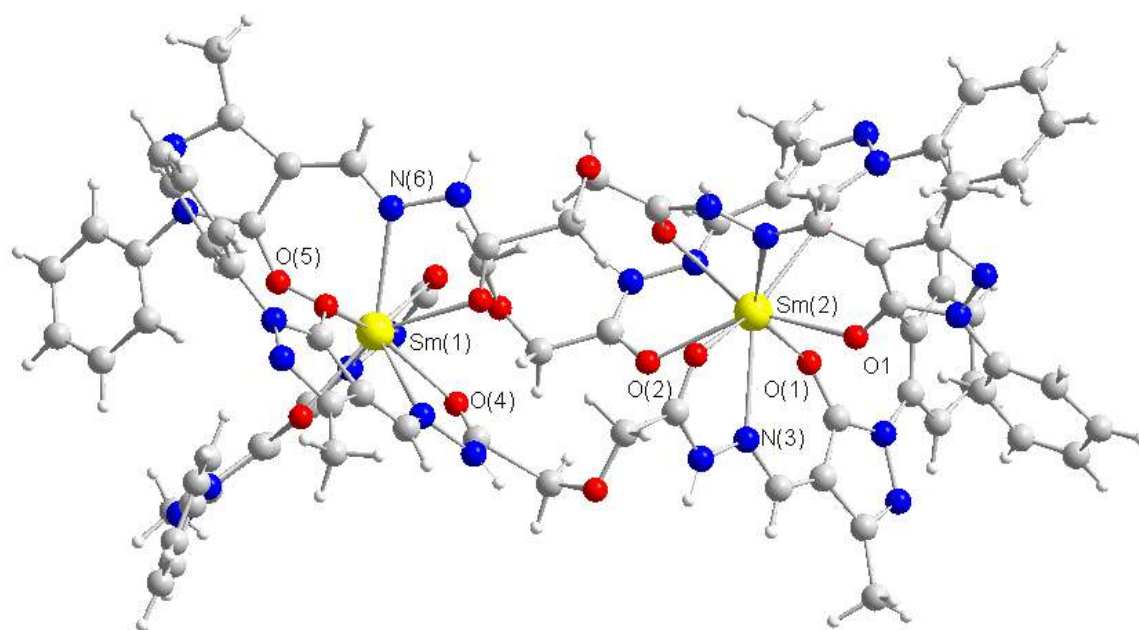


Рис. 3.9. Общий вид и нумерация донорных атомов комплекса  $[\text{Sm}_2(\text{H}_2\text{L}^{\text{O}})_3] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O} \cdot 2,5\text{CH}_3\text{OH}$  (соединение **30a**)

Координационные полиэдры катионов самария образованы тремя эквивалентными группами атомов азота и кислорода депротонированной гидразонной группировки и связаны тремя  $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$  мостиками. Геометрия координационного полиэдра может быть описана как слегка искаженная горизонтальная трехшапочная тригональная призма, основания которой образованы атомами кислорода, а атомы азота образуют шапки.

Таблица 3.16

Длины связей и избранные валентные углы в координационном полиэдре комплекса **30 а**

СВЯЗЬ	d, Å	Угол	$\omega$ , град
Sm1–O4	2,39(2)	O1–Sm2–O2 <sup>ii</sup>	90,1(3)
Sm1–O5	2,325(12)	O1 <sup>i</sup> –Sm2–O2 <sup>ii</sup>	143,2(4)
Sm1–N6	2,57(2)	O1 <sup>ii</sup> –Sm2–O2 <sup>ii</sup>	133,8(3)
Sm1A–O4	2,357(18)	O2 <sup>i</sup> –Sm2–O2 <sup>ii</sup>	72,9(4)
Sm1A–O4 <sup>i</sup>	2,81(2)	O1–Sm2–O2	133,8(3)
Sm1A–O4 <sup>ii</sup>	2,364(18)	O1 <sup>i</sup> –Sm2–O2	90,1(3)
Sm1A–O5	2,637(13)	O1 <sup>ii</sup> –Sm2–O2	143,2(4)
Sm1A–O5 <sup>i</sup>	2,116(12)	O2 <sup>ii</sup> –Sm2–O2	72,9(4)
Sm1A–O5 <sup>ii</sup>	2,111(13)	O1–Sm2–N3 <sup>i</sup>	145,0(3)
Sm1A–N6	2,84(2)	O1 <sup>ii</sup> –Sm2–N3 <sup>i</sup>	76,9(4)
Sm1A–N6 <sup>ii</sup>	2,11(2)	O2 <sup>i</sup> –Sm2–N3 <sup>i</sup>	60,9(3)
Sm2–O1	2,371(9)	O2 <sup>i</sup> –Sm2–N3 <sup>i</sup>	124,9(3)
Sm2–O2	2,509(9)	O2–Sm2–N3 <sup>i</sup>	66,3(4)
Sm2–N3	2,629(11)	O1–Sm2–N3 <sup>ii</sup>	76,9(4)

Длины связей самарий – кислород варьируют в довольно широком диапазоне 2,325–2,390 Å и находятся на верхнем пределе значений, характерных для мономерных алкоксидов и феноксидов лантанидов (1,89–2,46 Å) [134]. Длины связей самарий – азот практически одинаковы и находятся в узком интервале 2,570–2,574 Å. Длины связей в пределах органических лигандов имеют обычные значения, за исключением сильно удлинённых связей C(8)–C(9) (1,838 Å). Длины структурно эквивалентных связей C(6)–C(7) равны 1,505 Å.

Внешнесферные молекулы воды и спирта частично разупорядочены и связаны сложной сетью водородных связей друг с другом и атомами азота

пиразольного цикла (табл. 3.17). Неупорядочены также атомы Sm(1), которые занимает две позиции с заселенностями 0,4 и 0,6. При этом расстояние Sm(1)... Sm(2) составляет 8,186 и 8,314 Å соответственно.

Таблица 3.17

Система водородных связей в кристаллической структуре комплекса  
 $[\text{Sm}_2(\text{H}_2\text{L}^{\text{O}})_3] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O} \cdot 2,5\text{CH}_3\text{OH}$ .

Донор	Акцептор	Преобразования симметрии для донора	Преобразования симметрии для акцептора	d(D...A), Å
N5	O3	$2-y, x-y, z$	$2-y, x-y, z$	2,723
O2S	O2W	$x, y, z$	$2/3+x, 1/3+y, 1/3+z$	2,604
O2S	O2W	$2-x+y, 2-x, z$	$1+x-y, x, 1-z$	2,608
O2W	O2S	$x, y, z$	$-2/3+x, -1/3+y, -1/3+z$	2,604
O2W	O2S	$x, y, z$	$1,33-x+y, 1,67-x, -1/3+z$	2,604
O2W	O2S	$x, y, z$	$1,33-y, -1/3+x-y, -1/3+z$	2,604
O2W	O2S	$x, y, z$	$2-x, 1-y, 1-z$	2,608
O2W	O2S	$x, y, z$	$x-y, -1+x, 1-z$	2,608
O2W	O2S	$x, y, z$	$y, 1-x+y, 1-z$	2,608

Комплекс  $[\text{Eu}_2(\text{H}_2\text{L}^{\text{O}})_3] \cdot 3\text{EtOH} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (**36a**) имеет биядерное строение и лежит на кристаллографической оси симметрии третьего порядка. Общий вид молекулы и нумерация атомов представлены на рис. 3.10. Молекулы этанола и воды занимают внешнесферное положение, частично раупорядочены и связаны сложной сетью водородных связей.

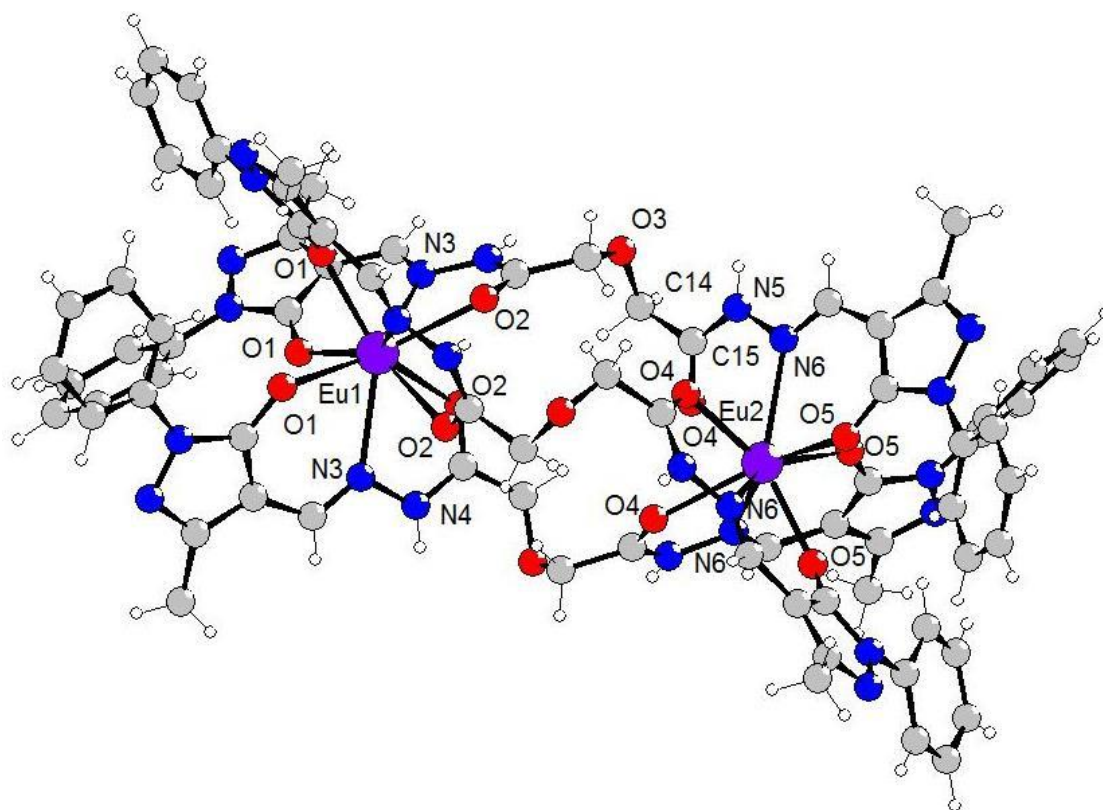


Рис. 3.10. Общий вид и нумерация атомов комплекса  
 $[\text{Eu}_2(\text{H}_2\text{L}^{\text{O}})_3] \cdot 3\text{EtOH} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (соединение **36a**)

Координационные полиэдры катионов европия образованы тремя эквивалентными группами атомов кислорода депротонированного остатка 4-формил-5-гидроксипиразола, а также атомами азота и кислорода амидного фрагмента и связаны тремя  $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$  мостиками. Расстояние  $\text{Eu}(1)\dots\text{Eu}(2)$  при этом составляет 8,173 Å.

Геометрия координационного полиэдра катиона европия может быть описана как слегка искаженная трехшапочная тригональная призма, основания которой образованы атомами кислорода, а шапки образованы атомами азота. Угол между плоскостями оснований призмы, образованных атомами  $\text{O}(1)\text{O}(1)^{\text{i}}\text{O}(4)^{\text{ii}}$  и  $\text{O}(2)\text{O}(2)^{\text{i}}\text{O}(2)^{\text{ii}}$  составляет  $8.8^\circ$ , атомы азота возвышаются над гранями призмы на 1,706 Å. Длины наиболее важных связей приведены в таблице 3.17.

Таблица 3.17

Некоторые длины связей и валентные углы в координационном полиэдре комплекса **36a**

Связь	d, Å	Угол	$\omega$ , град
Eu(1)–O(1)	2,351(6)	O1–Eu1–O1 <sup>i</sup>	77,7(2)
Eu(1)–O(2)	2,478(6)	O1–Eu1–O2 <sup>i</sup>	91,0(2)
Eu(1)–N(3)	2,621(8)	O1 <sup>i</sup> –Eu1–O2 <sup>i</sup>	135,1(2)
Eu(2)–O(4)	2,497(8)	O1 <sup>ii</sup> –Eu1–O2 <sup>i</sup>	142,5(2)
Eu(2)–O(5)	2,310(7)	O2 <sup>i</sup> –Eu1–O2 <sup>ii</sup>	72,0(3)
Eu(2)–N(6)	2,578(8)	O1–Eu1–N3	72,9(2)
N(3)–N(4)	1,398(9)	O2–Eu1–N3	62,2(2)
N(4)–C(12)	1,324(12)	O1–Eu1–N3 <sup>ii</sup>	143,6(2)
N(3)–C(11)	1,275(12)	O2 <sup>i</sup> –Eu1–N3 <sup>ii</sup>	125,4(2)
O(2)–C(12)	1,232(11)	O2–Eu1–N3 <sup>ii</sup>	67,0(2)
O(5)–C(18)	1,259(12)	N3–Eu1–N3 <sup>ii</sup>	118,44(6)
C(17)–C(18)	1,391(14)	O1–Eu1–N3 <sup>i</sup>	75,5(2)
C(16)–C(17)	1,481(16)	O2 <sup>ii</sup> –Eu1–N3 <sup>i</sup>	67,0(2)

Длины связей европий–енольный кислород (2,310(7) и 2,351(6) Å) находятся на верхнем пределе довольно широкого диапазона значений, характерных для мономерных алкоксидов и феноксидов лантанидов (1,89–2,46 Å) [134]. Связи катионов европия с амидными атомами кислорода удлинены (2,478(6) и 2,497(8) Å). Связи европий–азот эквивалентны и также характеризуются большой длиной (2,621(8) и 2,578(8) Å).

Длины формально двойных связей углерод-кислород (1,23(1) Å) и углерод-азот (1,27(1) Å) гидразонного фрагмента близки к стандартным величинам межатомных расстояний соответствующих двойных связей. В то же время, одинарные связи азот-азот (1,39(1) Å) и углерод-азот (1,32(1) Å) несколько укорочены, что характерно для комплексов на основе ацилгидразонов карбоновых кислот.

Длина связи углерод-кислород (1,26(1) Å) и длина формально двойной связи углерод-углерод (1,39(1) Å) 4-формилпиразолатного фрагмента свидетельствуют о делокализации двойной связи в пределах хелатофорной группировки, характерной для комплексов на основе β-дикетонных, формальным аналогом которых является 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-он. Длины связей и валентные углы в пределах органических лигандов имеют обычные значения [138].

Внешнесферные молекулы воды и спирта частично разупорядочены и принимают участие в образовании сложной системы водородных связей. Кристаллическая структура комплекса имеет разветвленную систему укороченных межмолекулярных контактов.

