

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ОСТРОВНОГО
ЧЕТЫРЕХЪЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСА ДИОКСОМОЛИБДЕНА (VI)
[MoO₂(L¹)₄] (H₂L¹ = ИЗОНИКОТИНОИЛГИДРАЗОН АЦЕТИЛАЦЕТОНА)
С БОЛЬШИМИ ВНУТРИ- И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫМИ КАНАЛАМИ

© 2023 г. В. С. Сергиенко^{1,*}, В. Л. Абраменко², А. В. Чураков¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

²Луганский государственный университет им. Владимира Даля, Луганск, Россия

* E-mail: sergienko@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 28.06.2022 г.

После доработки 06.09.2022 г.

Принята к публикации 08.09.2022 г.

Проведены синтез и исследование строения методом рентгеноструктурного анализа сольватокомплекса [MoO₂(L¹)₄]·диметилформамид (I). Основа структуры – лежащая на кристаллографической оси 2 четырехъядерная комплексная молекула [MoO₂(L¹)₄] (Ia). Каждый из двух независимых атомов молибдена имеет искаженную октаэдрическую координацию с двумя лигандами *цис*-O(оксо), двумя атомами N(L¹) двух молекул Ia в *транс*-позициях к O(оксо) и двумя атомами O(L¹) одной комплексной молекулы в *цис*-положениях к O(оксо) и в *транс*-позициях друг к другу. Каждый лиганд (L¹)²⁻ координирует два атома Mo тетрадентатным тридентатно-хелатным (2O, N) мостижевым (N) способом. Средние длины связей в Ia: Mo–O(оксо) 1.701, Mo–N(L¹) 2.460 (м) и 2.214 (x), Mo–O(L¹) 1.980 Å, валентный угол O(оксо)–MoO–(оксо) 105.6°. Упорядоченная молекула диметилформамида помещается в узком канале структуры. Сильно неупорядоченные (не локализованные) молекулы растворителей (метанол/диметилформамид/вода) заполняют широкие каналы структуры I.

DOI: 10.31857/S0023476123020157, EDN: BSNZIJ

ВВЕДЕНИЕ

Ацилгидразоны альдегидов и кетонов представляют интерес в координационной химии как амбидентные лигандные системы, существующие в растворах органических растворителей и в кристаллическом состоянии в виде прототропных таутомеров [1–3], что позволяет получать на их основе с кислотами Льюиса комплексы различного типа и строения [4–12].

Ранее были получены моноядерные комплексы диоксомолибдена (VI) с рядом ацилгидразонов β-дикарбонильных соединений общего состава [MoO₂(L)]*Solv*. Их строение определено методами рентгеноструктурного анализа (PCA) и ИК-спектроскопии [13, 14]. Показано, что образование комплексов сопровождается депротонированием лигандов с замыканием пяти- и шестицепленных металлоциклов. Молекулы комплексов в кристаллах объединены межмолекулярными водородными связями и образуют зигзагообразные цепочки.

Продолжая синтез и исследование строения комплексных соединений диоксомолибдена (VI)

с ацилгидразонами β-дикарбонильных соединений (H₂Lⁿ), получили в среде метанол–диметилформамид (ДМФА) (5:1) сольватированный комплекс, имеющий по данным PCA состав [MoO₂(L¹)₄] ДМФА (I) (H₂L = изоникотиноилгидразон ацетилацетона) (схема 1). Не локализованные в процессе PCA сильно неупорядоченные молекулы растворителей (*Solv*) (ДМФА, метанола и, возможно, воды), вероятно, входят в структуру в неучтенном количестве. Выдерживание комплекса при 150°C в вакууме в течение 2 ч приводит к его полной десольватации.

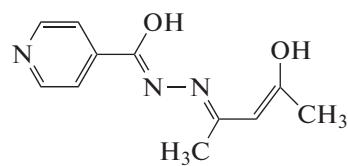


Схема 1. Строение изоникотиноилгидразона ацетилацетона.

