

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЛАНТАНИДОВ С ГИДРОХЛОРИДОМ (2-ДИЭТИЛАМИНОЭТИЛ)-АМИДА 1-АЛЛИЛ-4-ГИДРОКСИ-2-ОКСО-1,2-ДИГИДРОХИНОЛИН-3-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

А.В.Егорова, Ю.В.Скрипинец*, В.П.Антонович, И.В.Украинец**,
Л.В.Сидоренко**, В.Б.Рыбаков***, В.В.Чернышев***

Физико-химический институт им. А.В.Богатского НАН Украины,
65080, г. Одесса, Люстдорфская дорога, 86. E-mail: antonovich@te.net.ua

* Одесский национальный университет им. И.И.Мечникова

** Национальный фармацевтический университет

*** Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

Ключевые слова: комплексообразование; люминесценция; лантаниды; 4-гидроксихинолон-2; рентгеноструктурный анализ

Осуществлен синтез гидрохлорида (2-диэтиламиноэтил)-амида 1-аллил-4-гидрокси-2-оксо-1,2-дигидрохинолин-3-карбоновой кислоты. Проведено рентгеноструктурное исследование синтезированного соединения. Изучены люминесцентные свойства комплекса этого лиганда с тербием (III) в растворе.

LANTHANIDE COMPLEXES OF HYDROCHLORIDE 1-ALLYL-4-HYDROXY-2-OXO-QUINOLINE-3-CARBOXYLIC ACID (2-DIETHYLAMINOETHYL)-AMIDE

A.V.Yegorova, Yu.V.Skripinets, V.P.Antonovich, I.V.Ukrainets, L.V.Sidorenko, V.B.Rybakov, V.V.Chernyshev

The synthesis of 1-allyl-4-hydroxy-2-oxo-quinoline-3-carboxylic acid (2-diethylaminoethyl)-amide hydrochloride is carried out. The X-ray diffraction research of the compound synthesized has been performed. The luminescence properties of the complex this ligand with terbium (III) have been studied in solution.

КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ ЛАНТАНІДІВ З ГІДРОХЛОРИДОМ (2-ДІЕТИЛАМИНОЕТИЛ)-АМІДУ 1-АЛІЛ-4-ГІДРОКСИ-2-ОКСО-1,2-ДИГІДРОХІНОЛІН-3-КАРБОНОВОЇ КИСЛОТИ

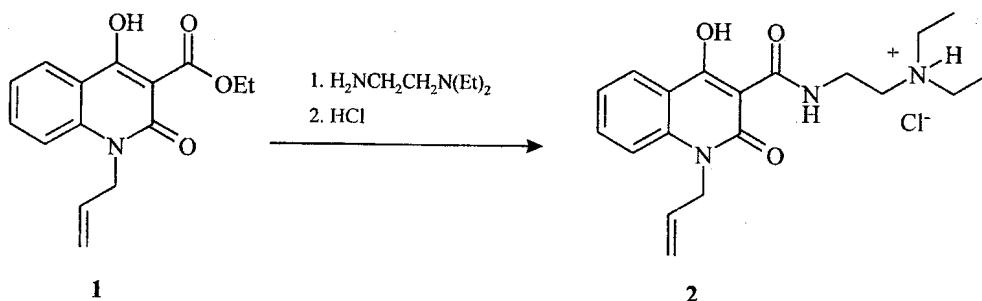
А.В.Єгорова, Ю.В.Скрипинець, В.П.Антонович, І.В.Українець, Л.В.Сидоренко, В.Б.Рибаков, В.В.Чернишов

Здійснено синтез гідрохлориду (2-діетиламіноетил)-аміду 1-аліл-4-гідрокси-2-оксо-1,2-дигідрохінолін-3-карбонової кислоти. Проведено рентгеноструктурне дослідження синтезованої сполуки. Вивчені люмінесцентні властивості комплексу цього ліганду з тербієм (III) у розчині.

Ионы лантанидов (Ln) в растворах простых солей обладают люминесцентными свойствами, обусловленными переходами электронов внутри 4f-либо 4f-5d оболочки. Широкое применение в анализе нашли f-f переходы, ответственные за узкополосные спектры люминесценции ионов лантанидов: Tb(III), Dy(III), Eu(III) и Sm(III) в видимой области спектра. Однако, вследствие небольших значений молярных коэффициентов поглощения (от 1 до 10) интенсивность 4f-люминесценции невелика. В связи с этим используют явление сенсибилизации люминесценции, наблюдаемое в комплексных соединениях Ln с органическими лигандами, которые, обладая высокими значениями молярных коэффициентов поглощения, эффек-

тивно поглощают энергию возбуждения. Если при этом энергия триплетного состояния лиганда равна или больше резонансного уровня иона Ln , то она может передаваться ему. Ион переходит в возбужденное состояние и затем высовчивает, выделяя квант света. Интенсивность люминесценции отдельных лантанидов при этом может значительно возрастать, иногда на несколько порядков величины.