Комплекс  $[\text{Gd}_2(\text{H}_2\text{L}^{\text{O}})_3] \cdot 3\text{Me}_2\text{SO} \cdot 9\text{CH}_3\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (соединение **39a**) по данным рентгеноструктурного анализа также имеет биядерное строение. Катионы гадолиния находятся на расстоянии 8,217 Å друг от друга и структурно эквивалентны. Общий вид молекулы и нумерация атомов представлены на рис. 3.11, значения длин отдельных связей и валентных углов приведены в табл. 3.18.

Молекулы диметилсульфоксида, метанола и воды занимают внешнесферное положение, частично раупорядочены и связаны сложной сетью водородных связей. Координационные полиэдры катионов гадолиния образованы тремя эквивалентными группами атомов азота и кислорода депротонированной гидразонной группировки и имеют геометрию

горизонтальной трехшапчатой тригональной призмы, основания которой образованы атомами кислорода, а атомы азота образуют вершины над тетрагональными гранями

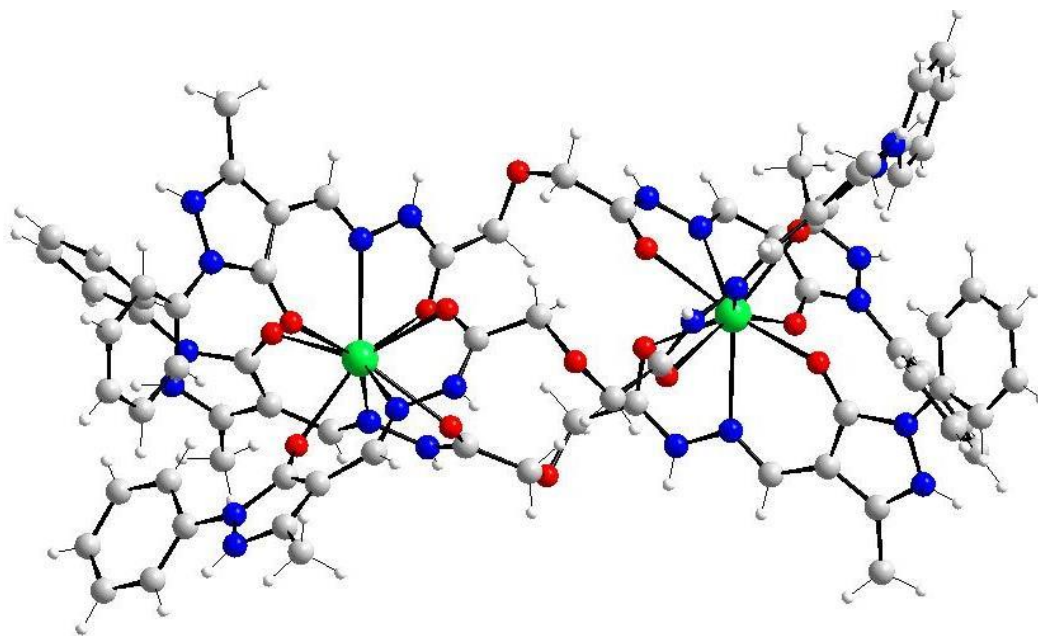


Рис. 3.11. Общий вид молекулы комплекса  $[\text{Gd}_2(\text{H}_2\text{L}^{\text{O}})_3] \cdot 3\text{Me}_2\text{SO} \cdot 9\text{CH}_3\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (соединение **39a**)

На рис 3.12 показан фрагмент молекулярной структуры комплекса, иллюстрирующий координацию одного из трех бинуклеирующих лигандов.

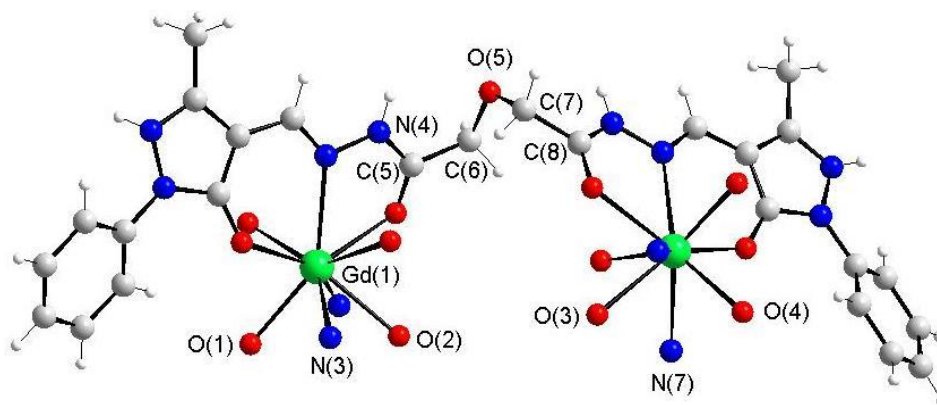


Рис. 3.12. Фрагмент молекулярной структуры и нумерация атомов комплекса **39a**

Таблица 3.18

Основные длины связей и валентные углы для комплекса **39a**

Связь	d, Å	Угол	$\omega$ , град
Gd1–O1	2,359(5)	O1 <sup>ii</sup> –Gd1–O1	78,1(2)
Gd1–O1 <sup>i</sup>	2,359(5)	O1 <sup>i</sup> –Gd1–O1 <sup>ii</sup>	78,1(2)
Gd1–O1 <sup>ii</sup>	2,359(5)	O1 <sup>i</sup> –Gd1–O1	78,1(2)
Gd1–O2	2,471(5)	O1–Gd1–O2 <sup>ii</sup>	89,93(18)
Gd1–O2 <sup>i</sup>	2,471(5)	O1 <sup>ii</sup> –Gd1–O2 <sup>ii</sup>	135,77(19)
Gd1–O2 <sup>ii</sup>	2,471(5)	O1 <sup>i</sup> –Gd1–O2 <sup>ii</sup>	141,13(19)
Gd1–N3	2,583(7)	O1 <sup>ii</sup> –Gd1–O2 <sup>i</sup>	89,93(18)
Gd1–N3 <sup>i</sup>	2,583(7)	O1–Gd1–O2 <sup>i</sup>	141,13(19)
Gd1–N3 <sup>ii</sup>	2,583(7)	O1 <sup>i</sup> –Gd1–O2 <sup>i</sup>	135,76(19)

Комплекс  $[\text{Gd}_2(\text{H}_2\text{L}^{\text{NH}})_3] \cdot 3\text{Me}_2\text{SO} \cdot 9\text{CH}_3\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (соединение **38a**) по данным рентгеноструктурного анализа имеет аналогичное строение. Общий вид молекулы и нумерация атомов представлены на рис. 3.13. Избранные длины связей и значения валентных углов приведены в табл. 3.19.

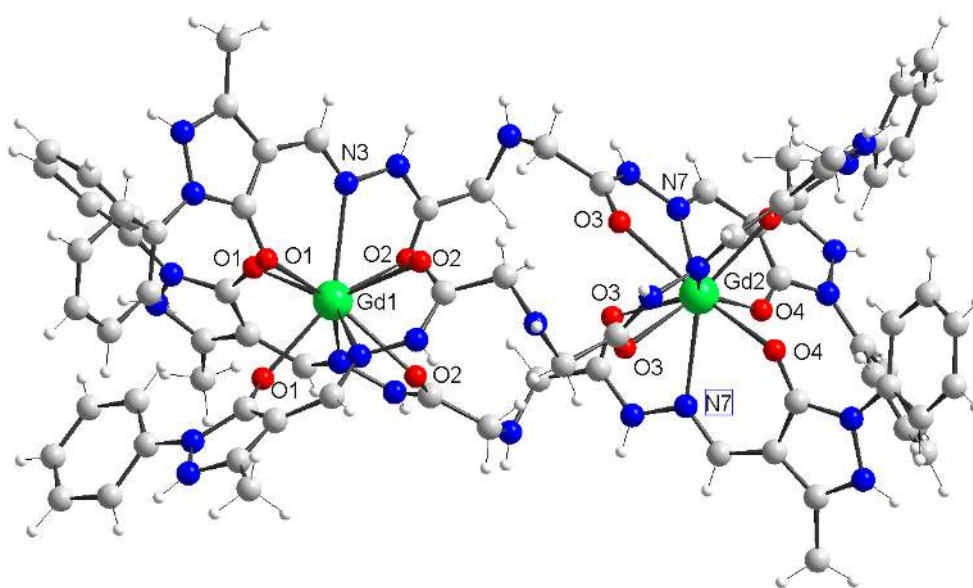


Рис. 3.13. Общий вид молекулы комплекса  $[\text{Gd}_2(\text{H}_2\text{L}^{\text{NH}})_3] \cdot 3\text{Me}_2\text{SO} \cdot 9\text{CH}_3\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (соединение **38a**)

Таблица 3.19

Избранные длины связей и валентные углы для комплекса **38a**

Связь	d, Å	Угол	$\omega$ , град
Gd1–O1	2,344(4)	O1 <sup>ii</sup> –Gd1–O1	78,02(17)
Gd1–O1 <sup>i</sup>	2,344(4)	O1 <sup>i</sup> –Gd1–O1 <sup>ii</sup>	78,02(17)
Gd1–O1 <sup>ii</sup>	2,344(4)	O1 <sup>i</sup> –Gd1–O1	78,02(17)
Gd1–O2	2,497(5)	O1–Gd1–O2 <sup>ii</sup>	90,24(17)
Gd1–O2 <sup>i</sup>	2,497(5)	O1 <sup>ii</sup> –Gd1–O2 <sup>ii</sup>	135,7(2)
Gd1–O2 <sup>ii</sup>	2,497(5)	O1 <sup>i</sup> –Gd1–O2 <sup>ii</sup>	141,4(2)
Gd1–N3	2,615(6)	O1–Gd1–O2 <sup>i</sup>	141,4(2)
Gd1–N3 <sup>i</sup>	2,615(6)	O1 <sup>ii</sup> –Gd1–O2 <sup>i</sup>	90,24(17)
Gd1–N3 <sup>ii</sup>	2,615(6)	O1 <sup>i</sup> –Gd1–O2 <sup>i</sup>	135,7(2)

Катионы гадолиния находятся на расстоянии 8,181 Å друг от друга. Молекулы диметилсульфоксида, метанола и воды занимают внешнесферное положение, частично разупорядочены и связаны сложной сетью водородных связей.

Комплекс  $[\text{Dy}_2(\text{H}_2\text{L}^0)_3] \cdot 7,5\text{CH}_3\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**42a**) также имеет биядерное строение и содержит катионы диспрозия, расположенные на оси симметрии третьего порядка на расстоянии 8,135 Å друг от друга. Общий вид молекулы, нумерация атомов и длины наиболее важных связей комплекса представлены на рис. 3.14. Молекулы метанола и воды занимают внешнесферное положение, частично разупорядочены и связаны сложной сетью водородных связей.

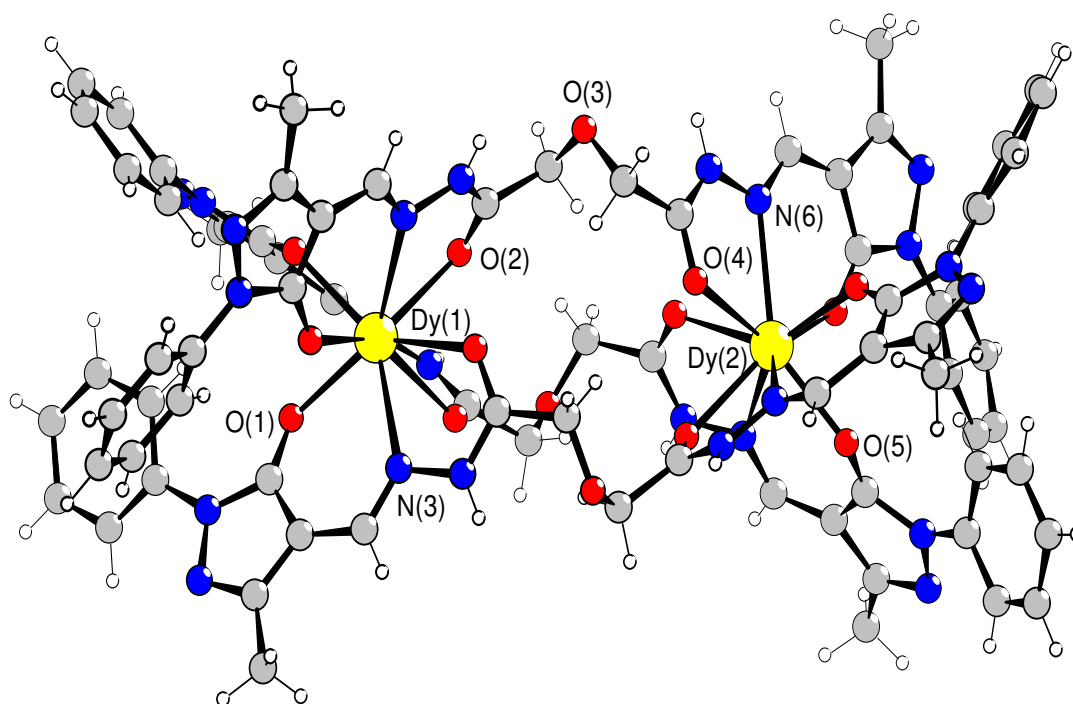


Рис. 3.14. Общий вид и нумерация комплекса  $[\text{Dy}_2(\text{H}_2\text{L}^{\text{O}})_3] \cdot 7,5\text{CH}_3\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (соединение **42a**)

Координационные полиэдры образованы тремя эквивалентными группами атомов азота и атомов кислорода депротонированной гидразонной группировки и связаны тремя  $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$  мостиками. Геометрия координационного полиэдра катиона диспрозия может быть описана как слегка искаженная горизонтальная трехшапчатая тригональная призма. Хелатные циклы неплоские, атом Dy(1) отклоняется от плоскости пятичленного хелатного цикла на  $0,551 \text{ \AA}$  и от плоскости шестичленного цикла на  $0,384 \text{ \AA}$ . Искращения хелатных циклов при атоме Dy(2) составляют  $0,268$  и  $0,331 \text{ \AA}$  соответственно. Избранные длины связей и значения валентных углов приведены в табл. 3.20.

Длины связей катионов диспрозия с енольными атомами кислорода равны  $2,316(7)$  и  $2,281(7) \text{ \AA}$  для Dy(1) и Dy(2) соответственно и находятся внутри интервала значений, характерных для феноксидов лантанидов ( $2,23$ – $2,46 \text{ \AA}$ ) [134].

