

СИНТЕЗ, МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СВИНЦА(II) С 1,5-ДИМЕТИЛ-4-[2-(3-МЕТИЛ-5-ОКСО-1-ФЕНИЛ-1,5-ДИГИДРО-4H-ПИРАЗОЛ-4-ИЛИДЕН)ГИДРАЗЕНИЛ]-2-ФЕНИЛ-1,2-ДИГИДРО-3H-ПИРАЗОЛ-3-ОНОМ

© 2020 г. Т. Н. А. Ву^a, А. Н. Утенышев^{b,c}, Н. А. Полянская^{a,*},
В. А. Нгуен^{d,e}, О. В. Ковальчукова^{a,f}

^a Российский университет дружбы народов, ул. Миклухо-Маклая, Москва, 117198 Россия

^b Институт проблем химической физики, Черноголовка, 142432 Россия

^c Первый Московский государственный медицинский университет имени И. М. Сеченова,
Москва, 119146 Россия

^d Лаборатория прикладной физики, Высший институт материаловедения, Университет имени Тон Дык Тханга,
Хошимин, 729000 Вьетнам

^e Факультет прикладных наук, Университет имени Тон Дык Тханга, Хошимин, 729000 Вьетнам

^f Российский государственный университет имени А. Н. Косыгина, Москва, 117997 Россия

*e-mail: polyanskaya-na@rudn.ru

Поступило в Редакцию 6 июня 2020 г.

После доработки 6 июня 2020 г.

Принято к печати 21 июня 2020 г.

Катионы Pb(II) образуют комплексы с 1,5-диметил-4-[2-(3-метил-5-оксо-1-фенил-1,5-дигидро-4H-пиразол-4-илиден)гидразинил]-2-фенил-1,2-дигидро-3H-пиразол-3-оном (HL) в водно-этанольном растворе. В кристаллическом состоянии выделено соединение состава $C_{42}H_{41}N_{13}O_9Pb_2$, определены его спектральные характеристики, методом РСА установлено, что оно представляет собой сокристаллизат биядерного комплекса $Pb_2L_2(OH)_2 \cdot (H_2O)_2$ и димерного ассоциата $PbLNO_3$. Согласно расчетам по методу Бейдера, взаимодействие между катионами свинца как в биядерной структуре, так и в димерном ассоциате, отсутствует.

Ключевые слова: комплексные соединения, производные азопиразолон, свинец(II), квантово-химическое моделирование, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0044460X20110177

Комплексные соединения свинца(II) с полифункциональными лигандами отличаются многообразием возможных типов координации, образуя мономерные, димерные и даже полимерные структуры [1–5]. Детальный анализ их кристаллической решетки [2, 3] указывает на то, что ассоциация соединений происходит за счет слабых взаимодействий, которые в некоторой мере обусловлены неподделенной парой электронов на валентной оболочке свинца(II). Ее роль в реализации той или иной координационной геометрии центрального

иона устанавливаются обычно по совокупности кристаллографических данных и квантово-химических расчетов [6].

Рентгеноструктурные исследования комплексных соединений свинца(II) с азаароматическими лигандами [7–9] показали, что δ-стекинг играет важную роль в формировании кристаллической решетки подобных соединений.

Производные азопиразолон – давно известный класс соединений, широко используемых в