Помимо теоретического интереса, исследование хелатных соединений Ln с органическими лигандами представляет и существенное практическое значение, поскольку сенсибилизированную 4f-люминесценцию в таких комплексах можно эффективно использовать не только для лю-



Схема

минесцентного определения самих лантанидов, но и в качественном и количественном анализе соответствующих лигандов, которыми могут быть различные биологически активные вещества, в том числе и лекарственные препараты (с целью изучения их фармакокинетики и терапевтического мониторинга) [1-2]. Хорошо зарекомендовал себя данный метод и в определении различных биообъектов, в частности, ДНК [3-4], в иммуноанализе [5] и других областях [6].

Продолжая наши исследования по поиску высокоэффективных лигандов в ряду производных 2-оксо-4-гидроксихинолина [7], данное сообщение посвящено изучению комплексообразования и спектрально-люминесцентных свойств комплексов ионов Ln(III) (Sm, Eu, Tb и Dy) с гидрохлоридом (2-диэтиламиноэтил)-амида 1-аллил-4-гидрокси-2-оксо-1,2-дигидрохинолин-3-карбоновой кислоты (2) (схема).

Как оказалось, полученный амидированием этилового эфира 1-аллил-4-гидрокси-2-оксо-1,2-дигидрохинолин-3-карбоновой кислоты (1) диэтиламиноэтиламином амид 2 образует комплексные соединения с ионами Tb(III), Dy(III), Eu(III) и Sm(III), в которых за счет внутримолекулярного переноса энергии возбуждения от молекулы лиганда на ион Ln(III) действительно наблюдается сенсибилизация люминесценции, приводящая к существенному повышению интенсивности 4f-люминесценции лантанидов.

Исследование оптических характеристик лиганда показало, что в УФ-области спектра есть две

полосы поглощения с максимумами при 238 нм ($\epsilon=6,91 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) и 290 нм ($\epsilon=2,58 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Благодаря этому возможна передача энергии возбуждения на ионы лантанидов. Триплетный уровень лиганда, рассчитанный из спектров фосфоресценции комплексов Ln(III) с амидом 2 при 77K, составляет 22150 см^{-1} , что значительно превышает энергию первых возбужденных уровней (Ет) ионов Tb(III), Dy(III), Eu(III) и Sm(III) (табл. 1). Относительные интенсивности люминесценции ($I_{\text{люм}}$) полос, отвечающих сверхчувствительным переходам (СЧП), представлены в табл. 1.

Установлено, что наиболее интенсивную люминесценцию проявляет ион тербия. Спектр люминесценции Tb(III) в комплексе с амидом 2 (рис. 1) состоит из трех полос, наиболее интенсивной из которых является полоса с максимумом при 546 нм (переход $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$). Спектр возбуждения комплекса представлен на рис. 2. Оптимизация условий получения люминесцентного сигнала проведена с использованием Tb (III).

Люминесценция комплекса Tb(III) с амидом 2 наблюдается в широком интервале кислотности (pH 3,5-12,5, рис. 3) с максимумом при pH 9,0-11,0, что достигается введением ацетатно-аммиачного буферного раствора (pH 10).

Для достижения максимальной интенсивности люминесценции ($I_{\text{люм}}$) необходим 10-кратный избыток реагента по отношению к иону лантанида. Методом ограниченного логарифмирования установлено соотношение компонентов в комплексе

Таблица 1

Параметры спектров люминесценции ионов лантанидов (Tb, Dy, Eu и Sm) в комплексах с амидом 2 ($C_{\text{Ln}}=1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$; $\text{Самид } 2=1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$)

Ион лантанида	Переходы	λ , нм	E_{T} , см $^{-1}$	$I_{\text{люм.}}, \%$ (полосы СЧП)
Tb(III)	$^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$	490 546 590	20500	100,00
Dy(III)	$^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$	480 570	21000	5,80
Eu(III)	$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	580 590 612	17300	6,80
Sm(III)	$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$ $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{1/2}$ $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$	562 595 640	17900	0,28