Таблица 3.20

Избранные длины связей и валентные углы для комплекса **42a**

Связь	d, Å	Угол	$\omega$ , град
Dy1–O1	2,317(5)	O1–Dy1–O1 <sup>i</sup>	78,3(2)
Dy1–O1 <sup>i</sup>	2,317(5)	O1–Dy1–O2 <sup>i</sup>	90,1(2)
Dy1–O1 <sup>ii</sup>	2,317(5)	O1 <sup>i</sup> –Dy1–O2 <sup>i</sup>	136,6(2)
Dy1–O2 <sup>i</sup>	2,456(5)	O1 <sup>ii</sup> –Dy1–O2 <sup>i</sup>	140,3(2)
Dy1–O2	2,456(5)	O1 <sup>ii</sup> –Dy1–O2	90,1(2)
Dy1–O2 <sup>ii</sup>	2,456(5)	O1 <sup>i</sup> –Dy1–N3 <sup>i</sup>	73,7(2)
Dy1–N3 <sup>i</sup>	2,577(7)	O1 <sup>ii</sup> –Dy1–N3 <sup>i</sup>	144,3(2)
Dy1–N3	2,577(7)	O2 <sup>i</sup> –Dy1–N3 <sup>i</sup>	62,9(2)
Dy1–N3 <sup>ii</sup>	2,577(7)	O2–Dy1–N3 <sup>i</sup>	125,6(2)

Длины связей катионов диспрозия с амидными атомами кислорода имеют значения 2,457(6) и 2,425(7) для Dy(1) и Dy(2) соответственно. Атомы азота находятся на большем удалении от катиона диспрозия, и соответствующие длины связей равны 2,576(8) и 2,600(6) Å. Длины связей и валентные углы остальной части органического лиганда близки к обычным величинам [135].

Энергия возбужденных уровней ацилдигидразонов 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она в исследуемых комплексах была определена при исследовании молекулярной флуоресценции и фосфоресценции растворов соответствующих комплексов гадолиния в ДМСО ( $C_{Gd} = 1 \cdot 10^{-3}$  М) и приведена в табл. 3.21.

Таблица 3.21

Люминесцентные характеристики исследуемых диацилгидразонов с гетероатомом в алифатическом спейсере

Лиганд	$\lambda_{max}$ , нм		$E_{S1}$ , см <sup>-1</sup>	$E_{T1}$ , см <sup>-1</sup>
	298 К	77 К		
H <sub>4</sub> L <sup>NH</sup>	448,0	514,0	22320	19460
H <sub>4</sub> L <sup>O</sup>	425,5	512,0	23500	19500
H <sub>4</sub> L <sup>S</sup>	444,0	515,0	22520	19420

Из полученных данных видно, что исследуемые лиганды пригодны для инициирования люминесценции катионов неодима(III) ( $E(^4F_{3/2}) = 11500 \text{ см}^{-1}$ ), самария(III) ( $E(^5D_0) = 17800 \text{ см}^{-1}$ ) и европия(III) ( $E(^5D_0) = 17250 \text{ см}^{-1}$ ). Однако комплексы европия (соединения **35–37**), как и в случае с ацилдигидразонами предельных дикарбоновых кислот, оказались люминесцентно неактивными. Расчет ширины энергетического зазора между триплетными уровнями лигандов и резонансным уровнем европия ( $2170 - 2250 \text{ см}^{-1}$ ) показывает, что во всех случаях она меньше оптимальных значений  $2500 - 3500 \text{ см}^{-1}$ , определяемых правилом Латва [141]. В табл. 3.22 представлены спектрально-люминесцентные характеристики комплексов Sm(III) и Nd(III). Из приведенных в таблице данных следует, что интенсивность люминесценции в максимумах полос спектров комплексов Sm(III) значительно выше, чем Nd(III). При этом в обоих случаях максимальной люминесценцией характеризуются полосы, соответствующие электродипольным сверхчувствительным переходам (СЧП):  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$  ( $\lambda = 642 \text{ нм}$ ) для Sm(III) и  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$  ( $1060 \text{ нм}$ ) для Nd(III). Сопоставляя интенсивность излучения комплексов Sm(III) в ряду лигандов H<sub>4</sub>L<sup>O</sup> – H<sub>4</sub>L<sup>NH</sup> – H<sub>4</sub>L<sup>S</sup>, можно увидеть, что она практически не зависит от характера гетероатома лиганда, в то время как

для комплексов Nd(III) эта разница существенна и возрастает в ряду гетероатомов S–O–N. Спектры люминесценции представлены на рис. 3.15.

Таблица 3.22

Спектрально-люминесцентные характеристики комплексов **29-34**

Комплекс	$I_{\text{люм.}}$ , отн. ед. при $\lambda$ , нм максимумов полос					
	${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$		${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$		${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$	
	$\lambda$ , нм	$I_{\text{люм.}}$	$\lambda$ , нм	$I_{\text{люм.}}$	$\lambda$ , нм	$I_{\text{люм.}}$
<b>29</b>	565	38	596	149	642	279
<b>30</b>		38		124		260
<b>31</b>		36		140		253
	${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$		${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$		${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$	
<b>32</b>	873	51	1058	112	1332	14
<b>33</b>		49	1059	107	1332	12
<b>34</b>		21	1060	48	1330	5

Значения  $I_{\text{люм.}}$  приведены к одинаковым условиям эксперимента

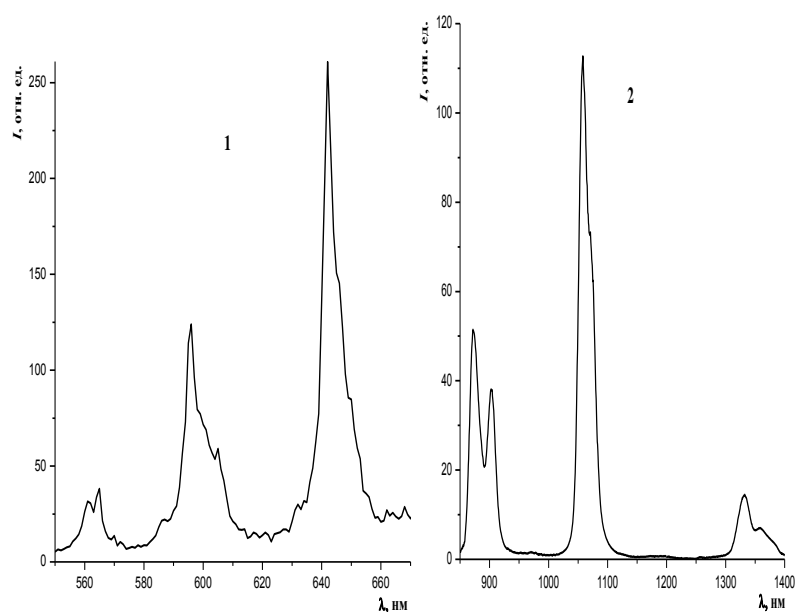


Рис.3.15 . Спектры люминесценции твердых образцов: 1 - комплекс самария (соединение **29**); 2 – комплекс неодима (соединение **32**)

### 3.3 Магнитные свойства комплексов гадолиния и диспрозия с ацилдигидразами 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она

В последнее время увеличивается число работ, посвященных изучению магнитных свойств координационных соединений РЗЭ, которые даже в моноядерных комплексах способны проявлять свойства молекулярных магнитов [142,143]. Особое внимание привлекают димерные и полиядерные координационные соединения лантанидов, поскольку внутримолекулярные взаимодействия создают дополнительные возможности для управления их магнитными свойствами.

Исследуемые координационные соединения гадолиния **17-20**, **38-40** дают идентичные спектры ЭПР в виде интенсивного симметричного синглета с  $g \approx 2,0$  и слабого синглета в приблизительно «половинном» поле (рис. 3.16).

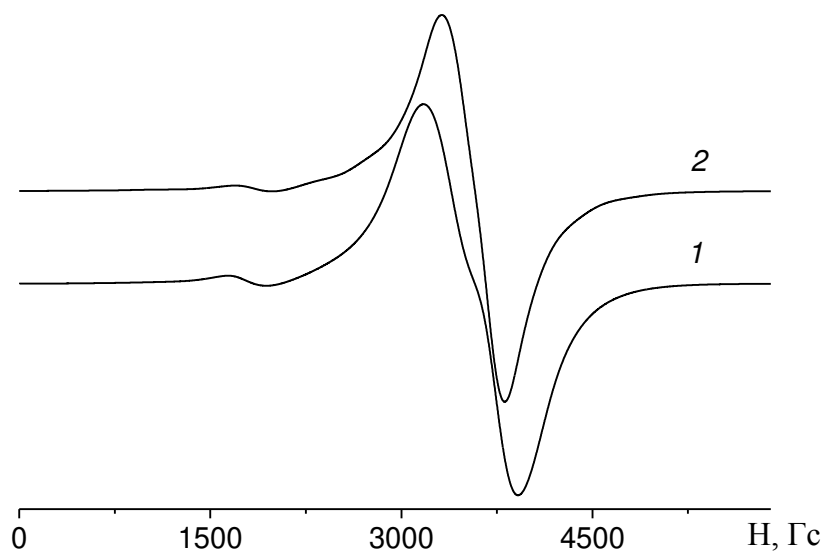


Рис. 3.16. Спектры ЭПР поликристаллических образцов соединений **17(1)** и **20(2)** при комнатной температуре

По аналогии с димерными комплексами меди(II) этот переход можно отнести к «запрещенному» переходу, характерному для обменно-связанных димеров. Однако следует отметить, что появление этого перехода может быть связано со спецификой электронного строения высокоспиновых ионов [144]. Наблюдаемые спектры удовлетворительно моделируется спиновым гамильтонианом с тонким взаимодействием, имеющим ромбическую симметрию:

$$\hat{H} = g\beta(S_x H_x + S_y H_y + H_z S_z) + D(S_z^2 - S(S+1)/3) + E(S_x^2 - S_y^2) \quad (3.1), \text{ где}$$

$\hat{S}$  – полный спин комплекса;

$S = 7/2$ ;  $S_x, S_y, S_z$  – проекции полного спина на оси  $x, y, z$  соответственно;

$D, E$  – компоненты тензора тонкого взаимодействия;

$H$  – напряженность внешнего магнитного поля.

Спин-гамильтониан был диагонализирован с помощью метода Белфорда [145] с параметрами  $D = 0,0187 \text{ см}^{-1}$ ,  $E = 0,004 \text{ см}^{-1}$  и  $g = 1,993$ .

Температурная зависимость  $\chi_M T$  и  $\chi_M^{-1}$  для комплекса **17** представлена на рис. 3.17. Величина эффективного магнитного момента при комнатной температуре составляет 11,26 М.Б., медленно увеличивается до 11,39 М.Б. при понижении температуры до 25 К и быстро падает до 10,55 М.Б. при 2 К. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости следует закону Кюри-Вейса с параметрами  $C = 15,81 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$  и  $\theta = 0,44 \text{ К}$ .

Моделирование температурной зависимости магнитной восприимчивости проведено в рамках модели изотропного обмена ( $\hat{H} = -J\hat{S}_{Gd1}\hat{S}_{Gd2}$ ) с использованием уравнения (3.2).

$$\chi_M = \left( \frac{2N\beta^2 g^2}{kT} \right) \times \left( \frac{e^x + 5e^{3x} + 14e^{6x} + 30e^{10x} + 55e^{15x} + 91e^{21x} + 140e^{28x}}{1 + 3e^x + 5e^{3x} + 7e^{6x} + 9e^{10x} + 11e^{15x} + 13e^{21x} + 15e^{28x}} \right) \quad (3.2)$$

где  $x = J/kT$ , остальные параметры имеют обычные значения [146].

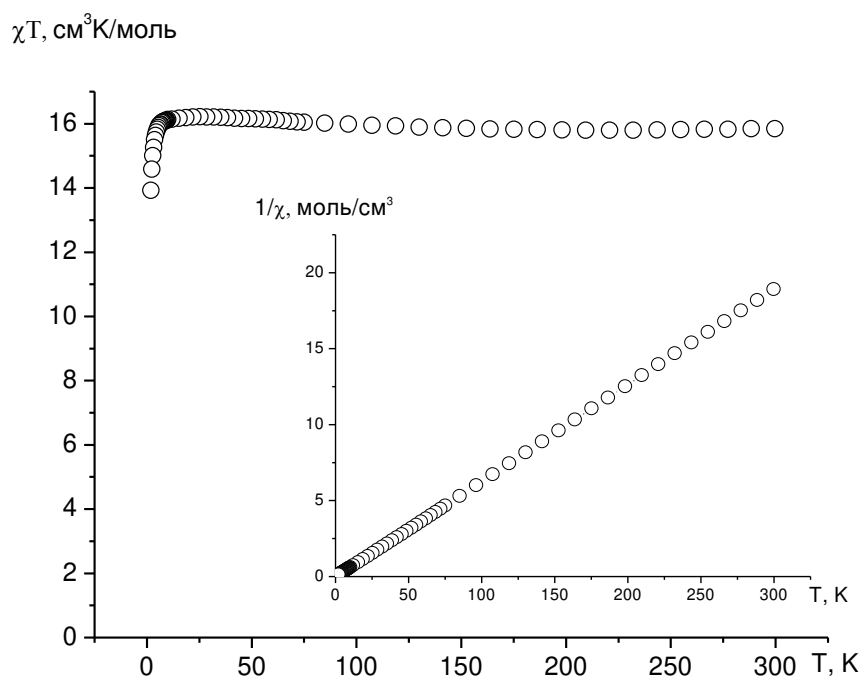


Рис. 3.17. Температурная зависимость  $\chi_M T$  и  $\chi_M^{-1}$  для комплекса **17**

При фиксированном значении  $g = 2,0$  наилучшее приближение достигается при величине параметра обменного взаимодействия  $J = -0,022(1)$   $\text{см}^{-1}$ . Использование фиксированного значения  $g$ -фактора  $1,993$ , рассчитанного по данным спектроскопии ЭПР, дает величину  $J$ , равную  $-0,020(1)$   $\text{см}^{-1}$ . Оба результата указывают на реализацию очень слабого антиферромагнитного взаимодействия между катионами гадолиния, а полученные значения обменного параметра близки к диапазону, характерному для димерных комплексов гадолиния (от  $-0,04$  до  $-0,11$   $\text{см}^{-1}$ ) [147]. Увеличение длины полиметиленового спейсера приводит к монотонному увеличению абсолютного значения величины обменного параметра от  $-0,022(1)$  при  $n = 1$  до  $-0,031(1)$  при  $n = 4$ . Введение гетероатома в полиметиленовый спейсер приводит к увеличению абсолютного значения величины обменного параметра ( $J = -0,078(2)$   $\text{см}^{-1}$ ).