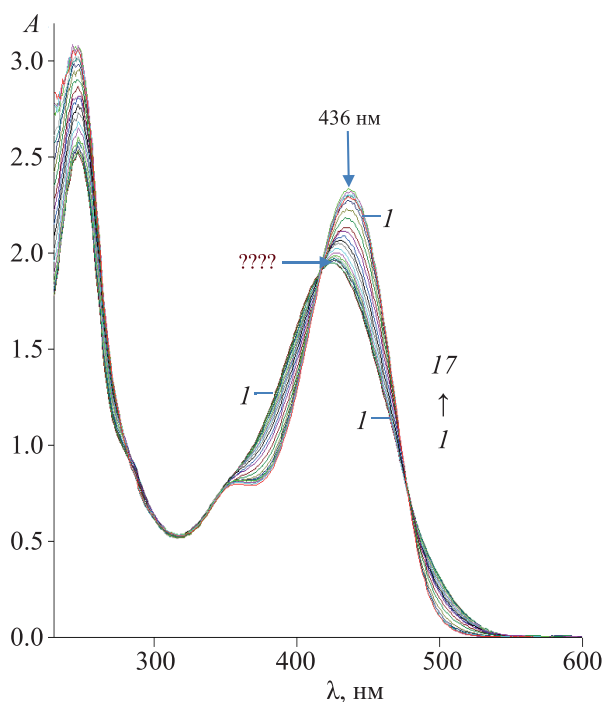


Рис. 1. Изменение ЭСП водно-этанольного раствора соединения HL (*I*) при постепенном добавлении водного раствора $Pb(NO_3)_2$ и образование комплекса PbL_2 (*17*).

качестве красителей и пигментов в текстильной [10, 11] и пищевой промышленности [12, 13], в производстве полимеров [14] и в других областях. Биологическая активность пиразолонового цикла, который находится в основе препаратов жаропонижающего, бактерицидного и противоопухолевого действия [15], расширяет области применения азопроизводных пиразолона, сочетающих ряд полезных свойств. Производные азопиразолона, содержащие несколько гетероциклических фрагментов, не только имеют лучшие колористические характеристики по сравнению с арилазопиразолонами [16–23], но и обладают противоопухолевой и антиоксидантной активностью [24, 25], ценными оптическими свойствами [26] и др.

Производные азопиразолона с несколькими электронодонорными центрами в молекулах – хорошие лиганды для образования координационных соединений. О синтезе, строении и спектральных характеристиках комплексных соединений переходных металлов с арил- и гетарилпроизводными пиразолона сообщалось в работах [27–30]. Мы исследовали синтез, молекулярную структуру и спектральные характеристики сокристалли-

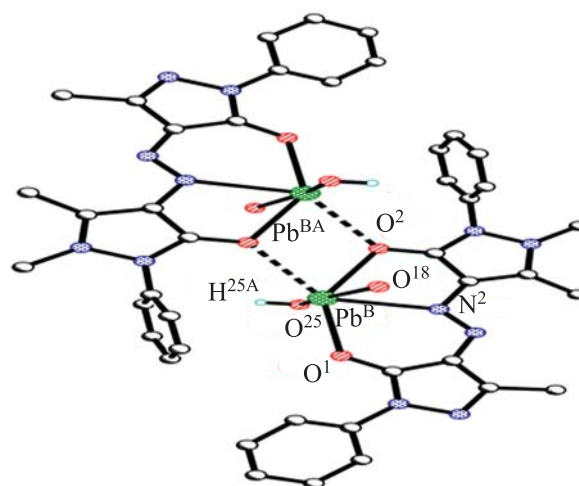
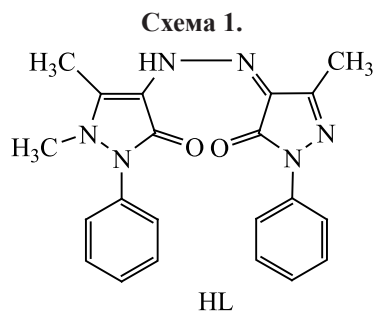


Рис. 2. Молекулярная структура биядерного комплекса свинца в сокристаллизате. Атомы водорода не показаны.

затов двух комплексных соединений свинца(II) с 1,5-диметил-4-[2-(3-метил-5-оксо-1-фенил-1,5-дигидро-4*H*-пиразол-4-илиден)гидразинил]-2-фенил-1,2-дигидро-3*H*-пиразол-3-оном (HL, схема 1).