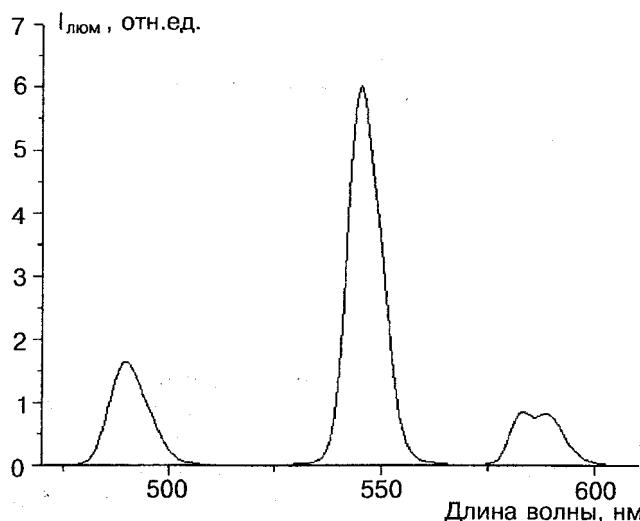


Рис. 1. Спектр люминесценции $\text{Tb}(\text{III})$ в комплексе с амидом 2 ($\text{С}_{\text{Tb}}^{3+}=1 \cdot 10^{-6}$ моль/л; Самид 2= $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $\lambda_{\text{возб.}}=340$ нм).

Tb :амид 2=1:3. При определении квантового выхода люминесценции ($Q=0,32$) использовали методику, описанную в работе [8], в качестве стандарта применяли сульфат хинина ($Q=0,546$ в 1 М H_2SO_4).

Наибольшая $I_{\text{люм}}$ тербия наблюдается в водном растворе комплекса, в то время как введение в систему 50% об. органических растворителей (этанола, метанола, пропанола-2, ацетона, ДМФА или ДМСО) приводит к ее заметному снижению.

Известно, что интенсивность люминесценции лантанидов, как правило, увеличивается в присутствии ПАВ или донорно-активных веществ, например, триоктилfosфиноксида (ТОФО). В связи с этим было рассмотрено влияние некоторых ПАВ и ТОФО на $I_{\text{люм}}$ Tb в комплексе с амидом 2. При этом установлено, что присутствие ПАВ или ТОФО незначительно гасит или не влияет на интенсивность люминесценции тербия в комп-

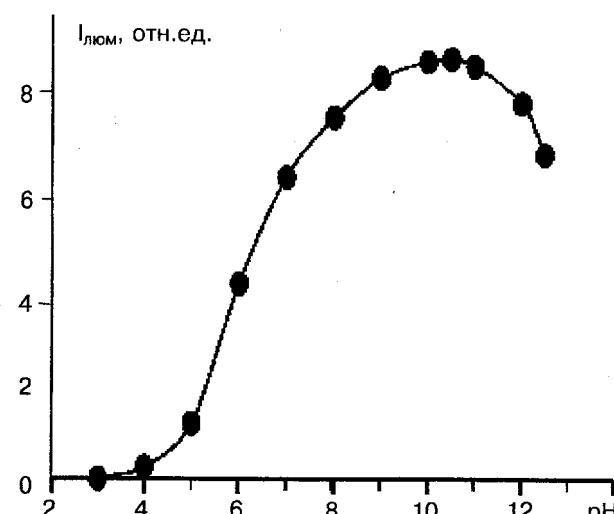


Рис. 3. Зависимость $I_{\text{люм}}$ комплекса $\text{Tb}(\text{амид 2})_3$ от pH раствора ($\text{С}_{\text{Tb}}^{3+}=1 \cdot 10^{-6}$ моль/л; Самид 2= $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $\lambda_{\text{возб.}}=340$ нм, $\lambda_{\text{эмис.}}=545$ нм).

лексе с амидом 2. Этот нетривиальный факт требует специального изучения структуры комплекса.

Проведено изучение штарковских компонент $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($j=0,1,2$) переходов в спектрах люминесценции комплекса $\text{Eu}(\text{III})$ с амидом 2 (рис. 4). Известно, что ионы $\text{Eu}(\text{III})$ имеют относительно простую картину расщепления $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ уровней в поле лигандов, что позволяет использовать данные люминесценции для описания строения и спектральных свойств полученных соединений. Как видно из рис. 4, интенсивность полосы, соответствующей магнитно-дипольному $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ переходу, на порядок ниже интенсивности полосы "сверхчувствительного" электродипольного перехода $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. На последний приходится основная доля энергии излучения, сравнимая с интенсивностью полосы, соответствующей $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ переходу. По характеру спектров люминесценции можно предположить высокую симметрию комплекса.