Магнитное поведение исследуемых соединений диспрозия(III) (комплексы **25-28**, **41-43**) типично для комплексов данного иона [148-150]. Температурная зависимость магнитной восприимчивости и эффективного магнитного момента для комплекса **25** представлена на рис. 3.18. Величина  $\mu_{эфф.}$  при комнатной температуре составляет 14,21 М.Б., медленно уменьшается до 13,92 М.Б. при понижении температуры до 85 К и падает до 10,23 М.Б. при 2 К. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости следует закону Кюри-Вейса с параметрами  $C = 25,39 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$  и  $\theta = -0,12 \text{ К}$ .

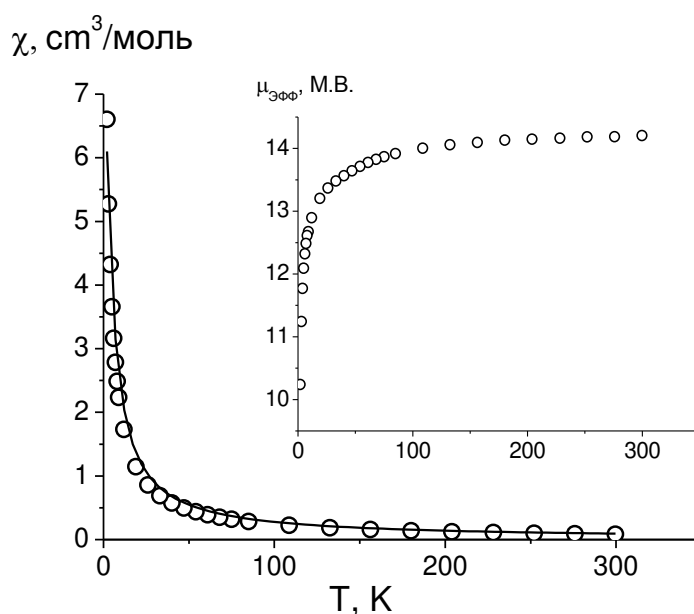


Рис. 3.18. Температурная зависимость магнитной восприимчивости и эффективного магнитного момента для комплекса **25**

Величина  $\chi T$  при комнатной температуре ( $25,2 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ ) близка к значению  $28,4 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ , ожидаемому для двух катионов  $\text{Dy}^{3+}$  ( ${}^6\text{H}_{15/2}$ ,  $S = 5/2$ ,  $L = 5$ ,  $g = 4/3$ ), сохраняется примерно постоянной до 85 К и быстро снижается до  $13,10 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$  при охлаждении до 2 К. Это может быть

вызвано как слабыми антиферромагнитными взаимодействиями между парамагнитными центрами, так и уменьшением термической заселенности возбужденных Штарковских подуровней основного состояния центрального атома.

Моделирование температурной зависимости магнитной восприимчивости комплексов **25-28**, **41-43** было выполнено в рамках приближенной модели, учитывающей расщепление основного состояния на  $m_j$  подуровней ( $H = \Delta J_z^2$ ) в кристаллическом поле аксиальной симметрии с использованием уравнения (3.3) [150].

$$\chi_{Dy} = \left( \frac{N\beta^2 g^2}{4kT} \right) x \left( \frac{225e^{-225x} + 169e^{-169x} + 121e^{-121x} + 81e^{-81x} + 49e^{-49x} + 25e^{-25x} + 9e^{-9x} + e^{-x}}{e^{-225x} + e^{-169x} + e^{-121x} + e^{-81x} + e^{-49x} + e^{-25x} + e^{-9x} + e^{-x}} \right) \quad (3.3),$$

где  $x = \Delta/4kT$ ,  $\Delta$  - параметр расщепления в нулевом поле. Остальные величины имеют обычные значения. Внутри- и межмолекулярные взаимодействия учитывались с рамках модели молекулярного поля с использованием уравнения (3.4).

$$\chi_M = \frac{\chi_{Dy}}{1 - (2zJ'/Ng^2\beta^2)\chi_{Dy}} \quad (3.4)$$

Для комплексов **25-28** при фиксированном значении  $g = 1,333$  наилучшее приближение достигается при величине параметра расщепления в нулевом поле  $\Delta = 0,022-0,025(1) \text{ см}^{-1}$ . Использование  $g$ -фактора, как варьируемого параметра, приводит к близким результатам ( $g = 1,197-1,213(3)$ ,  $\Delta = 0,0840-0,0920(2) \text{ см}^{-1}$ ). Учет межионного взаимодействия приводит к ухудшению согласования с экспериментальными данными, но позволяет оценить энергию молекулярного поля  $zJ'$  как  $-0,06(2) \text{ см}^{-1}$  ( $\Delta = 0,236(3) \text{ см}^{-1}$ ). Низкая величина обменного параметра указывает на очень слабое магнитное взаимодействие между катионами диспрозия, обусловленное глубоким расположением магнитных 4f-орбиталей внутри электронной оболочки.

Введение гетероатомов в полиметиленовый спейсер по-разному влияет на магнитное поведение комплексов. Так, комплекс на основе оксодиуксусной кислоты (соединение **42**) характеризуется такими же значениями параметров  $\Delta$  и  $zJ'$ . Для комплекса с ацилдигидразоном тиодиуксусной кислоты (соединение **43**) наблюдаются заметные отличия параметров ( $g = 1,294(4)$ ,  $\Delta = 0,1627(4) \text{ см}^{-1}$ ). Максимально отличаются магнитные параметры для комплекса на основе дигидразона иминодиуксусной кислоты (соединение **41**):  $g = 1,40(3)$ ,  $\Delta = 0,276(3) \text{ см}^{-1}$  и  $\Delta = 0,511(5) \text{ см}^{-1}$  при  $zJ' = 0,058(7) \text{ см}^{-1}$ .

Одним из наиболее интересных свойств комплексов диспрозия(III) является способность к проявлению свойств молекулярного магнита. Молекулярные магниты (Single-molecule magnets, SMMs) – это высокоспиновые молекулы, которые показывают гистерезис намагничивания, аналогично макроскопическим магнитам [151]. Для доказательства возможности реализации комплексной молекулой свойств молекулярного магнита обычно исследуют кривые гистерезиса намагниченности или температурную зависимость динамической магнитной восприимчивости, иногда используют метод квантовой фазовой интерференции [152,153].

Нами была изучена динамическая магнитная восприимчивость (АС-магнитная восприимчивость) комплекса **41** в нулевом внешнем магнитном поле с амплитудой модуляции 3 Гс в частотном диапазоне 100–10000 Гц и температурном интервале 2–6 К. Полученные данные представлены на рис. 3.19 и 3.20.

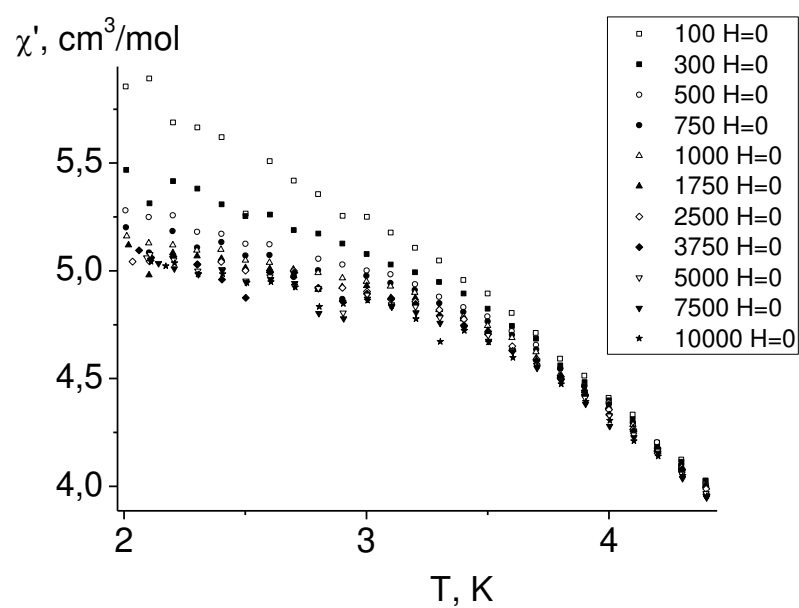


Рис. 3.19. Температурная зависимость внутрифазовой компоненты АС-магнитной восприимчивости ( $\chi'$ ) для комплекса **43**

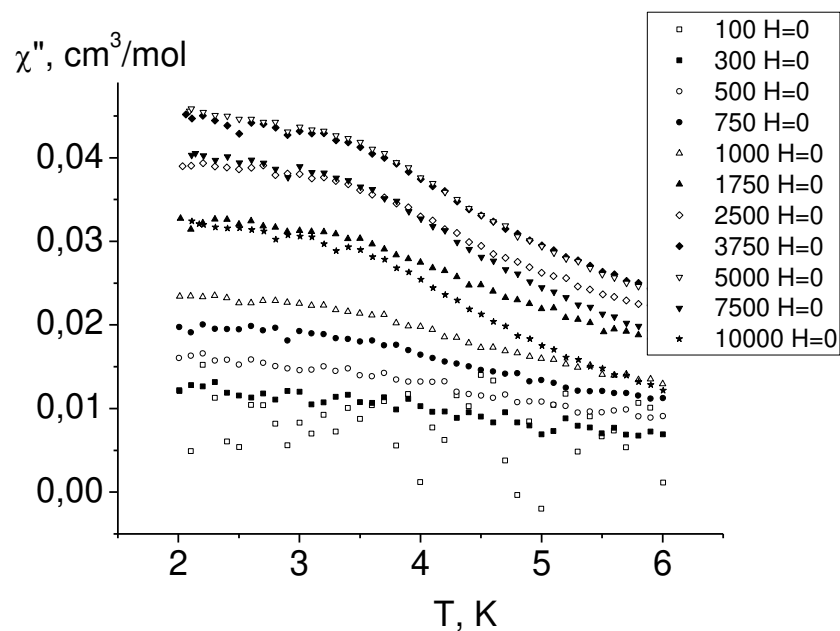


Рис. 3.20. Температурная зависимость внешнефазовой компоненты АС-магнитной восприимчивости ( $\chi''$ ) для комплекса **43**

Как видно из рисунков кривые температурной зависимости внутрифазовой (действительной части) магнитной восприимчивости слабо отличаются друг от друга, в то время как кривые внешне-фазовой магнитной восприимчивости (мнимой части) проявляют сильную частотную зависимость, что указывает на медленную релаксацию намагниченности. Однако определить энергетический барьер и характеристическое время релаксации не удастся ввиду недостижимости максимумов на кривых в исследуемом диапазоне температур.

Данная ситуация вызвана квантовым туннелированием намагниченности ввиду низкого энергетического барьера релаксации и является типичной для комплексов лантанидов, проявляющих свойства молекулярного магнита [153-156].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований была синтезирована и изучена серия координационных соединений ацилдигидразонов предельных дикарбоновых кислот, а также имино-, оксо и тиодиуксусной кислот с 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-оном - интересным представителем обширного класса 4-ацилпиразолонов. Особенностью данного пиразолона является наличие альдегидной группировки, высокая реакционная способность которой позволяет относительно легко проводить его конденсацию с гидразидами карбоновых кислот, в том числе и дикарбоновых. Основные результаты, изложенные в третьем разделе, представлены в публикациях [157-174].

Отличительной чертой исследованных комплексов является наличие двух координационных полиэдров, связанных тремя алифатическими спейсерами. Гибкая структура полиметиленовых мостиков позволяет им упаковываться с образованием тройного геликата (тройной спирали) (рис. 3.21).

Подобные тройные геликаты уже были описаны ранее для анионных комплексов титана(IV) и ванадия(IV) с бисгидразами 2,3-дигидроксибензальдегида [175]. При изучении анионных комплексов аналогичных лигандов с лантанидами были синтезированы координационные соединения, в которых протяженные спейсеры скручены в четверную спираль [154].

Известно, что спиральные системы могут существовать в виде двух оптических изомеров [176]. В кристаллических структурах исследованных комплексов реализована рацемическая смесь энантиомеров (рис. 3.22). Закручивание спейсеров в спираль приводит к развороту хелатных узлов бинуклеирующего лиганда друг относительно друга. При этом угол разворота заметно возрастает при увеличении длины спейсера. Внедрение в алифатический спейсер гетероатома уменьшает угол разворота. При этом

последний практически не зависит ни от природы гетероатома, ни от природы катиона металла (в пределах изученных вариаций).