ИК спектры поглощения соединения HL характеризуются интенсивным поглощением в области валентных колебаний карбонильных групп (1668 см^{-1}) [27], положение которых свидетельствует об их участии в образовании прочных внутримолекулярных водородных связей, что подтверждается результатами РСА [27]. В ИК спектре комплекса со свинцом(II) полосы $\nu(C=O)$ смещаются в область низких частот до 1604 см^{-1} ($\Delta\nu = 64\text{ см}^{-1}$). Значительную величину смещения можно объяснить переходом гидразо-таутомера HL в азо-таутомер при ионизации и последующем комплексообразовании [29], а также значительной степенью ковалентности связей $Pb-O$ [2, 3]. Интенсивные полосы поглощения при 1500 и 1285 см^{-1} в ИК спектре комплексного соединения



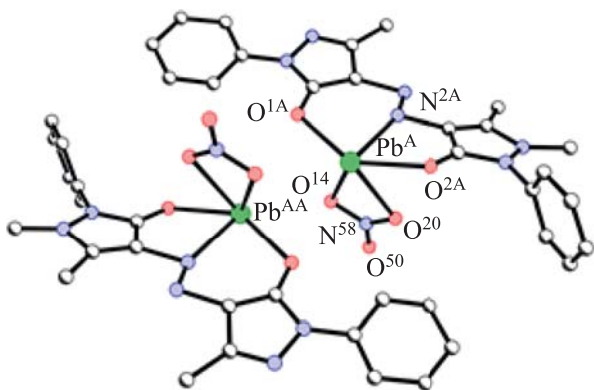


Рис. 3. Молекулярная структура димерного комплекса свинца в сокристаллизате. Атомы водорода не показаны.

относятся соответственно к антисимметричным и симметричным валентным колебаниям нитрат-иона димерного ассоциата PbLNO_3 . Значительная величина расщепления ($\Delta\nu = 225 \text{ см}^{-1}$) указывает на бидентатную координацию нитрат-ионов, что не противоречит данным РСА [31].

Сигнал в области 12.90 м. д. в спектре ЯМР ^1H соединения HL относится к протону группы NH гидразо-таутомера [29]. Для соединений с азо/гидразо-таутомерией характерно исчезновение сигнала протона группы NH при образовании комплексного соединения, что подтверждает ионизацию лиганда при комплексообразовании.

Для изучения комплексообразования в растворах выполнено спектрофотометрическое титрование соединения HL раствором нитрата свинца(II) по методу насыщения, которое позволяет определить максимумы длинноволновой полосы поглощения, константы образования и состав комплексов в растворах. Электронный спектр поглощения водно-этанольного раствора соединения HL (рис. 1, 1) характеризуется интенсивным поглощением в области 423 нм. Титрование раствора HL раствором нитрата свинца(II) приводит к увеличению интенсивности длинноволновой полосы поглощения и ее небольшому батохромному сдвигу до 436 нм. Наличие изобестических точек, а также смещение длинноволновой полосы на 13 нм может свидетельствовать о протекании комплексообразования в растворе (рис. 1, 17) и о вхождении соединения HL в состав комплекса в анионной форме.

Анализ ЭСП и кривых насыщения 1–17, полученных при титровании, свидетельствует, что

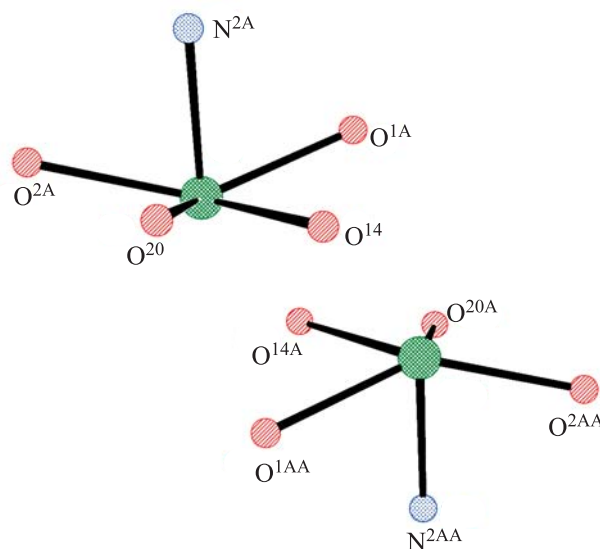


Рис. 4. Координационный полиэдр свинца в димерном комплексе сокристаллизата.