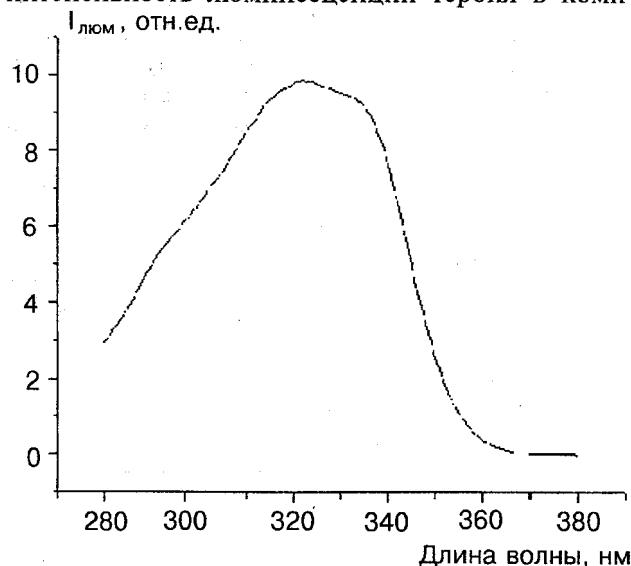


Рис. 2. Спектр возбуждения комплекса $\text{Tb}(\text{амид 2})_3$ ($\text{С}_{\text{Tb}}^{3+}=1 \cdot 10^{-6}$ моль/л; Самид 2= $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $\lambda_{\text{эмис.}}=545$ нм).

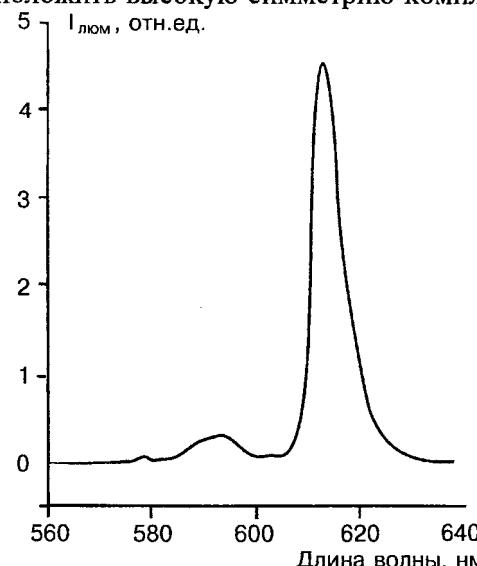


Рис. 4. Спектр люминесценции $\text{Eu}(\text{III})$ в комплексе с амидом 2 ($\text{С}_{\text{Eu}}^{3+}=1 \cdot 10^{-5}$ моль/л; Самид 2= $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $\lambda_{\text{возб.}}=340$ нм).

Таблиця 2

Длини связей | (Å) в структуре амида 2

Связь		Связь	
N ₍₁₎ -C ₍₂₎	1,3802(10)	C ₍₅₎ -C ₍₆₎	1,3987(10)
N ₍₁₎ -C ₍₁₀₎	1,4100(10)	C ₍₆₎ -C ₍₇₎	1,3538(11)
N ₍₁₎ -C ₍₁₁₎	1,4702(10)	C ₍₇₎ -C ₍₈₎	1,3903(10)
C ₍₂₎ -O ₍₂₁₎	1,2451(10)	C ₍₈₎ -C ₍₉₎	1,3808(11)
C ₍₂₎ -C ₍₃₎	1,4284(10)	C ₍₉₎ -C ₍₁₀₎	1,3929(11)
C ₍₃₎ -C ₍₄₎	1,3863(10)	C ₍₁₁₎ -C ₍₁₂₎	1,4824(11)
C ₍₃₎ -C ₍₃₁₎	1,4761(11)	C ₍₁₂₎ -C ₍₁₃₎	1,2953(8)
C ₍₃₁₎ -O ₍₃₃₎	1,2565(9)	C ₍₃₅₎ -N ₍₃₆₎	1,4639(11)
C ₍₃₁₎ -N ₍₃₂₎	1,3159(10)	N ₍₃₆₎ -C ₍₃₉₎	1,4590(11)
N ₍₃₂₎ -C ₍₃₄₎	1,4559(11)	N ₍₃₆₎ -C ₍₃₇₎	1,4717(10)
C ₍₃₄₎ -C ₍₃₅₎	1,4601(10)	N ₍₃₆₎ -H ₍₃₆₎	0,962(3)
C ₍₄₎ -O ₍₄₁₎	1,3236(9)	C ₍₃₇₎ -C ₍₃₈₎	1,2704(9)
C ₍₄₎ -C ₍₅₎	1,4271(11)	C ₍₃₉₎ -C ₍₄₀₎	1,3343(10)
C ₍₅₎ -C ₍₁₀₎	1,4050(9)	N ₍₃₂₎ -H ₍₃₂₎	0,824(3)
O ₍₄₁₎ -H ₍₄₁₎	0,856(3)		