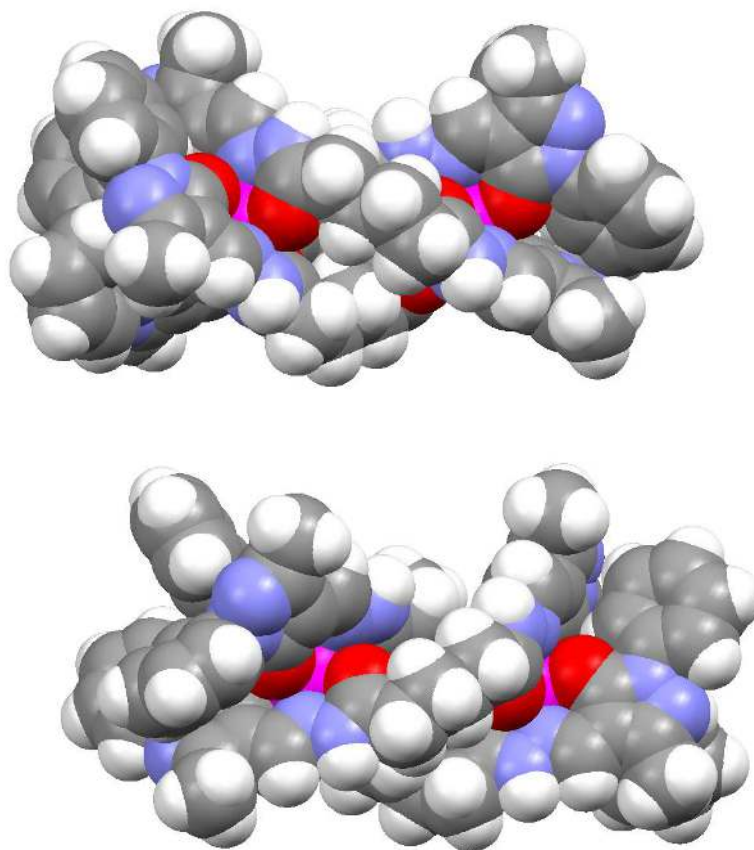


Рис. 3.21. Упаковка спейсеров в тройную спираль в структуре комплекса **9a**

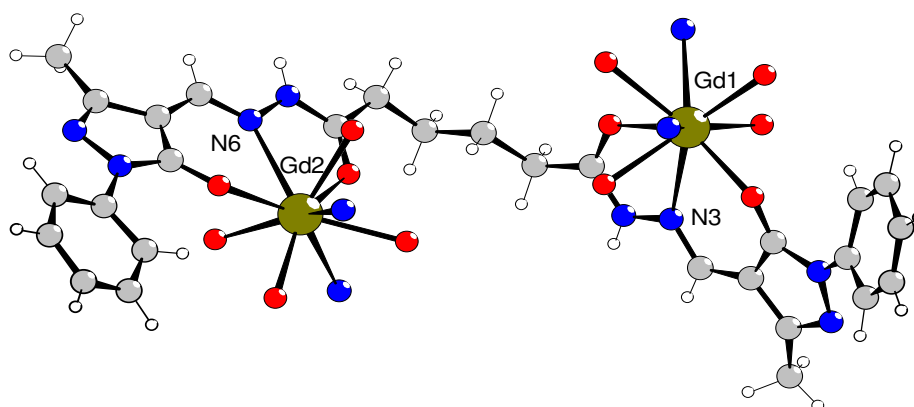


Рис. 3.22. Закручивание одного из бинуклеирующих лигандов в спираль в комплексе **20a**

Таблица 3.23

Углы, характеризующие ориентацию хелатных плоскостей лигандов друг относительно друга в исследованных спейсерированных димерах

Соединение №	Угол N-Ln-Ln-N, °				Угол, NCdCdN, °
	1	2	3	< >	
Sm1 (9a)	74,6	74,9	76,2	75,2	2,5
La2 (2a)	97,2	96,6	97,2	97,0	0
GdN (38a)	41,2	41,2	41,2	41,2	0
SmO (30,a)	40,6	40,6	40,6	40,6	0
EuO (36,a)	40,4	40,4	40,4	40,4	0
GdO (39,a)	39,6	39,6	39,6	39,6	0
DyO (43,a)	40,8	40,8	40,8	40,8	0
Gd4 (20,a)	132,5	119,1	120,5	119,8*	34,6

рассчитано по значениям двух углов

При использовании четырехзвенного полиметиленового мостика длина спейсеров не позволяет упаковать их симметрично, и один из мостиков «сломан», что понижает локальную симметрию комплексной молекулы, однако не разрушает структуры тройного геликата.

В случае молекул с локальной симметрией  $C_3$  плоскости координационных полиэдров параллельны. Для молекулы комплекса **20a** с более низкой локальной симметрией наблюдается некомпланарность данных плоскостей.

Известно, что магнитные свойства димерных комплексов диспрозия чувствительны к взаимной ориентации главных магнитных осей ионов [154]. Для определения ориентации последних требуется квантово-механическое моделирование. Полученные данные позволяют определить взаимную

ориентацию магнитных осей катионов диспрозия без выполнения трудоемких расчетов.

Ранее было показано, что в спейсерированных биядерных комплексах меди(II) парамагнитные центры, расположенные на расстояниях 6–10 Å, связаны слабыми обменными взаимодействиями с величиной обменного параметра  $-J$  порядка  $1 \text{ см}^{-1}$ . Магнетохимические исследования комплексов гадолиния с ацилгидразонами 1-фенил-3-метил-4-формил-пиразол-5-она показывают, что обменные взаимодействия в спейсерированных биядерных комплексах лантанидов значительно слабее ( $-J = 0,02 - 0,08 \text{ см}^{-1}$ ), что обусловлено более глубоким расположением 4f-электронов в электронной оболочке центрального атома. Но даже в этом случае интенсивность обменных взаимодействий отчетливо зависит от длины алифатического спейсера и его природы.

Исследование АС-магнитной восприимчивости одного из комплексов диспрозия, показывает способность исследуемых координационных соединений к проявлению свойств молекулярных магнитов. Поскольку наиболее перспективной областью применения молекулярных магнитов является конструирование квантовых компьютеров [177], данный результат заслуживает повышенного внимания.

Спектральной особенностью исследуемых лигандов является наличие относительно низко расположенного триплетного уровня ( $19400-20700 \text{ см}^{-1}$ ), что не позволяет использовать их для возбуждения люминесценции катионов тербия(III) и диспрозия(III). В то же время, данные лигандные системы выступают в качестве высокоэффективной фотоантенны в комплексах самария(III) и неодима(III). В спектрах люминесценции комплексов данных лантанидов с исследуемыми лигандами наблюдаются характерные для лантанидов узкие полосы излучения. При этом четко прослеживается зависимость интенсивности люминесценции от длины алифатического спейсера. Увеличение длины спейсера вначале приводит к возрастанию

интенсивности люминесценции, которая начинает уменьшаться, пройдя через максимум при  $n = 2$  (Sm) или 3 (Nd). Данную закономерность можно объяснить переносом части энергии возбуждения на колебания гибкого полиметиленового спейсера. Значительный вклад в процессы тушения люминесценции может вносить рассеивание энергии возбуждения на валентных колебаниях  $\text{CH}_2$ -групп. Таким образом, использование углеводородного спейсера позволяет регулировать светимость однотипных комплексов самария и неодима в небольших пределах. Следует отметить, что введение гетероатома в алифатический спейсер слабо влияет на люминесцентные свойства комплексов самария, но заметно отражается на интенсивности люминесценции комплексов неодима.

Интересной особенностью координационных соединений ацилдигидразонов 3-метил-1-фенил-4-формил-5-гидроксипиразола является аномальное соотношение интенсивности светимости их комплексов с самарием(III) и европием(III). Особенностью комплексов самария(III) является безызлучательное рассеивание энергии возбуждения на высоко расположенные подуровни основного состояния, что приводит к снижению квантового выхода и интенсивности люминесценции. В комплексах европия(III) данный процесс не проявляется за счет отсутствия высоко лежащих подуровней основного состояния, поэтому обычно интенсивность люминесценции его комплексов на 1-2 порядка выше по сравнению с аналогичными комплексами самария(III).

Согласно правилу Латва, для эффективного переноса энергии возбуждения на излучающий уровень иона европия(III) разница между триплетным уровнем органического лиганда и резонансным  $^5\text{D}_0$  уровнем лантанида должна лежать в интервале от 2500 до 3500  $\text{см}^{-1}$ .

В комплексах европия с исследуемыми дигидразонами алифатических дикарбоновых кислот ширина энергетического зазора для лиганда  $\text{H}_4\text{L}^1$  меньше оптимальных значений (2400  $\text{см}^{-1}$ ), в то время как для лигандов  $\text{H}_4\text{L}^2$

–  $\text{H}_4\text{L}^4$  ( $3370\text{--}3450\text{ см}^{-1}$ ) она находится на верхнем краю оптимального диапазона. Однако перенос энергии возбуждения неэффективен и вместо ожидаемой ионной люминесценции лантанида наблюдается молекулярная фосфоресценция лиганда. Это свидетельствует о том, что данного класса лигандов верхняя граница оптимального диапазона расположена ниже значения, определяемого правилом Латва.

Энергетический зазор между триплетным уровнем лиганда и резонансным уровнем катиона самария(III) ( $1850\text{--}2900\text{ см}^{-1}$ ) обеспечивает эффективный перенос энергии возбуждения на резонансный уровень, и, несмотря на значительное безызлучательное рассеивание энергии возбуждения, интенсивность люминесценции комплексов самария выше по сравнению с комплексами европия.

Таким образом, ацилдигидразоны 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она являются уникальными лигандами, которые позволяют селективно инициировать люминесценцию катионов самария(III). Это позволяет рекомендовать их как реактивы для качественного количественного определения самария на фоне остальных лантанидов, в том числе европия.

Известно, что ацилдигидразоны проявляют ярко выраженную антимикробную и антибактериальную активность [178]. Для исследуемых координационных соединений было испытано действие на плесневые грибки. В качестве биологической матрицы использованы грецкие орехи, в качестве объектов исследования были выбраны комплексы диспрозия с разной длиной и разной природой углеводородного спейсера. Полученные данные представлены в табл. 3.24.

В результате проведенных исследований установлено, что используемый растворитель (вода – ДМСО, 1 : 1) слабо стимулирует рост плесени, увеличивая число КОЕ с 485 до 499. Введение в систему 1%-ного раствора комплекса  $\text{Dy}(\text{H}_2\text{L}^1)_3$  в количестве 20 мг на 1 г основы понижает численность КОЕ до 420. Препарат на основе комплекса  $\text{Dy}(\text{H}_2\text{L}^2)_3$  снижает

численность КОЕ до 390. Это свидетельствует о том, что фунгицидная активность исследуемых димерных комплексов увеличивается при увеличении длины алифатического спейсера. Это может быть обусловлено увеличением липофильности молекулы, которая обеспечивает проводимость препарата через клеточную мембрану. Более высокую проницаемость через клеточную мембрану обеспечивает также использование в качестве спейсера иминодиметиленового радикала. Комплекс  $Dy(H_2L^1)_3$  сопоставим по фунгицидной активности с комплексом  $Dy(H_2L^2)_3$  (табл. 3.24).

Таблица 3.24

Численность колониеобразующих единиц (КОЕ) в посевах

Препарат	Матрица	Растворитель	$Dy(H_2L^1)_3$	$Dy(H_2L^2)_3$	$Dy(H_2L^{NH})_3$
КОЕ	485±35	499±45	420±35	390±30	385±40

Таким образом, результаты проведенных исследований и литературные данные свидетельствуют о том, что использование эффектов спейсерирования координационных полиэдров в комплексах лантанидов с ацилгидразонами 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она позволяет управлять рядом свойств, среди которых:

- люминесцентная активность;
- магнитное поведение;
- фунгицидная активность;
- каталитическая активность [179].

## ВЫВОДЫ

1. Синтезирована и исследована серия координационных соединений неодима(III), самария(III), европия(III), гадолиния(III) и диспрозия(III) с ацилдигидразами предельных дикарбоновых кислот, имино-, оксо-, а также тиодиуксусной кислот и 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она ( $H_4L$ ). Отличительной чертой исследованных соединений является наличие двух координационных полиэдров, связанных тремя гибкими алифатическими спейсерами.

2. Методами рентгеноструктурного анализа исследовано молекулярное строение и кристаллическая структура восьми комплексов лантанидов с ацилдигидразами 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она. Установлено, что:

- комплексы построены из дискретных молекул состава  $Ln_2L_3$ , в которых два координационных полиэдра расположены на расстоянии 6,67–8,69 Å и связаны тремя углеводородными спейсерами, упакованными в тройную спираль (тройной геликат);
- гидразонные фрагменты лигандов координированы в амидной форме, ацилпиразольный фрагмент связан с катионом металла в депротонированной енольной форме;
- координационный полиэдр лантанида может быть описан как слегка искаженная горизонтальная трехшапочная тригональная призма, основания которой образовано атомами кислорода, а атомы азота образуют вершины.

3. В спектрах люминесценции комплексов неодима и самария с ацилдигидразами 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она регистрируются узкие полосы излучения, характерные для соответствующих ионов. При увеличении алифатического спейсера до 2-3 звеньев интенсивность люминесценции возрастает и снижается, пройдя через максимум, при введении дополнительных метиленовых групп.

4. По данным магнетохимического исследования в спейсерированных биядерных комплексах гадолиния парамагнитные центры связаны слабым обменным взаимодействием антиферромагнитного типа, интенсивность которого зависит от длины и природы спейсера.

5. Для координационных соединений исследуемых лигандов с катионами диспрозия наблюдается характерная частотная зависимость внешне-фазовой намагниченности, что указывает на медленную релаксацию намагниченности и проявление свойств молекулярного магнита.

6. Спейсерированные комплексы диспрозия с ацилдигидразонами 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она проявляют четко выраженную фунгицидную активность, которая возрастает с увеличением длины углеводородного спейсера и при введении иминогруппы в алифатический спейсер.

**СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ**

1. Housecroft C. E. Inorganic Chemistry. / C.E. Housecroft, A.G.Sharpe. – Harlow: Essex CM20 2JE, 2005. – 287 p.
2. Гринвуд Н.Н. Химия элементов. Т. 2 / Н.Н. Гринвуд, А. Эршно. – М.: Бином, 2008. – 666 с.
3. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. В 3-х книгах. Книга 1: учебник для вузов / С.С. Коровин, Г.В. Зими́на, А.М. Резник [и др.]; под ред. С.С. Коровина. – М.: МИСИС, 1996. – 376 с.
4. Conductive Langmuir-Blodgett films based on alkylammonium-metal(4,5-dimercapto-1,3-dithiol-2-dithiolene)<sub>2</sub> / T. Nakamura, H. Tanaka, K. Kojima [et al.] // Thin Solid Films. – 1989. – Vol. 179, № 1–2. – P. 183-189.
5. Coordination modes of 5-pyrazolones: A solid-state overview / J. S. Casas, M.S. Garcia-Tasende, A. Sanchez [et al.] // Coord. Chem. Rev. – 2007. – Vol. 251. – P. 1561-1589.
6. Goodman and Gilman's the pharmacological basis of therapeutics. 7-th ed / A.G. Gilman, L.S. Goodman, T.W. Rall [et al.]. – New York: Macmillan Publishing Co, 1985. – 1839 p.
7. Ito T. Lanthanoid ion-selective solvent polymeric membrane electrode based on 1-phenyl-3-methyl-4-octadecanoyl-5-pyrazolone / T. Ito, C. Goto, K. Noguchi // Anal. Chim. Acta. – 2001. – Vol. 443. – P. 41-51.
8. Ruan F.Q. Extraction of U(VI) and U(IV) with some 1-phenyl-3-methyl-4-acylopted-pyrazolone-5 compounds / F.Q. Ruan, L. Tu, J.J. Mao // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 1987. – Vol. 119, № 4. – P. 291-296.
9. Bose R. Extraction of thorium(IV) as perchlorate and chloroacetate complexes with 1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone (antipyrine) / R. Bose, D. S. R. Murty, G. Chakrapani // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2005. – Vol. 265, № 1. – P. 115-122.
10. Vinyl polymerization of norbornene catalyzed by a series of bis(β-ketoamine)nickel(II) complexes in the presence of methylaluminumoxane / F. Bao, X. Lu, B.-S. Kang [et al.] // Eur. Polym. J. – 2006. – Vol. 42. – P. 928-934.