в растворе образуются комплексное соединение PbL_2 . Вычисленный логарифм константы образования комплекса ($\lg K = 12.99 \pm 0.52$) свидетельствует о высокой устойчивости комплекса в растворе.

Согласно данным РСА, выделенные монокристаллы представляют собой сокристаллизат двух комплексных соединений свинца(II) с лигандом HL. Общий вид первого типа комплекса представлен на рис. 2 и соответствует биядерному комплексу $\text{Pb}_2\text{L}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$. Каждый атом свинца (Pb^B и Pb^{BA}) имеет координационное число 6 и связан с двумя атомами кислорода карбонильных групп пиразолоновых фрагментов лиганда HL [$r(\text{Pb}-\text{O}_{\text{пиразолон}}) = 2.471(9)$ и $2.489(9) \text{ \AA}$], с атомами кислорода гидроксильной группы и молекулы воды [$r(\text{Pb}-\text{O}) = 2.549(15)$ и $2.475(13) \text{ \AA}$] и с атомом азота депротонированной гидразогруппы [$r(\text{Pb}-\text{N}) = 2.548(12) \text{ \AA}$]. Шестая координационная связь атомов свинца образуется с атомом кислорода карбонильной группы соседней молекулы лиганда [$r(\text{Pb}-\text{O}^A) = 2.815(9) \text{ \AA}$]. Таким образом, один из атомов кислорода органического лиганда координируется с участием двух своих неподеленных пар, выступая в виде мостикового фрагмента, связывающего координационные сферы атомов свинца в биядерный комплекс. Координационный полиэдр центросимметричных катионов $\text{Pb}(\text{II})$ – искаженный октаэдр. Центральный узел биядерного комплекса имеет ромбическую форму.

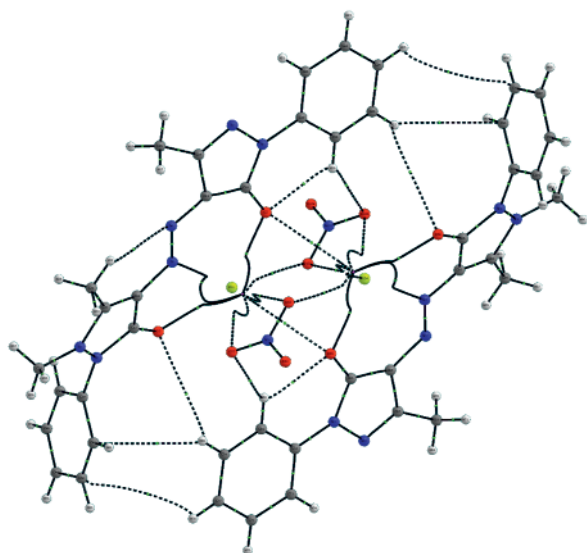


Рис 5. Критические точки (3, -1) в димерном комплексе. Желтым цветом обозначены атомы свинца, зеленым цветом обозначены критические точки.

Второе комплексное соединение в сокристаллизате соответствует формуле $PbLNO_3$ (рис. 3). Внутренняя сфера атома свинца включает два атома кислорода карбонильных групп двух пиразолоновых фрагментов [$r(Pb-O_{\text{пиразолон}}) = 2.463(12)$ и $2.434(10)$ Å], двух атомов кислорода бидентатно координированного нитрат-аниона [$r(Pb-O) = 2.695(14)$ и $2.661(13)$ Å] и атома азота депротонированной гидразогруппы [$r(Pb-N) = 2.452(13)$ Å]. Координационное число центрального атома КЧ = 5. Координационный полиэдр можно описать как искаженную пентагональную пирамиду, в вершине которой расположен катион свинца (рис. 4).

В пространстве электронодонорные атомы располагаются таким образом, что возникает псевдо-контакт $Pb-Pb'$, что приводит к образованию димерных структур, $r(Pb-Pb') = 3.797$ Å, что больше суммы ионных радиусов катионов Pb^{2+} (1.36 ± 0.08 Å) [36]. Длины связей в молекулах органических лигандов в обоих комплексах стандартные и коррелируют с таковыми в других металлокомплексах азопиразолонов [27–30].