Таким образом, водорастворимость комплекса тербия с гидрохлоридом (2-диэтиламиноэтил)-амида 1-аллил-4-гидрокси-2-оксо-1,2-дигидрохинолин-3-карбоновой кислоты, его устойчивость и высокий квантовый выход люминесценции открывают перспективу использования данной аналитической формы для чувствительного определения тербия в его соединениях, а также в качестве зонда в биологическом анализе.

Экспериментальная часть

Спектр ЯМР ¹H амида 2 записан на приборе Varian Mercury-VX-200 в растворе ДМСО-D₆, рабочая частота 199,97 МГц, внутренний стандарт — ТМС. В работе использовали исходные растворы ($1 \cdot 10^{-2}$ моль/л) хлоридов тербия, диспрозия, европия и самария, которые готовили растворением соответствующих оксидов высокой частоты. Раствор амида 2 ($1 \cdot 10^{-2}$ моль/л) готовили растворением точной навески препарата в дистиллированной воде. Значения pH растворов устанавливали с помощью ацетатно-аммиачных буферов и измеряли стеклянным электродом на pH-метре OP-211/1 (Radelkis). В работе использованы также водные растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ) и этанольный раствор триоктилfosфиноксида ($1,19510^{-2}$ моль/л). Люминесценцию возбуждали излучением ртутно-кварцевой лампы СВД-120А со светофильтром УФС-2, спектры люминесценции регистрировали в области 400-640 нм с помощью спектрографа ИСП-51 с фотоэлектрической приставкой ФЭП-1. Спектры возбуждения и люминесценции регистрировали также на спектрофлуориметре Aminco-Bowman Series 2 (Rochester/NY, USA). Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Lambda-9 (Perkin El-

Таблица 3

Валентные углы ω (град.) в структуре амида 2

Валентные углы	ω	Валентные углы	ω
C ₍₂₎ -N ₍₁₎ -C ₍₁₀₎	122,91(4)	C ₍₆₎ -C ₍₅₎ -C ₍₄₎	122,22(4)
C ₍₂₎ -N ₍₁₎ -C ₍₁₁₎	116,97(4)	C ₍₇₎ -C ₍₆₎ -C ₍₅₎	121,50(4)
C ₍₁₀₎ -N ₍₁₎ -C ₍₁₁₎	120,11(6)	C ₍₆₎ -C ₍₇₎ -C ₍₈₎	119,58(4)
O ₍₂₁₎ -C ₍₂₎ -N ₍₁₎	118,19(4)	C ₍₉₎ -C ₍₈₎ -C ₍₇₎	120,79(6)
O ₍₂₁₎ -C ₍₂₎ -C ₍₃₎	123,34(6)	C ₍₈₎ -C ₍₉₎ -C ₍₁₀₎	119,76(4)
N ₍₁₎ -C ₍₂₎ -C ₍₃₎	118,46(4)	N ₍₁₎ -C ₍₁₀₎ -C ₍₉₎	121,84(4)
C ₍₄₎ -C ₍₃₎ -C ₍₃₁₎	118,51(4)	N ₍₁₎ -C ₍₁₀₎ -C ₍₅₎	118,63(6)
C ₍₄₎ -C ₍₃₎ -C ₍₂₎	119,65(6)	C ₍₉₎ -C ₍₁₀₎ -C ₍₅₎	119,53(4)
C ₍₃₁₎ -C ₍₃₎ -C ₍₂₎	121,83(4)	C ₍₁₂₎ -C ₍₁₁₎ -N ₍₁₎	113,49(4)
O ₍₃₃₎ -C ₍₃₁₎ -N ₍₃₂₎	121,00(6)	C ₍₁₃₎ -C ₍₁₂₎ -C ₍₁₁₎	127,60(4)
O ₍₃₃₎ -C ₍₃₁₎ -C ₍₃₎	119,11(4)	N ₍₃₆₎ -C ₍₃₅₎ -C ₍₃₄₎	115,58(6)
N ₍₃₂₎ -C ₍₃₁₎ -C ₍₃₎	119,87(4)	C ₍₃₅₎ -N ₍₃₆₎ -C ₍₃₉₎	111,93(5)
C ₍₃₁₎ -N ₍₃₂₎ -C ₍₃₄₎	121,83(4)	C ₍₃₅₎ -N ₍₃₆₎ -C ₍₃₇₎	109,88(5)
C ₍₃₅₎ -C ₍₃₄₎ -N ₍₃₂₎	111,96(6)	C ₍₃₉₎ -N ₍₃₆₎ -C ₍₃₇₎	107,47(7)
O ₍₄₁₎ -C ₍₄₎ -C ₍₃₎	122,16(6)	C ₍₃₅₎ -N ₍₃₆₎ -H ₍₃₆₎	114,09(15)
O ₍₄₁₎ -C ₍₄₎ -C ₍₅₎	116,56(4)	C ₍₃₉₎ -N ₍₃₆₎ -H ₍₃₆₎	110,60(16)
C ₍₃₎ -C ₍₄₎ -C ₍₅₎	121,28(4)	C ₍₃₇₎ -N ₍₃₆₎ -H ₍₃₆₎	102,26(13)
C ₍₁₀₎ -C ₍₅₎ -C ₍₆₎	118,80(6)	C ₍₃₈₎ -C ₍₃₇₎ -N ₍₃₆₎	129,87(5)
C ₍₁₀₎ -C ₍₅₎ -C ₍₄₎	118,98(4)	C ₍₄₀₎ -C ₍₃₉₎ -N ₍₃₆₎	126,79(6)
C ₍₃₁₎ -N ₍₃₂₎ -H ₍₃₂₎	114,99(18)	C ₍₃₄₎ -N ₍₃₂₎ -H ₍₃₂₎	123,18(18)
C ₍₄₎ -O ₍₄₁₎ -H ₍₄₁₎	106,90(19)		