11. Tuning the triplet energy levels of pyrazolone ligands to match the  $^5D_0$  level of europium(III) / M. Shi, F. Li, T. Yi // *Inorg. Chem.* – 2005. – Vol. 44. – P. 8929-8936.
12. Red electroluminescence from a novel europium  $\beta$ -diketone complex with acylpyrazolone ligand / W. Zhu, Q. Jiang, Z. Lu // *Synthetic Metals.* – 2000. – Vol. 111-112. – P. 445-447.
13. Being excited by lanthanide coordination complexes: aqua species, chirality, excited-state chemistry and exchange dynamics / D. Parker, R.S. Dickins, H. Puschmann [et al.] // *Chem. Rev.* – 2002. – Vol. 102, № 6. – P. 1977-2010.
14. Near-infrared luminescent properties and natural lifetime calculation of a novel  $Er^{3+}$  complex / X. Li, Z. Si, C. Pan [et al.] // *Inorg. Chem. Commun.* – 2009. – Vol. 12. – P. 675-677.
15. Synthesis, crystal structure, antioxidant activities and DNA-binding studies of the Ln(III) complexes with 7-methoxychromone-3-carbaldehyde-(40-hydroxy) benzoyl hydrazine / Q. Wang, Z.-Y. Yang, G.-F. Qi [et al.] // *Eur. J. Med. Chem.* – 2009. – Vol. 44. – P. 2425-2433.
16. Synthesis, crystal structure, antioxidation and DNA-binding properties of the Ln complexes with 1-phenyl-3-methyl-5-hydroxypyrazole-4-carbaldehyde-(benzoyl)hydrazine / H.-G. Li, Z.-Y. Yang, B.-D. Wang [et al.] // *J. Organomet. Chem.* – 2010. – Vol. 695. – P. 415-422.
17. Crystal structure and antitumor activity of some rare earth metal complexes with Schiff base / Z-Y. Yang, R-D. Yang, F-S. Li [et al.] // *Polyhedron.* – 2000. – Vol. 19. – P. 2599-2604.
18. 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.
19. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов / Н.С. Полуэктов, И.Л. Кононенко, Н.П. Ефрюшина [и др.]; под ред. А.Т. Пилипенко. – К.: Наукова думка, 1989. – 256 с.

20. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes / G.F. de Sá, O.L. Malta, C. de Mello Donega [et al.] // *Coord. Chem. Rev.* – 2000. – Vol.196. – P. 165-195.
21. Tsukube H. Recognition and sensing of chiral biological substrates via lanthanide coordination chemistry / H. Tsukube, S. Shinoda, H. Tamiake // *Coord. Chem. Rev.* – 2002. – Vol. 226. – P. 227-234.
22. Bunzli J.-C.C. Taking advantage of luminescent lanthanide ions / J.-C.C. Bunzli, C. Piguet // *Chem. Soc. Rev.* – 2005. – Vol. 34. – P. 1048-1077.
23. Химия координационных соединений редкоземельных элементов / Яцемирский К.Б., Костромина Н.А., Шека З.А. [и др.]. – Киев: Наук. думка, 1966. – 494 с.
24. Jorgensen C. K. Chemistry and spectroscopy of rare earths / C. K. Jorgensen , R. Reisfeld // *Topics in Current Chemistry.* – 1982. – Vol. 100. – P. 126-166.
25. Richardson F.S. Terbium(III) and europium(III) ions as luminescent stains for biomolecular systems / F.S. Richardson // *Chem. Rev.* – 1982. – Vol. 82. – P. 541-552.
26. 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.
27. Amarasekara A.S. Synthesis of functionalized polysiloxane 4-acylpyrazolone Schiff base ligand system and its applications in the adsorption of lanthanide ions from aqueous solutions / A.S. Amarasekara, O.S. Owereh, S.K. Aghara // *Journal of Sol-gel Science and Technology.* – 2009. – Vol. 52, № 3. – P. 382-387.
28. Ельяшевич М.А. Спектры редких земель / М.А. Ельяшевич. – М: Гостехтеориздат, 1953. – 456 с.

29. Crosby G.A. Spectroscopic studies of rare earth chelates / G.A. Crosby, R.E. Whan, J.J. Freeman // *J. Phys. Chem.* – 1962. – Vol. 66, № 12. – P. 2493-2499.
30. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов / Н.С. Полуэктов, Л.И. Кононенко, Н.П. Ефрюшина [и др.]; под ред. А.Т. Пилипенко. – К.: Наукова думка, 1989. – 256 с.
31. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения / В.Л. Ермолаев, Е.Н. Бодунов, Е.Б. Свешникова [и др.] – Л.: Наука, 1977. – 616 с.
32. Bunzli J.-C.G. Benefiting from the unique properties of lanthanide ions / J.-C.G. Bunzli // *Acc. Chem. Res.* – 2006. – Vol. 39, № 1. – P. 53–61.
33. Bunzli J.-C.G. Taking advantage of luminescent lanthanide ions / J.-C.G. Bunzli, C. Piguet // *Chem. Soc. Rev.* – 2005. – Vol. 34. – P. – 1048-1077.
34. Wang S. Luminescence and electroluminescence of Al(III), B(III), Be(II) and Zn(II) complexes with nitrogen donors / S. Wang // *Coord. Chem. Rev.* – 2001. – Vol. 215. – P. 79-98.
35. Володина В.С. Гетероциклические соединения / В.С. Володина, М.Я. Карпейский, Р.М. Хомутов; пер. с англ. Н.К. Кочеткова – М.: Издательство иностранной литературы, 1961. – 602 с.
36. The synthesis of 1-phenyl-3-methyl-4-acylpyrazolones-5 / V.S. Jensen, H. Meier, K. Lundquist [et al.] // *Acta Chem. Scand.* – 1959. – Vol. 13. – P. 1668-1670.
37. Квитко И.Я. / Исследование в области аминотиленовых производных азолов. Синтез и свойства формильного производного 1-фенил-3-метил-5-тиопиразолона // И.Я. Квитко, Б.А. Порай-Кошиц // *Журн. орган. химии.* – 1969. – Т. 5, №9. – С. 1685-1692.
38. Okafor E.C. The metal complexes of heterocyclic  $\beta$ -diketones and their derivatives-VII. The synthesis, structure and i.r. spectral studies of 1-phenyl-3-methyl-4-trifluoroacetyl-pyrazolone-5 (HPMTFP) and its divalent metal complexes / E.C. Okafor // *Spectrochim. Acta.* – 1981. – Vol. 37A, № 11. – P. 951-955.

39. Okafor E.C. Observation on 1-phenyl-3-methyl-4-trifluoroacetylpyrazolone-5. A promising extracting agent / E.C. Okafor // *Talanta*. – 1982. – Vol. 29, №4. – P. 275-278.
40. Complexes of some d and f elements with new 4-acylpyrazol-5-ones: Synthesis and study / A. Drozdov, V. Vertlib, I. Timokhin [et al.] // *Rus. J. Coord. Chem.* – 2002. – Vol. 28, № 4. – P. 259-263.
41. Chantegrel B. Synthèse d'arylacetyl-3 carbethoxy ou acetyl-4 methyl-5 pyrazoles et de pyrazolo(3,4d)pyridazines Action de l'hydrazine sur des carbethoxy ou acetyl-4 methyl-5 alkylidene-2 et n arylaminomethylene-2(2h)furannones-3 / B. Chantegrel // *Tetrahedron*. – 1977. – Vol. 33, № 1. – P. 45-56.
42. Gelin S. Synthesis of 4-(acylacetyl)-1-phenyl-2-pyrazolin-5-ones from 3-acyl-2H-pyran-2,4(3H)-diones. Their synthetic applications to functionalized 4-oxopyrano[2,3-c]pyrazole derivatives / S. Gelis, B. Chantegrel, A.I. Nadi // *J. Org. Chem.* – 1983. – Vol. 48, № 22. – P. 4078-4082.
43. First structurally characterized silver(I) derivatives with nonfluorinated beta-diketones / A. Cingolani, F. Marchetti, C. Pettinari [et al.] // *Inorg. Chem.* – 2002. – Vol. 41, № 5. – P. 1151-1161.
44. Reactivity of rhodium-beta-diketonato cyclooctadiene derivatives with mono- and di-phosphines. synthesis, structural and spectroscopic characterization of Rh(I) and Rh(III) species containing unsymmetrical  $\beta$ -diketonate and P-donor ligands / C. Pettinari, F. Marchetti, R. Pettinari [et al.] // *J. Organomet. Chem.* – 2003. – Vol. 688, № 1-2. – P. 216-226.
45. Steric effects of polymethylene chain length on the liquid-liquid extraction of copper with bis(4-acylpyrazol-5-one) derivatives / S. Miyazaki, H. Mukai, S. Umetani [et al.] // *Inorg. Chem.* – 1989. – Vol. 28. – 3014-3017.
46. Yoshikuni T. Cerium complexes with bis(pyrazolone) ligands as an efficient catalysts for cresols dioxygenation / T. Yoshikuni // *J. Mol. Catal.* – 1999. – Vol. 148, № 1-2. – P. 285-288.

47. The interaction of organotin(IV) acceptors with a benzoic acid containing two pyrazolone groups / C. Pettinari, F. Marchetti, R. Pettinari [et al.] // Dalton Trans. – 2001. – Vol. 11. – P. 1790-1797.
48. Interaction of Rh(I) with a new polydentate O4,N-donor pyrazolone able to form mononuclear, dinuclear and heterobimetallic compounds / C. Pettinari, F. Marchetti, A. Drozdov [et al.] // Inorg. Chem. Commun. – 2001. – Vol. 4, № 6. – P. 290-293.
49. A simple synthesis of novel extraction reagents. 4-Acyl-5-pyrazolone-substituted crown ethers / S. Yamazaki, Y. Hanada, Y. Yanase [et al.] // J. Chem. Soc. Perkin Trans. – 1999. – Vol. 1. – P. 693-696.
50. Okafor E.C. A  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$ -NMR spectral study of some 4-acyl-3-methyl-1-phenylpyrazol-5-ones in chloroform / E.C. Okafor // Spectrochim. Acta. Part A: Molecular Spectroscopy. - 1984. – Vol. 40, № 5. – P. 397-401.
51. Structural tautomerism of 4-acylpyrazolone Schiff bases and crystal structure of 5-methyl-2-phenyl-4-{1-(pyridine-2-methyl)-amino}ethylidene}-2,4-dihydropyrazol-3-one / A.S. Amarasekara, O.S. Owereh, K.A. Lyssenko [et al.] // J. Struct. Chem. – 2009. – Vol. 50, № 6. – P. 1159-1165.
52. Roy A. Investigation on the lanthanoid chelates of 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone. An examination of the phenomenon of hypersensitivity / A. Roy, K. Nag // Bull. Chem. Soc. Japan. – 1978. – Vol. 51, № 5. – P. 1525-1529.
53. Room-temperature fluorescence, phosphorescence and crystal structure of 4-acyl pyrazolone lanthanide complexes:  $\text{Ln}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  / D. Zhou, Q. Li, C. Huang [et al.] // Polyhedron. – 1997. – Vol. 16, № 8. – P. 1381-1389.
54. A study of the fluorescence of some newly synthesized europium complexes with pyrazolone derivatives / D.-J. Qian, W.-N. Leng, Y. Zhang [et al.] // Spectrochim. Acta. Part A. – 2000. – Vol. 56. – P. 2645-2651.
55. Criasia R.T. The crystal structure of tetrabutylammonium tetrakis(4,4,4-trifluoro-1-(2-thienyl)-1,3-butanedione)praseodymium(III),  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}(\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_3\text{O}_2\text{S})_4\text{Pr}(\text{III})$  / R.T. Criasia // Inorg. Chim. Acta. – 1987. – Vol. 133, № 1. – P. 189-193.

56. Unusual dodecahedral coordination in the structure of ammonium tetrakis[4,4,4-trifluoro-1-(2-thienyl)-1,3-butanedione]praseodymate(III) monohydrate,  $\text{NH}_4\text{Pr}(\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_3\text{O}_2\text{S})_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  / R.A. Lalancette, M. Cefola, W. Clark [et al.] // *Inorg. Chem.* – 1967. – Vol. 6, №12. – P. 2127-2134.
57. Lanthanide metal complexes containing the first structurally characterized  $\beta$ -diketonate acid stabilized by hydrogen bonding / C. Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani [et al.] // *Inorg. Chem. Commun.* – 2003. – Vol. 6. – P. 48-51.
58. Synthesis, spectroscopic characterization and thermal studies of some lanthanide(III) nitrate complexes with a hydrazo derivative of 4-aminoantipyrine / K. Mohanan, C.J. Athira, Y. Sindhu [et al.] // *J. Rare Earths.* – 2009. – Vol. 27, № 5. – P. 705-710.
59. Excited state dynamics of organo-lanthanide electroluminescent hosphors: the properties of  $\text{Tb}(\text{tb-pmp})_3$  and  $\text{Gd}(\text{tb-pmp})_3$  / J.R.G. Thorne, J.M. Rey , R.G. Denning [et al.] // *J. Phys. Chem.* – 2002. – Vol. 106, № 16. – P. 4014-4021.
60. Syntheses, structural and spectroscopic investigation (IR, NMR and luminescence) of new terbium and europium acylpyrazolonates / C. Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani [et al.] // *Inorg. Chim. Acta.* – 2004. – Vol. 357, № 14. – P. 4181–4190.
61. Syntheses, spectroscopic characterization and X-ray structural studies of lanthanide complexes with adamantyl substituted 4-acylpyrazol-5-one / C. Pettinari, F. Marchetti, R. Pettinari [et al.] // *Inorg. Chim. Acta.* – 2006. – Vol. 359. – P. 4063–4070.
62. Richardson M. F. Anhydrous and hydrated rare earth acetylacetonates and their infrared spectra / M.F. Richardson, W.F. Wagner, D.E. Sands // *Inorg. Chem.* – 1968. – Vol. 7, №12. – P. 2495–2500.
63. Crystal and molecular structure of ytterbium acetylacetonate monohydrate / J.A. Cunningham, D.E. Sands, W.F. Wagner [et al.] // *Inorg. Chem.* – 1969. – Vol. 8, № 1. P. – 22-28.