С целью изучения возможного взаимодействия между атомами свинца в димерах, представленных на рис. 2 и 3, были проведены их квантово-химические расчеты с использованием геометрии из данных РСА. Анализ электронного строения проводили методом Бейдера. Исходная волновая

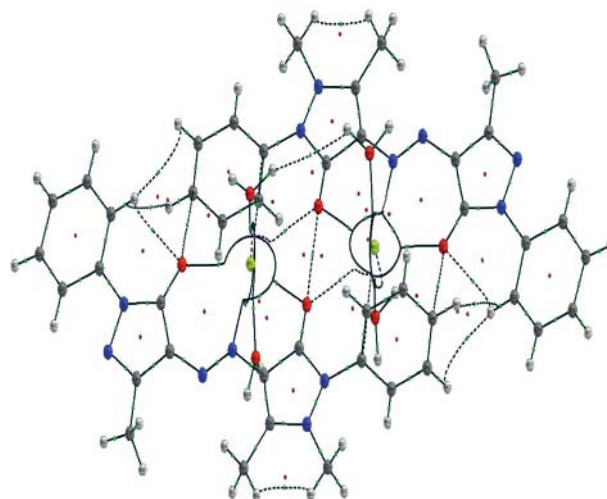


Рис. 6. Критические точки (3, -1) в биядерном комплексе. Желтым цветом обозначены атомы свинца, зеленым цветом – критические точки, красным – критические точки цикла.

функция каждого димера была получена расчетом геометрии комплексов в точке методом B3LYP/LANL2DZ по программе GAUSSIAN-09 [33]. Заряд димерных комплексов – 0, мультиплетность – 1. Полученные волновые функции использованы для поиска критических точек при анализе по Бейдеру в межмолекулярных контактах по программе AIMALL [34].

Как следует из расчета димерного комплекса (рис. 5), критическая точка (3, -1), ответственная за связь между атомами свинца в газовой фазе, отсутствует. Таким образом, между атомами свинца в димере, скорее всего, отсутствует электронное взаимодействие. Также нет взаимодействия и между соседними атомами кислорода нитратных групп. На рис. 6 представлены координационные точки в биядерном комплексе. Из расчета видно, что связевая координационная точка (3, -1) возникает не между атомами свинца, а между карбонильными атомами кислорода. Следовательно, в биядерном комплексе также отсутствует электронное взаимодействие между атомами свинца.

Таким образом, выделен и изучен методами РСА и квантово-химического моделирования сокристаллизат биядерного комплекса $Pb_2L_2(OH)_2(H_2O)_2$ и димерного ассоциата $PbLNO_3$, где L – 1,5-диметил-4-[2-(3-метил-5-оксо-1-фенил-1,5-дигидро-4H-пиразол-4-илиден)гидразинил]-

2-фенил-1,2-дигидро-3H-пиразол-3-он. Согласно расчетам по методу Бейдера, взаимодействие между катионами свинца как в биядерной структуре, так и в димерном ассоциате, отсутствует.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H записывали на спектрометре JEOL JNM-ECA 600 (Япония) в растворе $\text{DM-SO}-d_6$ (внутренний стандарт – ТМС) при 22–24°C в Центре коллективного пользования (научно-образовательном центре) Российского университета дружбы народов. ИК спектры регистрировали на приборе ФТ 801 в интервале частот 4000–400 см^{-1} в таблетках KBr. Электронные спектры поглощения водно-этанольных растворов соединения HL и их смесей с нитратом свинца(II) в различных соотношениях (спектрофотометрическое титрование) записаны на спектрофотометре Varian Cary 50 Scan в интервале длин волн 250–600 нм в кюветках ($l = 1$ см). Концентрация органического вещества составляла 10^{-4} моль/л. Состав и константу образования комплексного соединения в водно-этанольных растворах рассчитывали по методу насыщения [38, 39].