тер), использовали 10 мм кварцевую кювету. Триплетные уровни лиганда измеряли при 77К.

Гидрохлорид (2-диэтиламиноэтил)-амида 1-аллил-4-гидрокси-2-оксо-1,2-дигидрохинолин-3-карбоновой кислоты (2). К раствору 2,73 г (0,01 Моль) этилового эфира 1-аллил-4-гидрокси-2-оксо-1,2-дигидрохинолин-3-карбоновой кислоты (1) в 30 мл этанола прибавляют 1,56 мл (0,011 Моль) диэтиламиноэтиламина и кипятят с обратным холодильником в течение 4 ч. Охлаждают, прибавляют насыщенный газообразным HCl этанол до pH реакционной смеси 3 и оставляют на несколько часов при температуре -5-0°C. Выделившийся осадок амида 2 отфильтровывают, промывают охлажденным спиртом, сушат. Выход — 3,49 г (92%). Т.пл. — 215-217°C (этанол). Спектр ПМР: 16,72 (1H, с, OH); 10,80 (1H, с, NH⁺); 10,47 (1H, т, CONH); 8,08 (1H, д, H-5); 7,78 (1H, т, H-7); 7,62 (1H, д, H-8); 7,35 (1H, т, H-6); 5,88 (1H, м, CH); 5,07 (2H, д, NCH₂); 4,78 (2H, д, =CH₂); 3,77 (2H, к, NHCH₂); 3,12 (6H, м, CH₂N(CH₂)₂); 1,14 м.д. (6H, т, CH₃ x 2).

Рентгеноструктурное исследование амида 2 проведено на автоматическом дифрактометре CAD4 [9] на излучении MoK α (графитовый монохроматор, ω -сканирование). Параметры элементарной ячейки определяли и уточняли по 25 рефлексам в интервале углов $14^\circ < \theta < 15^\circ$. Кристаллы изученного соединения относятся к триклинной сингонии