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры кристалла I

Брутто-формула	C ₅₀ H ₅₈ Mo ₄ N ₁₄ O ₁₈
<i>M</i>	1526.86
<i>T</i> , К	150
Размер кристалла, мм	0.20 × 0.20 × 0.10
Сингония, пр. гр., <i>Z</i>	Моноклинная, <i>C</i> 2/c, 4
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	38.710(2), 8.3739(3), 25.638(1)
β, град	125.169(1)
<i>V</i> , Å ³	6793.6(5)
ρ _{выч} , г/см ³	1.493
μ, мм ⁻¹	0.793
Дифрактометр	Bruker D8 Venture
Тип излучения; λ, Å	MoK _α ; 0.7107
Тип сканирования	ω
<i>F</i> (000)	3072
θ _{min} –θ _{max} , град	2.15–29.99
Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	−54 ≤ <i>h</i> ≤ 54, −11 ≤ <i>k</i> ≤ 11, −36 ≤ <i>l</i> ≤ 36
Общее число отражений/ <i>R</i> _{int} /число независимых отражений (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	36092/0.0294/9886
Количество переменных	394
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₁	0.0431/0.0957
<i>S</i>	1.154
Δρ _{min} /Δρ _{max} , э/Å ³	−0.814/1.096

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез H₂L¹ осуществляли конденсацией ацетилацетона и гидразида изоникотиновой кислоты в спирте [13].

Соединение I синтезировали методом лигандного обмена между ацетилацетонатом молибденила и H₂L¹ в спиртовой среде. К кипящему раствору 0.326 г (0.001 моль) MoO₂(Acac)₂ в 10 мл MeOH добавляли при перемешивании горячий раствор 0.219 г (0.001 моль) H₂L¹ в том же растворителе и 2 мл диметилформамида. Смесь кипятили с частичным упариванием в течение 10 мин и оставляли при комнатной температуре для кристаллизации. Из образовавшегося темно-красного раствора выпадали хорошо сформированные кристаллы I, которые отделяли на фильтре и сушили в токе аргона. При нагревании в вакууме при 150°C комплекс I десольватируется (с образованием несольвированной комплексной молекулы Ia) и плавится с разложением выше 300°C. Найдено: Mo 25.23, N 11.09, C 34.55, H 2.97 мас. %.

Для десольвированного I C₄₄H₄₄Mo₄N₁₂O₁₆ вычислено: Mo 25.13, N 11.01, C 34.61, H 2.90 мас. %.

Элементный анализ проводили с помощью C, H, N-анализатора Carlo-Erba 1106. Содержание молибдена в комплексе определяли прокаливанием навески до массовой формы MoO₃ [13].

PCA соединения I выполнен на монокристальном автоматическом дифрактометре Bruker D8 Venture при температуре 150 K (MoK_α-излучение, графитовый монохроматор). Поправка на поглощение введена на основании измерений интенсивностей эквивалентных отражений [15]. Структура расшифрована прямым методом. Все атомы, кроме атомов водорода, уточнены полноматричным анизотропным МНК по F² (SHELXTL [16]), в том числе одна упорядоченная молекула диметилформамида в узком канале (рис. 3). Все атомы водорода помещены в рассчитанные позиции и уточнены с использованием схемы “наездника”. В структуре имеются также широкие внутримолекулярные каналы, заполненные сильно неупорядоченными молекулами растворителей (ДМФА/метанол/вода), которые были удалены из окончательной модели уточнения с помощью процедуры SQUEEZE [17]. Установлено, что в ячейке кристалла (*V* = 1149.2 Å³) имеется свободное пространство (16.9% объема кристалла), разбитое на четыре области по 287 Å³ вокруг осей 2. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения приведены в табл. 1. Структурные характеристики I депонированы в Кембриджский банк структурных данных (CCDC № 2181231).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным PCA основа структуры I – расположенная на кристаллографической поворотной двойной оси четырехъядерная комплексная молекула [MoO₂(L¹)]₄ (Ia) (рис. 1). Независимая часть комплексной молекулы – [MoO₂(L¹)]₂ – показана на рис. 2. Каждый из двух независимых атомов молибдена имеет искаженную октаэдрическую координацию с двумя лигандами *цис*-O(оксо), двумя атомами N(L¹) двух молекул Ia в *транс*-позициях к O(оксо) и двумя атомами O(L¹) одной комплексной молекулы в *цис*-положениях к O(оксо) и в *транс*-позициях друг к другу. Каждый лиганд (L¹)²⁻ координирует два атома Mo тетradентатным тридентатно-хелатным {O(енол)₂, N(азометин)} мостиковым [N(изоникотинил)] способом. При координации лиганда L¹ с каждым из двух атомов молибдена замыкаются два сочлененных связью M–N металлоцикла: шестичленный MoOC₃N и пятичленный MoN₂CO. Средние длины связей в Ia: Mo–O(оксо) 1.701, Mo–N(L¹) 2.338, Mo–O(L¹) 1.980 Å, валентный