Синтез комплексных соединений HL с нитратом свинца(II) проводили в этанольном растворе при соотношении реагентов 1:5 соответственно. Раствор выдерживали 20 мин при 70°C, после чего добавляли воду (40% по объему), кипятили 30 мин и охлаждали до комнатной температуры. Ярко-оранжевые кристаллы выпадали из маточного раствора после частичного испарения растворителя в течение 2 сут. Выход 45%. Найдено, %: С 39.37; N 13.89; H 3.65; Pb 32.14. $\text{C}_{42}\text{H}_{41}\text{N}_{13}\text{O}_9\text{Pb}_2$. Вычислено, %: С 39.22; N 14.16; H 3.21; Pb 32.22 (M 1286.27)

РСА кристалла сокристаллизата двух комплексных соединений в форме призм размером $1.560 \times 1.085 \times 1.380$ мм выполнен на автоматическом дифрактометре KM4 фирмы KUMA DIFFRACTION, Польша, $\lambda(\text{MoK}_\alpha) = 0.71073$ Å, графитовый монохроматор, $\omega/2\theta$ сканирование при 150.00(10) К. Кристаллы триклинные, пр. гр. $P-1$, $a = 12.6894(4)$, $b = 14.2393(5)$, $c = 16.3339(6)$ Å, $\alpha = 99.577(3)$, $\beta = 107.764(3)$, $\gamma = 113.676(3)^\circ$, $V = 2428.75(14)$ Å³, $Z = 2$, $d_{\text{выч.}} = 1.756$ г/см³. Интенсивности 11427 отражения (из них 8280 независимые) измерены в интервале $2.7715^\circ < \theta << 29.4388^\circ$

($-17 \leq h \leq 17$; $-19 \leq k \leq 19$; $-22 \leq l \leq 22$). Структура расшифрована прямым методом [35]. Позиционные и температурные параметры не водородных атомов уточнены в анизотропном приближении полноматричным МНК [36]. Позиции атомов водорода выявлены из разностных синтезов Фурье и уточнены с наложением ограничений по модели *наездника*. Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELXTL [37]. Окончательное значение факторов расходимости $R_1 = 0.0947$ (для 8280 независимых отражений с $I \gg 2\sigma(I)$) и $wR_2 = 0.2497$ по всему массиву данных. GOOF = 1.358. Кристаллографические данные для структуры $\text{C}_{42}\text{H}_{41}\text{N}_{13}\text{O}_9\text{Pb}_2$ депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 1831198).

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ [проект № 075-03-2020-223 (FSSF-2020-0017)].

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Krisyuk V.V., Baidina I.A., Igumenov I.K.* // Main Group Met. Chem. 1998. Vol. 21. P. 199
2. *Pettinari C., Marchetti F., Pettinari R., Cingolani A., Rivarola E., Phillips C., Tanski J., Rossi M., Caruso F.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2004. P. 3484
3. *Harrowfield J.M., Maghaminia S., Soudi A.A.* // Inorg. Chem. 2004. Vol. 43. P. 1810. doi 10.1021/ic034835x
4. *Harrowfield J.M., Marandi F., Soudi A.A.* // Inorg. Chim. Acta 2005. Vol. 358. N 13. P. 4099. doi 10.1016/j.ica.2005.06.015
5. *Marandi F., Morsali A., Soudi A. A.* // Z. anorg. allg. Chem. 2007. Bd 633. H. 4. S. 661. doi 10.1002/zaac.200600384
6. *Shimoni-Livny L., Glusker J. P., Bock C. W.* // Inorg. Chem. 1998. Vol. 37. N 8. P. 1853. doi 10.1021/ic970909r
7. *Harrowfield J.M., Shahverdizadeh G.H., Soudi A.A.* // Supramol. Chem. 2003. Vol. 15. P. 367. doi 10.1080/1061027031000104897
8. *Harrowfield J.M., Miyamae H., Skelton B.W., Soudi A.A., White A.H.* // Aust. J. Chem. 1996. Vol. 49. P. 1029. doi 10.1071/CH9961051
9. *Hall A.K., Harrowfield J.M., Morsali A., Soudi A.A., Yanovsky A.* // Cryst. Eng. Commun. 2000. Vol. 2. P. 82. doi 10.1039/b001972k