Таблиця 4

Межмолекулярные контакты в структуре исследованного амида 2*

D-H	d (D-H)	d (H...A)	d (D...A)	ω (DHA)	A (Симметрическая операция)
C(11)-H(11A)	0,97	2,644	2,264(2)	102,19	O(21) (x, y, z)
C(13)-H(13A)	0,93	2,877	2,561(2)	100,28	N(1) (x, y, z)
N(32)-H(32)	0,824(3)	2,652(2)	1,962(3)	140,7(3)	O(21) (x, y, z)
C(34)-H(34A)	0,97	2,736	2,467(1)	95,47	O(33) (x, y, z)
C(35)-H(35A)	0,97	3,301	2,835(2)	110,44	O(33) (x, y, z)
N(36)-H(36)	0,962(2)	3,100(2)	2,143(3)	173,2(2)	Cl(1) (x, y, z)
C(38)-H(38C)	0,96	3,762	2,946(2)	143,57	Cl(1) (x, y, z)
O(41)-H(41)	0,856(3)	2,457(2)	1,675(3)	150,7(3)	O(33) (x, y, z)
C(6)-H(6)	0,93	2,765	2,461(2)	99,12	O(41) (x, y, z)
C(11)-H(11A)	0,97	3,256	2,560(2)	128,70	O(21) (-x, 1-y, 1-z)
C(11)-H(11B)	0,97	3,711	2,888(2)	143,28	Cl(1) (x-1, y+1, z)
C(9)-H(9)	0,93	3,883	2,971(2)	167,08	Cl(1) (x-1, y+1, z)
C(13)-H(13A)	0,93	3,361	2,563(2)	144,14	O(41) (-x, 1-y, 2-z)
C(34)-H(34B)	0,97	3,765	2,996(2)	137,11	Cl(1) (1-x, -y)
C(38)-H(38B)	0,96	3,414	2,773(2)	124,94	O(21) (-x, -y, 1-z)

* D - атом-донор; A - атом-акцептор; H - атом водорода; d - расстояние в Å, ω = угол в град.

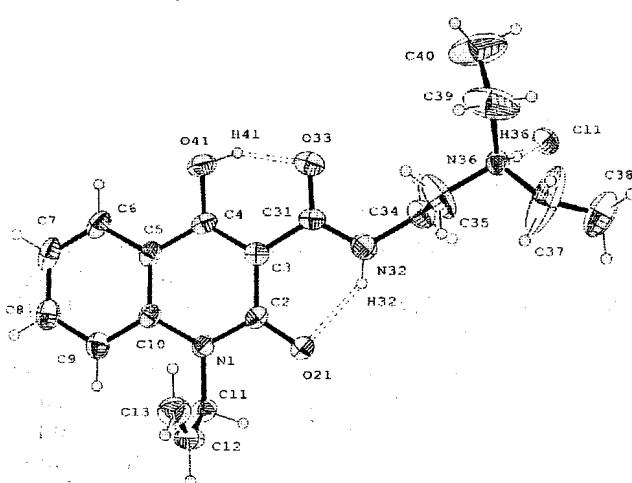


Рис. 5. Расположение атомов в молекуле амида 2 и их нумерация. Эллипсоиды тепловых колебаний представлены с вероятностью 30%.

(пространственная группа P-1) с параметрами элементарной ячейки: $a=7,138(5)$, $b=12,003(10)$, $c=12,047(10)$ Å, $\alpha=107,75(2)$, $\beta=103,59(2)$, $\gamma=85,61(2)$ °, $V=955,5(13)$ Å³, $Z=2$, $d_{\text{выч.}}=1,320$ г/см³, $\mu=0,224$ мм⁻¹. Первичная обработка дифракционных данных проводилась с использованием программного комплекса WinGX [10]. Структура решена прямыми методами и уточнена в анизотропном приближении для тепловых параметров неводородных атомов. Позиции атомов водорода в этильных группах и в хинолоновом фрагменте молекулы рассчитаны из геометрических соображений и уточнены в рамках модели "атома-наездника". В качестве изотропной тепловой поправки $U_{\text{изо}}(H)$ использовалась индивидуальная тепловая

поправка соответствующего атома углерода $U_{\text{ЭКВ}}(C)$. Расчет проводился по формуле: $U_{\text{изо}}(H)=1,5(1,2) \cdot U_{\text{ЭКВ}}(C)$. Атомы водорода гидроксильной и амидной групп локализованы объективно из разностного синтеза электронной плотности и уточнены в изотропном приближении индивидуально. Решение и уточнение кристаллической структуры проводилось по программному комплексу SHELX97 [11] до $R_1=0,0451$ ($wR_2=0,0704$) по 4153 независимым рефлексам с $I>2\sigma(I)$ и лежащим в интервале углов $1,62^\circ < \theta < 25,97^\circ$ ($R_{\text{int}}=0,0677$) при 249 уточняемых параметрах. Остаточная электронная плотность составила $D_{\text{рмакс}} / D_{\text{рмин}}=0,304/-0,164$ е · Å⁻³. Полная кристаллографическая информация депонирована в Кембриджском Банке Структурных Данных (депонент №CCDC 240145). Межатомные расстояния и валентные углы представлены в табл. 2-3. Пространственное расположение атомов в молекуле и их нумерация представлены на рис. 5, выполненном с привлечением программного комплекса ORTEP-3 [12]. Межатомные контакты с участием атомов C, N, O, Cl и H [13] систематизированы в табл. 4.