64. Synthesis and characterization of a ytterbium complex with diphenylacetylpyrazolone  $\text{Yb}(\text{DPAP})_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{EtOH}$  / G. Bombieri, A. Polo, J. Wang [et al.] // *Inorg. Chim. Acta.* – 1987. – Vol. 132. – P. 263-268.
65. Synthesis, structure and luminescence properties of new rare earth metal complexes with 1-phenyl-3-methyl-4-acylpyrazol-5-ones / C. Pettinari, F. Marchetti, R. Pettinari [et al.] // *Dalton Trans.* – 2002. – Vol. 7. – P. 1409-1415.
66. The role of reaction medium on the coordination environment of terbium in complexes with 4-acylpyrazol-5-ones / C. Pettinari, R. Pettinari, F. Marchetti [et al.] // *Inorg. Chem. Commun.* – 2003. – Vol. 6. – P. 1423-1425.
67. Richardson F.S. Terbium(III) and europium(III) ions as luminescent probes and stains for biomolecular systems / F.S. Richardson // *Chem. Rev.* – 1982. – Vol. 82, № 5. – P. 541–552.
68. Voloshin A.I. Luminescence of praseodymium (III) chelates from two excited states ( $^3\text{P}_0$  and  $^1\text{D}_2$ ) and its dependence on ligand triplet state energy / A.I. Voloshin, N.M. Shavaleev, V.P. Kazakov // *J. Luminesc.* – 2001. – Vol. 93, № 3. – P. 199-204.
69. Bright red light-emitting organic electroluminescent devices having a europium complex as an emitter / J. Kido, H. Hayase, K. Hongawa [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 1994. – Vol. 65. – P. 2124.
70. Piguet C. Mono- and polymetallic lanthanide-containing functional assemblies: a field between tradition and novelty / C. Piguet, J.-C. G. Bunzli // *Chem. Soc. Rev.* – 1999. – Vol. 28. – P. 347-358.
71. Marchetti F. Acylpyrazolone ligands: Synthesis, structures, metal coordination chemistry and applications / F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari // *Coord. Chem. Rev.* – 2005. – Vol. 249, № 49. – P. 2909-2945.
72. Syntheses, structures and spectroscopy of mono- and polynuclear lanthanide complexes containing 4-acyl-pyrazolones and diphosphineoxide / F. Marchetti, C. Pettinari, A. Pizzabiocca [et al.] // *Inorg. Chim. Acta.* – 2010. – Vol. 363. – P. 4038-4047.

73. Yang L. Synthesis and crystal structure of the dinuclear complex of 1,5-bis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone-4)-1,5-pentanedione with samarium / L. Yang, R. Yang // *Polyhedron*. – 1995. – Vol. 14, № 4. – P. 507-510.
74. Li X. Synthesis of ion association complexes of lanthanide ions with 1,5-bis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone-4)-1,5-pentanedione and cetyltrimethyl ammonium bromide and their UV, IR, <sup>1</sup>H, NMR, fluorescence and thermal analysis studies / X. Li, R. Yang // *Polyhedron*. – 1992. – Vol. 11, № 12. – P. 1545-1550.
75. Xu J. Lord of the Rings: An Octameric Lanthanum Pyrazolonate Cluster / J. Xu, K.N. Raymond // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2000. – Vol. 39, № 15. – P. 2745-2747.
76. Williams D.J. Organic Polymeric and Non-Polymeric Materials with Large Optical Nonlinearities / D.J. Williams // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 1984. – Vol. 9, № 9. – P. 690-703.
77. Singer K.D. Second-order nonlinear-optical processes in orientationally ordered materials: relationship between molecular and macroscopic properties / K.D. Singer, M.G. Kuzyk, J.E. Sohn // *J. Opt. Soc. Amer.* - 1987. – Vol. 4, №6. – P. 968-976.
78. Пат. 511533 США. Nonlinear optical material / Kubodera S., Okazaki M., Shishido T.; Fuji Photo Film Co., Ltd. (ЯПОНИЯ). // US5115337 A. – 1992.
79. Second-harmonic generation in Langmuir-Blodgett monolayers of stilbazium salt and phenylhydrazone dyes / D. Lupo, W. Prass, U. Scheunemann [et al.] // *J. Opt. Soc. Amer. B: Optical Physics*. – 1988. – Vol. 5, № 2. – P. 300-308.
80. Metzger R.M. Langmuir-Blodgett films of potential organic rectifiers: New scanning tunneling microscopy and non-linear optics results / R.M. Metzger, C.A. Panetta // *Synthetic Metals*. – 1991. – Vol. 42, № 1-2. – P. 1407-1413.
81. A new azo rare earth coordination compound for second-order non-linear optical Langmuir-Blodgett films / L.H. Gao, K.Z. Wang, C.H. Huang [et al.] // *Thin Solid Films*. – 1996. – Vol. 286. – P. 237-240.

82. Electroluminescence from dysprosium- and neodymium-containing LB films / M.A. Pavier, M.S. Weaver, D. Lidzey [et al.] // *Thin Solid Films*. – 1996. – Vol. 284-285. – P. 644-647.
83. Leskela M. Applications of rare earths in full colour EL displays / M. Leskela, L. Niinisto // *Mater. Chem. Phys.* – 1992. – Vol. 31, № 1-2. – P. 7-11.
84. Kido J. Organic electroluminescent devices using lanthanide complexes / J. Kido, K. Nagai, Y. Okamoto // *Alloys Compounds*. – 1993. – Vol. 92, № 1-2. – P. 30-33.
85. Preparation, characterization and second-harmonic generation of a Langmuir-Blodgett film based on a rare-earth coordination complex / K. Z. Wang, C. H. Huang, G. X. Xu [et al.] // *Chem. Mater.* – 1994. – Vol. 6. – P. 1986-1989.
86. Optical properties of Langmuir-Blodgett film of hemicyanine containing the rare earth complex anion  $\text{Dy}(\text{BPMPHD})_2$  / K. Wang, C. Chunhui, G. Xu // *Thin Solid Films*. – 1994. – Vol. 252. – P. 139-44.
87. Kido J. Electroluminescence in a terbium complex / J. Kido, K. Nagai, Y. Ohashi // *Chem. Let.* – 1990. - Vol. 4. – P. 657-660.
88. Petty M. Electrochromism in ytterbium bisphthalocyanine-(stearic acid or cadmium stearate) films deposited by the Langmuir-Blodgett technique / M. Petty, D.R. Lovett // *Thin Solid Films*. – 1989. – Vol. 179, № 1–2. – P. 387–395.
89. Optical and electrical properties of the Langmuir-Blodgett films prepared from rare earth coordination compound / C.H.Huang, K.Z.Wang, X.Y.Zhu [et al.] // *Solid State Commun.* – 1994. – Vol. 90, № 3. – P. 151-154.
90. Li H. Langmuir-Blodgett film and second harmonic generation of a series of new nonlinear optical rare earth complexes / H. Li, C. Huang, Y. Zhao // *Solid State Commun.* – 1995. – Vol. 94, № 9. – P. 731-733.
91. Tang C.W. Organic electroluminescent diodes / C.W. Tang, S.A. Vanslyke // *Appl. Phys. Let.* – 1987. – Vol. 51. – P. 913-915.
92. Light-emitting diodes based on conjugated polymers / J.H. Burroughes, D.C. Bradley, A.R. Brown [et al.] // *Nature*. – 1990. – Vol. 347. – P. 539-545.

93. Photoluminescence study of Langmuir-Blodgett films of a hemicyanine molecular complex containing  $\text{Yb}^{3+}$  / M.A. Pavier, T. Richardson, T.M. Searle [et al.] // *Supramol. Sc.* – 1997. – Vol. 4. – P. 437-441.
94. Green exciplex emission from a bilayer light-emitting diode containing a rare earth ternary complex / D-Q. Gao, Y-Y. Huang, C-H. Huang [et al.] // *Chem. Phys. Let.* – 2001. – Vol. 350. – P. 206-210.
95. A study of the fluorescence of some newly synthesized europium complexes with pyrazolone derivatives / D-J. Qian, W-N. Leng, Y. Zhang [et al.] // *Spectrochim. Acta. Part A.* – 2000. – Vol. 56. – P. 2645 – 2651.
96. Photoluminescence and electroluminescence of a series of terbium complexes / X-G. Gao, H. Cao, C-H Huang [et al.] // *Synthetic Metals.* – 1999. – Vol. 99. – P. 127–132.
97. Red electroluminescence from a novel europium  $\beta$ -diketone complex with acylpyrazolone ligand / W. Zhu, Q. Jiang, Z. Lu [et al.] // *Synthetic Metals.* – 2000. – Vol. 111-112. – P. 445-447.
98. Efficient single layer organic light emitting diodes based on a Terbium pyrazolone complex / D.G. Moon, O.V. Salata, M. Etchells [et al.] // *Synthetic Metals.* – 2001. – Vol. 123. – P. 355-357.
99. An organic electroluminescence device made from a gadolinium complex / D-Q. Gao, C-H. Huang, K. Ibrahim [et al.] // *Solid State Commun.* – 2002. – Vol. 121. – P. 145-147.
100. Dhawan A.K. Synthesis of hydrazones of *o*-ethylmalonic acid hydrazide as antitubercular compounds / A.K. Dhawan, I.M. Hara // *J. Indian Chem. Soc.* – 1981. – Vol.58, № 2. – P. 199–200.
101. О комплексных соединениях галогенидов цинка с некоторыми производными гидразида изоникотиновой кислоты / М.К. Алявия, Г.Л. Мурадова, С.И. Ибатов [и др.] // *Сб. Вопросы фармации и фармакол.* – 1973. – Т. №1. – С. 284–285.

102. Kalinowski D. S. Structure-activity relationships of novel iron chelators for the treatment of iron overload disease: the methyl pyrazinylketone isonicotinoyl hydrazone series / D.S. Kalinowski, P.S. Sharpe, P.V. Bernhardt [et al.] // *J. Med. Chem.* – 2008. – Vol. 51. – P. – 331–344.
103. Pastor E. Determination of aluminium and indium of nanogram levels with N,N-oxolylbis(2,4-dihydroxybenzaldehyde)hydrazone / E. Pastor, F. de Pablos, A.I.L. Gomes // *Anal. Proc.* – 1986. – Vol. 23, № 6. – P. 242-248.
104. Pastor E. Spectroscopic study and analytical evaluation of N,N-oxolylbis(2,4-dihydroxybenzaldehyde)hydrazine / E. Pastor, F. de Pablo, A.I.L. Gomes // 17 th Eur. Congr. Mol. Spectrosc. (Madrid, 1985) : EUCMOS XVII. Abstr. S. I. / Madrid, 1985. – P. 362.
105. Effects of ligand planarity on the interaction of polypyridyl Ru(II) complexes with DNA / H. Xu, K.-C. Zheng, Y. Chen [et al.] // *Dalton Trans.* – 2003. – Vol. 11. – P. 2260-2268.
106. Mahadevan S. Spectroscopic and voltammetric studies of copper(II) complexes of bis(pyrid-2-yl)-di/trithia ligands bound to calf thymus DNA / S. Mahadevan, M. Palaniandavar // *Inorg. Chim. Acta.* – 1997. – Vol. 254, № 2. – P. 291-302.
107. Erkkila K.E. Recognition and Reaction of Metallointercalators with DNA / K.E. Erkkila, D.T. Odom, J.K. Barton // *Chem. Rev.* – 1999. – Vol. 99, № 9. – P. 2777-2796.
108. Parker D. Getting excited about lanthanide complexation chemistry / D. Parker, J.A.G. Williams // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1996. – Vol. 18. – P. 3613-3628.
109. Gadolinium(III) Chelates as MRI Contrast Agents: Structure, Dynamics, and Applications / P. Caravan, J.J. Ellison, T.J. McMurry [et al.] // *Chem. Rev.* – 1999. – Vol. 99, № 9. – P. 2293-2352.

110. Bunzli J.-C.G. Lanthanide-containing molecular and supramolecular polymetallic functional assemblies / J.-C.G. Bunzli, C. Piguet // *Chem. Rev.* – 2002. – Vol. 102, № 6. – P. 1897-1928.
111. Sabbatini N. Luminescent lanthanide complexes as photochemical supramolecular devices / N. Sabbatini, M. Guardigli // *Coord. Chem. Rev.* – 1993. – Vol. 123, № 1-2. – P. 201-228.
112. Химия гидразонов / Под ред. Ю.П. Китаева. – М.: Наука, 1977. – 208 с.
113. Stadler A.-M. Bis-acyl-/aroyl-hydrazones as multidentate ligands / A.-M. Stadler, J. Harrowfield // *Inorg. Chim. Acta.* – 2009. – Vol. 362. – P. 4298-4314.
114. Synthesis, crystal structure and DNA-binding studies of the Ln(III) complex with 6-hydroxychromone-3-carbaldehyde benzoylhydrazone / B. Wang, Z.-Y. Yang, P. Crewdson [et al.] // *J. Inorg. Biochem.* – 2007. – Vol. 101. – P. 1492-1504.
115. Paschalidis D.G. Synthesis, characterization and spectra of lanthanide(III) hydrazone complexes. The X-ray molecular structures of the erbium(III) complex and the ligand / D.G. Paschalidis, I.A. Tossidis, M. Gdaniec // *Polyhedron.* – 2000. – Vol. 19. – P. 2629-2637.
116. Novel homobinuclear lanthanide(III) complexes with isonicotinoylhydrazone: synthesis and coordination chemistry / X.-H. Bu, M. Du, L. Zhang [et al.] // *Inorg. Chim. Acta.* – 2000. – Vol. 308. – P. 143-149.
117. Mono(di)nuclear europium(III) complexes of macrobi(tri)cyclic cryptands derived from diazatetralactams as luminophores in aqueous solution / C. Galaup, C. Picard, B. Cathala [et al.] // *Helv. Chim. Acta.* – 1999. – Vol. 82, № 4. – P. 543-560.
118. Synthesis, structure, infrared and fluorescence spectra of new rare earth complexes with 6-hydroxy chromone-3-carbaldehyde benzoyl hydrazine / B.-D. Wang, Z.-Y. Yang, D.-W. Zhang [et al.] // *Spectrochim. Acta. Part A.* – 2006. – Vol. 63. – P. 213-219/

119. A series of pyrazolone lanthanide(III) complexes: Synthesis, crystal structures and fluorescence / J. Li, L. Zhang, L. Liu [et al.] // *Inorg. Chim. Acta.* – 2007. – Vol. 360. – P. 1995-2001.
120. Syntheses, structures and fluorescence of lanthanide complexes of 4-acyl pyrazolone derivatives / J Li, L. Zhang, L. Liu [et al.] / *Inorg. Chim. Acta.* – 2007. – Vol. 360. – P. 3504-3510.
121. Гордон А. Спутник химика / А. Гордон, Р. Форд; пер. с англ. Е.Л. Розенберга, С.И. Коппель. – М.: Мир. – 1976. – 541 с.
122. Вульфсон Н.С. Препаративная органическая химия / Н.С. Вульфсон. – М.: ГНТИ химической литературы. – 1959. - 889 с.
123. Квитко И. Я. О строении продукта гидролиза 1-фенил-3-метил-4-диметиламинометил-5-пиразолона / И. Я. Квитко, Б. А. Порай-Кошиц // *Журн. общей химии.* – 1964. – Т. 34, № 9. – С. 3005-3012.
124. Органикум: в 2-х т. / Х. Беккер, Р. Беккерт, В. Бергер [и др.]; пер с нем. С.В. Грюнер, П.Б. Терентьева – М. : Мир, 2008. – Т. 2. – 488с.
125. Beyazyıldırım Ş. Synthesis and electrochromic propepties of conducting copolymers of dioxino- and dithiocinoquinoxaline: for degree of master of science in chemistry / Ş. Beyazyıldırım – Haziran, 2005. – 59 p.
126. Ракитин Ю.В. Современная магнетохимия / Ю.В. Ракитин, В.Т. Калининков. – С-Пб.: Наука, 1994. – 272 с.
127. SMART (Control) and SAINT (Integration) Software, Version 5.0, Bruker AXS Inc., Madison(WI), 1997.
128. Sheldrick G.M. SHELX97. Program for the Solution of Crystal Structures / G.M. Sheldrick. - Göttingen University, Göttingen (Germany), 1997.
129. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry, 6th edition / K. Nakamoto – New York: John Wiley & Sons, 2009. – 419 p.
130. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part B: Applications in Coordination, Organometallic and

Bioinorganic Chemistry, 6th edition / K. Nakamoto – New York: John Wiley & Sons, 2009. – 408 p.

131. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / К. Наканиси; пер. с англ. Н.Б. Куплетской, Л.М. Эпштейн – М.: Мир, 1965. – 218 с.

132. Сильверстейн Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений / Р. Сильверстейн, Т. Басслер, Т. Моррил; пер. с англ. Н.А. Донской, Б.Н. Тарасевича – М.: Мир, 1977 – 588 с.

133. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия / А. Смит; пер. с англ. Б.Н. Тарасевича, А.А. Мальцева – М.: Мир, 1982 – 328 с.

134. Boyle T. Advanced in Structurally Characterized Lanthanide Alkoxide, Aryloxyde, and Silyloxyde Compounds / T. Boyle, A.M. Ottley. // Chem. Rev. - 2008. - Vol. 108, № 6. - P. 1896-1917.

135. 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.

136. 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.

137. 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.

138. Метелица А.В. Люминесцирующие комплексы с лигандами, содержащими связь C=N / А.В. Метелица, А.С. Бурлов, С.О. Безуглый [и др.] // Координац. химия. – 2006. – Т. 32, № 12. – С. 894-905.

139. Syntheses, structures and fluorescence of lanthanide complexes of 4-acyl pyrazolone derivatives / J. Li, L. Zhang, L. Liu [et al.] // Inorg. Chim. Acta. – 2007. – Vol. 360, № 11. – P. 3504-3510.

140. Cerium-based triple-stranded helicates as luminescent chemosensors for the selective sensing of magnesium ions / X. Zhu, C. He, D. Dong [et al.] // Dalton Trans. – 2010. – Vol. 39, № 42. – P. 10051-10055.
141. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield / M. Latva, H. Takalo, V.-M. Mikkala [et al.] // J. Luminesc. – 1997. Vol. 75, №2. – P. 149-169.
142. Shikawa N. Nuclear spin driven quantum tunneling of magnetization in a new lanthanide single-molecule magnet: bis(phthalocyaninato)holmium anion / N. Shikawa, M. Sugita, W. Wernsdorfer // J. Am. Chem. Soc. – 2005. – Vol. 127, № 11. – P. 3650–3651.
143. Gomez-Segura J. 2-D Self-assembly of the bis(phthalocyaninato)terbium(iii) single-molecule magnet studied by scanning tunnelling microscopy / J. Gomez-Segura, I. Diez-Perez, N. Ishikawa // Chem. Commun. – 2006. – Vol. 27. – P. 2866–2868.
144. РАКИТИН Ю.В. Интерпретация спектров ЭПР координационных соединений / Ю.В. РАКИТИН, Г.М. Ларин, В.В. Минин. – М.: Наука, 1993. – 399 с.
145. Belford G.G. Eigenfields: A practical direct calculation of resonance fields and intensities for field-swept fixed-frequency spectrometers / G.G Belford, R.L Belford, J.F Burkhalter // J. Magn. Res. – 1973. – Vol. 11, № 2. – P. 251-265.
146. Molecular structure and magnetic properties of acetato-bridged lanthanide(III) dimers / A. Panagiotopoulos, T.F. Zafiropoulos, S.P. Perlepes [et al.] // Inorg. Chem. – 1995. – Vol. 34, № 34. – P. 4918-4920.
147. Mono-, di- and polymeric calcium and gadolinium complexes of the tripodal ligand 2, 2, 2-nitrilotribenzoic acid / S. Wörl, I.O. Fritsky, D. Hellwinkel [et al.] // Eur. J. Inorg. Chem. – 2005. – Vol. 4. – P. 759-765.
148. Lanthanide complexes of tritopic bis(hydrazone) ligands: single-molecule magnet behavior in a linear  $Dy^{III}_3$  complex / M.U. Anwar, S.S. Tandon, L.N. Dawe [et al.] // Inorg. Chem. – 2012. – Vol. 51. – P. 1028-1034.

149. Slow magnetic relaxation in an asymmetrically coupled heptanuclear Dysprosium(III)–Nickel(II) architecture / B. Joarder, A.K. Chaudhari, G. Roges [et al.] // Dalton Trans. – 2012. – V. 41. – P. 7695-7701.
150. Single-ion magnet behavior of a new mononuclear dysprosium complex / Z.-L. Wang, J. Lu, C.-Y. Gao [et al.] // Inorg. Chem. Commun. – 2013. – V. 27. – P. 127-130.
151. Magnetic bistability in a metal-ion cluster / R. Sessoll, D. Gatteschi, A. Caneschi [et al.] // Nature. – 1993. – V. 365. – P. 141-143.
152. Wernsdorfer W. / Quantum Phase Interference and Parity Effects in Magnetic Molecular Clusters // W. Wernsdorfer and R. Sessoli // Science. – 1999. – V. 284. – P. 133-135.
153. Ishikawa N. / Quantum Tunneling of Magnetization in Lanthanide Single-Molecule Magnets: Bis(phthalocyaninato)terbium and Bis(phthalocyaninato)dysprosium Anions // Angew. Chem. Inter. Ed. – 2005. – V. 44. – P. 2931 – 2935.
154. Supramolecular architectures for controlling slow magnetic relaxation in field-induced single-molecular magnets / F. Habib, J. Long, P.-H. Lin [et al.] // Chem. Science. – 2012. – V. 3. – P. 2158-2164.
155. Single-Molecule Magnet Behavior for Antiferromagnetically Superexchange-Coupled Dinuclear Dysprosium(III) Complex / J. Long, F. Habib, P.-H. Lin [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2011. – V. 133. – P. 5319-5328.
156. Structures, luminescent and magnetic properties of six lanthanide-organic frameworks: observation of slow magnetic relaxation behavior in the Dy<sup>III</sup> compound / Y.-L. Hou, G. Xiong, B. Shen [et al.] // Dalton Trans. – 2013. – V. 42. – P. 3587-3596.
157. 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 Таврического национального университета имени

В.И.Вернадского. Серия «Биология, химия». – 2011. – Т. 24(63), № 1 – С. 220–224.

158. 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 Таврического национального университета имени В.И.Вернадского. Серия «Биология, химия». – 2013 – Т. 25(64), № 1 – С. 314–319.

159. Шульгин В.Ф. Синтез и молекулярная структура биядерных комплексов самария и гадолиния на основе диацилдигидразонов 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она / В.Ф. Шульгин, З.З. Бекирова, О.В. Конник, Г.Г. Александров, И.Л. Еременко // Ученые записки Таврического национального университета имени В.И.Вернадского. Серия «Биология, химия». – 2012, Т. 25 (64), № 2. – С. 279–287.

160. Шульгин В.Ф. Координационные соединения европия(III) и тербия(III) на основе ацилдигидразонов 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она / В.Ф. Шульгин, З.З. Бекирова, О.В. Конник // Ученые записки Таврического национального университета имени В.И.Вернадского. Серия «Биология, химия». – 2013 – Т. 26(65), № 3 – С. 329–334.

161. Шульгин В.Ф. Координационные соединения самария с ацилдигидразонами предельных дикарбоновых кислот и 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она / В.Ф. Шульгин, З.З. Бекирова, О.В. Конник, С.Б. Мешкова, А.В. Кириак, Г.Г. Александров, И.Л. Еременко // Журнал неорганической химии – 2014. – Т. 59, № 5. – С. 606-611.162.

162. Шульгин В.Ф. Координационные соединения неодима с ацилдигидразонами предельных дикарбоновых кислот и 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она / В.Ф. Шульгин, З.З. Бекирова, О.В. Конник, С.Б. Мешкова, А.В. Кириак, Г.Г. Александров, И.Л. Еременко // Координационная химия. – 2014. – Т. 40, № 6. – С. 374–378.

163. Конник О.В. Координационные соединения гадолиния с диацилдигидразами 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она / О.В. Конник, З.З. Бекирова, В.Ф. Шульгин, В.В. Минин, И.Л. Еременко, Г.Г. Александров // Известия вузов. Химия и хим. технология. – 2014. – Т. 57(2). – С. 10-14.
164. Конник О.В. Координационные соединения неодима, самария и европия с ацилдигидразами имино-, оксо- и тиодиуксусных кислот и 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она / О.В. Конник, З.З. Бекирова, В.Ф. Шульгин, С.Б. Мешкова, П.Г. Дога, С.С. Смола, Г.Г. Александров, И.Л. Еременко // Журнал неорганической химии – 2014. – Т. 59, № 4. – С. 462–469.
165. Патент 71203 Україна, МПК С07D 307/00. Спейсеровані біядерні комплексні сполуки самарію(III) з ацилдигідрозонами насичених дикарбонових кислот і 1-феніл-3-метил-4-форміл-5-піразолоном / Шульгін В.Ф., Бекірова З.З., Коннік О.В.; патентовласник Таврійський національний університет ім. В.І. Вернадського. – № u 2011 14281; заявл. 02.12.2011; опубл. 10.07.2012, Бюл. № 13. – 4 с.
166. Бекирова З.З. Строение биядерного комплекса лантана на основе сукцинилдигидраза 1-фенил-3-метил-4-формилпиразолона-5 / З.З. Бекирова // Сучасні проблеми хімії, (Київ18-20 травня 2011): тези допов. – Київ : Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 2011. – С. 5.
167. Шульгин В.Ф. Биядерные комплексы лантанидов на основе ацилдигидразонов 1-фенил-3-метил-4-формилпиразолона-5 / В.Ф. Шульгин, О.В. Конник, З.З. Бекирова, С.Б. Мешкова, Г.Г. Александров, Л.И. Еременко // Международная конференция «Прикладная физико-неорганическая химия», (Севастополь, 2-7 октября 2011): тезисы докл. – Севастополь, 2011. – С. 129.
168. Бекирова З.З. Координационные соединения лантанидов на основе гидразонов предельных дикарбоновых кислот / З.З. Бекирова // ХІІІ наука

конференция профессорско-преподавательского состава, аспирантов и студентов, (Симферополь, 18-20 апреля 2012 г.): тезисы докл. – Симферополь: ТНУ имени В.И. Вернадского, 2012. – С. 191.

169. Бекирова З.З. Координационные соединения самария(III) и неодима(III) с ацилдигидразами предельных дикарбоновых кислот и 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она / З.З. Бекирова // Четверта Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання (Харків 23-26 квітня 2012): тези допов. – Харків: ХНУ імені В.Н. Каразіна. – С. 18.

170. Бекирова З.З. Биядерные комплексы лантанидов с ацилдигидразами 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она / З.З. Бекирова // XIV конференция молодых ученых и студентов-химиков южного региона Украины с международным участием (Одесса 25-27 апреля 2012): тезисы докл. – Одесса: ФХИ – С. 6.

171. Бекирова З.З. Комплексы лантанидов с ацилдигидразами 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она / З.З. Бекирова // XV Конференция молодых ученых и студентов-химиков Южного региона Украины с международным участием, (Одесса, 17-19 апреля 2013 г.): тезисы докл. – Одесса: Физико-химический институт им. О.В. Богатского, 2013. – С. 4.

172. Konnik O.V. Binuclear lanthanides complexes with 3-methyl-1-phenyl-4-phormylpirazol-5-one acylbishydrazones // O.V. Konnik, Z.Z. Bekirova, V.F. Shul'gin, S.B. Meshkova // II International conference «Applied physico-inorganic chemistry». Sevastopol, Ukraine 23-26.09.2013. P. 93-94.

173. . Shul'gin V.F. Lanthanides complexes with 3-methyl-1-phenyl-4-formilpyrazol-5-one acylhydrazones / V.F. Shul'gin, Z.Z. Bekirova, O.V. Konnik // International Conference «Functional Materials» (ICFM-2013), (Yalta, Haspra, September 29 – October 5, 2013): Abstracts. – P. 364.

174. Бекирова З.З. Магнитные свойства спейсерированных биядерных комплексов гадолиния и диспрозия с ацилдигидразами дикарбоновых кислот / XLIII научная конференция профессорско-преподавательского состава,

- аспирантов и студентов «Вернадский-2014», (Симферополь, 22-25 апреля 2014): тезисы докл. – Симферополь: ТНУ имени В.И. Вернадского, 2014. – С. 12.
175. Long-Range Stereocontrol in the Self-Assembly of Two-Nanometer-Dimensioned Triple-Stranded Dinuclear Helicates / M. Albrecht, I. Janser, H. Houjou [et al.] // Chem. Eur. J. – 2004. – V. 10. – P. 2839-2850.
176. Потапов В.М. Стереохимия / В.М. Потапов - М.: Химия, 1988. - 464 с.
177. Leuenberger M. / Quantum computing in molecular magnets // M. Leuenberger, D. Loss // Nature. – 2001. – V. 410. – P. 789-793.
178. Машковский М.Д. Лекарственные средства (в 2-х томах) / М.Д. Машковский – М.: Новая волна, 2005. – 435 с.
179. Каталітична активність біядерних комплексів міді(II) з ацилдигідрозонами трифторацетилацетону в реакції окиснення СО / В.К. Яцимирский, Л.П. Олексенко, В.Я. Зуб [та інш.] // Укр. хім. журн. - 2004. - Т. 71, № 8. - С. 92-96.

## ПРИЛОЖЕНИЕ