10. *Nadim C.S., Zumbuehl S., Delavy F., Fritsch A., Kuehnen R.* // *Spectrochim. Acta (A)*. 2009. Vol. 73. P. 505. doi 10.1016/j.saa.2008.11.029
11. *Степанов Б.И.* Введение в химию и технологию органических красителей. М.: Химия, 1984. 592 с.
12. *Jones R., Ryan A.J., Sternhell S., Wright S.E.* // *Tetrahedron*. 1963. Vol. 19. P. 1497. doi 10.1016/S0040-4020(01)99223-3
13. *Elgemeie G.E.H., Maher H.H., Heba M.* // *Pigm. Resin Technol.* 2001. Vol. 30. P. 210.
14. *Koh J., Greaves A.J.* // *Dyes Pigments*. 2001. Vol. 50. P. 117. doi 10.1016/S0143-7208(01)00028-6
15. *Willey R.H.* The Chemistry of Heterocyclic Compounds. New York: John Willey & sons press. 1964. 539 p.
16. *Fati K., Fikret K.* // *Dyes Pigments*. 2008. Vol. 76. P. 147. doi 10.1016/j.dyepig.2006.07.029
17. *Emeleus L.C., Cupertino D.C., Harris S.G., Owens S., Parsons S., Swart R.M., Tasker P.A., White D.J.* // *J. Chem. Soc. Dalton Trans*. 2001. Vol. 8. P. 1239. doi 10.1039/B101780M
18. *Wang M., Funabiki K., Matsui M.* // *Dyes Pigments*. 2003. Vol. 57. P. 77. doi 10.1016/S0143-7208(03)00011-1
19. *Yen M.S., Wang I.J.* // *Dyes Pigments*. 2004. Vol. 62. N 2. P. 173. doi 10.1016/j.dyepig.2003.11.018
20. *Fikret K., Ertan N.* // *Dyes Pigments*. 2002. Vol. 55. N 2. P. 99. doi 10.1016/S0143-7208(02)00102-X
21. *Ertan N.* // *Dyes Pigments*. 1999. Vol. 44. N 1. P. 41. doi 10.1016/S0143-7208(99)00066-2
22. *Emandi A., Serban I., Bandula R.* // *Dyes Pigments*. 1999. Vol. 41. N 1–2. P. 63. doi 10.1016/S0143-7208(98)00064-3
23. *Shawali A.S., Abdallah M.A., Kandil M.A.* // *J. Adv. Res*. 2015. Vol. 6. N 5. P. 721. doi 10.1016/j.jare.2014.04.001
24. *Metwally M.A., Gouda M.A., Harmal N.A., Khalil A.M.* // *Int. J. Mod. Org. Chem*. 2012. Vol. 1. P. 96.
25. *Raman N., Selvan A., Manisankar P.* // *Spectrochim. Acta. (A)*. 2010. Vol. 76. N 2. P. 161. doi 10.1016/j.saa.2010.03.007
26. *Xiaoyi L., Wu Y., Gu D., Fuxi G.* // *Dyes Pigments*. 2010. Vol. 86. N 2. P. 182. doi 10.1016/j.dyepig.2010.01.002
27. *Ковальчукова О.В., Нгуен Ван, Полякова И.Н., Страшнова С.Б., Сергиенко В.С., Страшинов П.В.* // *ЖНХ*. 2015. Т. 60 № 1. С. 58; *Kovalchukova O.V., Nguyen Van, Polyakova I.N., Strashnova S.B., Sergienko V.S., Strashnov P.V.* // *Russ. J. Inorg. Chem*. 2015. Vol. 60. N 1. P. 55. doi 10.1134/S0036023614120122
28. *Kovalchukova O., Van N., Strashnova S., Kuznetsov D., Berikashvili T.* // *Acta Crystallogr. (E)*. 2015. Vol. 71. P. 124. doi 10.1107/S205698901402756X
29. *Kovalchukova O.V., Ryabov M.A., Dorovatovskii P.V., Zubavichus Ya.V., Utenyshev A.N., Kuznetsov D.N., Volyansky O.V., Voronkova V.K., Khrustalev V.N.* // *Polyhedron*. 2017. Vol. 121. N 10. P. 41. doi 10.1016/j.poly.2016.09.047
30. *Kovalchukova O.V., Dorovatovskii P.V., Zubavichus Ya.V., Bozhenko K.V., Utenyshev A.N., Alabada R., Volyansky O.V., Khrustalev V.N.* // *Inorg. Chim. Acta*. 2017. Vol. 466. N 1. P. 266. doi 10.1016/j.ica.2017.06.036
31. *Curtis N.F., Curtis Y.M.* // *Inorg. Chem*. 1965. Vol. 4. N 6. P. 804. doi 10.1021/ic50028a007
32. *Бугаенко Л.Т., Рябых С.М., Бугаенко А.Л.* // *Вестн. Московск. унив. Сер. 2. Химия*. 2008. Т. 49. С. 363
33. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery, J.A., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J.* *Gaussian 09. Revision D.01*. Gaussian Inc., Wallingford CT. 2013.
34. *AIMAll (Version 15.05.18)*. Todd A. Keith, TK Gristmill Software. Overland Park KS. USA. 2015 (aim.tkgristmill.com).
35. *Sheldrick G.M.* SHELX-86. Program for the Crystal Structure Determination. Cambridge, 1986.
36. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr. (A)*. 2008. Vol. 64. P. 112. doi 10.1107/S0108767307043930
37. *Sheldrick G.M.* SHELXTL. Version 6.14. Structure Determination Software Suite. Madison: Bruker AXS, 2000.
38. *Бек М., Надьнал И.* Исследование комплексообразования новейшими методами. М.: Мир, 1989. 549 с.
39. *Россотти Ф., Россотти Х.* Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах. М.: Мир, 1965. 564 с.