В структуре амида 2 10-членный хинолоновый цикл N(1)...C(10) плоский с точностью до 0,0348(2) Å. Аллильный фрагмент C(11)...C(13) образует с ним двугранный угол 86,92(5)°. Атомы O(21), O(41) и C(31) лежат в плоскости гетеробицикла (максимальное отклонение составляет 0,0749(3) Å для атома O(41)). Сильная анизотропия тепловых колебаний атомов C(35), C(37) — C(40) (рис. 5) приводит к заниженным значениям межатомных расстояний связей C(34)-C(35), C(37)-C(38) и C(39)-C(40) 1,460(1), 1,2704(9) и 1,334(1) Å (табл. 2). С учетом

коррекции по Бьюзингу и Леви [14] некоррелированного колебания истинное значение длин этих связей составляет 1,595, 1,584 и 1,606 Å°, соответственно. В молекуле отмечены две внутримолекулярные Н-связи O(41)-H(41)...O(33) и N(32)-H(32)...O(21), параметры которых представлены в табл. 4. Кроме того, поскольку соединение 2 является хлористо-водородной солью, то представляет несомненный интерес место присоединения протона. Эксперимент однозначно показал, что протон расположен у атома N(36). Свидетельством этого является, во-первых, объективная локализация атома H у N(36), во-вторых, тетраэдрическое окружение атома N(36) (табл. 3) и, в третьих, самое короткое расстояние аниона Cl⁻ до атома N(36) органического катиона (табл. 4).

Література

1. Бельюкова С.В., Егорова А.В., Теслюк О.И. // Укр. хим. журн. — 2000. — Т. 66, №10. — С. 115-121.
2. Rieytord A., Prognon A., Brion F., Mahuzier G. // Analyst. — 1997. — Vol. 122. — P. 59-66.
3. Wu Xia, Yang Jinghe, Huang Fang et al. // Anal. Lett. — 1999. — Vol. 32, №12. — P. 2417-2425.
4. Liu R., Yang J., Wu X. // J. Luminescence. — 2002. — Vol. 96. — P. 201-209.
5. Evangelista R.A., Pollak A., Templeton E.F.G. // Anal. Biochem. — 1991. — Vol. 197. — P. 213-224.
6. Xin Hao, Li Fu You, Shi Mei et al. // J. Amer. Chem. Soc. — 2003. — Vol. 125, №24. — P. 7166-7167.
7. Егорова А.В., Українець І.В., Безуглий П.О. та ін. // Вісник фармації. — 2003. — №2 (34). — С. 24-27.
8. Ming Xiao, Selvin P.R. // J. Amer. Chem. Soc. — 2001. — Vol. 123, №29. — P. 7067-7173.
9. Enraf-Nonius. CAD4 Software. — Version 5.0, Enraf-Nonius. Delft. — The Netherlands. — 1989.
10. Farrugia L.J. // J. Appl. Cryst. — 1999. — Vol. 32. — P. 837-838.
11. Sheldrick G.M. SHELX97. Program for the Solution and the Refinement of Crystal Structures. — University of Gottingen, Germany, 1997.
12. Farrugia L.J. // J. Appl. Cryst. — 1997. — Vol. 30. — P. 565.
13. Nardelli M. // J. Appl. Cryst. — 1995. — Vol. 28. — P. 659.
14. Busing W.R., Levy H.A. // Acta Cryst. — 1964. — Vol. 17. — P. 142.
15. Allen F.H. // Acta Cryst., Sec. B. — 2002. — Vol. 58. — P. 380-388.

Надійшла до редакції 18.06.2004 р.

Выводы

1. Осуществлен синтез и методом рентгеноструктурного анализа изучено пространственное строение гидрохлорида (2-диэтиламиноэтил)-амида 1-аллил-4-гидрокси-2-оксо-1,2-дигидрохинолин-3-карбоновой кислоты.
2. Установлено, что синтезированный продукт образует водорастворимые комплексные соединения с ионами Tb(III), Dy(III), Eu(III) и Sm(III), в которых наблюдается сенсибилизация люминесценции.
3. Определены оптимальные условия сенсибилизированной люминесценции Tb(III), на основании чего высказаны предложения по использованию полученных результатов в аналитической практике.