Synthesis, Molecular Structure and Spectral Characteristics of Complexes of Lead(II) with 1,5-Dimethyl-4-[2-(3-methyl-5-oxo-1-phenyl-1,5-dihydro-4*H*-pyrazol-4-ylidene)-hydrazinyl]-2-phenyl-1,2-dihydro-3*H*-pyrazol-3-one

T. N. A. Vu^a, A. N. Utenyshev^{b,c}, N. A. Polyanskaya^{a,*}, V. A. Nguyen^{d,e}, and O. V. Kovalchukova^{a,f}

^a Russian Peoples' Friendship University, Moscow, 117198 Russia

^b Institute of Problems of Chemical Physics, Chernogolovka, 142432 Russia

^c I.M. Sechenov First Moscow State Medical University, Moscow, 119146 Russia

^d Laboratory of Applied Physics, Graduate Institute of Materials Science, Dong Duc Thang University, Ho Chi Minh City, 729000 Vietnam

^e Faculty of Applied Sciences, Ton Duc Thang University, Ho Chi Minh City, 729000 Vietnam

^f A.N. Kosygin Russian State University, Moscow, 117997 Russia

*e-mail: polyanskaya-na@rudn.ru

Received June 6, 2020; revised June 6, 2020; accepted June 21, 2020

Pb(II) cations form complexes with 1,5-dimethyl-4-[2-(3-methyl-5-oxo-1-phenyl-1,5-dihydro-4*H*-pyrazol-4-ylidene)hydrazinyl]-2-phenyl-1,2-dihydro-3*H*-pyrazol-3-one (HL) in aqueous ethanol solution. In the crystalline state, a compound of the composition $C_{42}H_{41}N_{13}O_9Pb_2$ was isolated, its spectral characteristics were determined. By X-ray diffraction data, it is a co-crystallizate of the binuclear complex $Pb_2L_2(OH)_2 \cdot (H_2O)_2$ and the dimeric associate $PbLNO_3$. According to calculations by the Bader method, there is no interaction between lead cations both in the binuclear structure and in the dimeric associate.

Keywords: complex compounds, azopyrazolone derivatives, lead(II), quantum chemical modeling, X-ray diffraction analysis