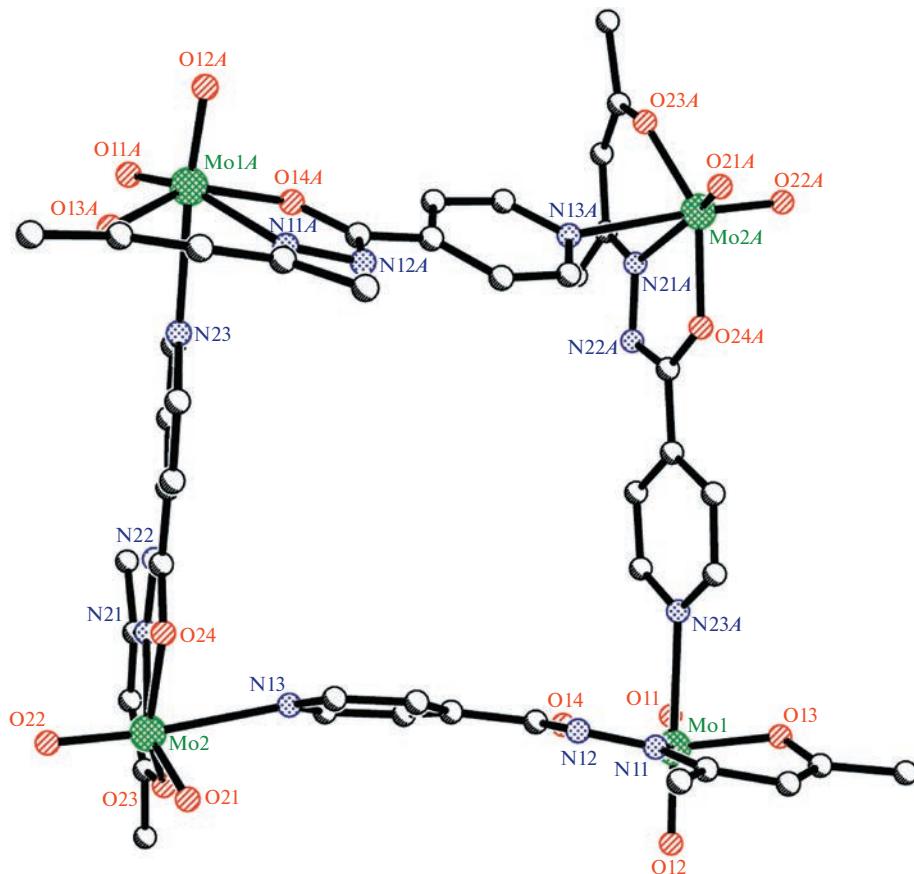


Рис. 1. Строение четырехъядерной молекулы комплекса $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_4$ (Ia). Атомы водорода не показаны.

угол $\text{O(оксо)}-\text{Mo}-\text{O(оксо)}$ 105.6° . Сильно неупорядоченные (не локализованные в ходе PCA) молекулы растворителей (метанол/ДМФА/вода) заполняют широкие каналы в структуре I. Локализованная упорядоченная молекула ДМФА занимает узкий канал (рис. 3). Отметим неравноценность длин двух пар связей Mo–N(L^1): мостиковые (m) Mo(1)–N(23A) 2.450(2) и Mo(2)–N(13) 2.469(2) Å в среднем на 0.246 Å длиннее хелатных (x) Mo(1)–N(11) 2.209(2) и Mo(2)–N(21) 2.219(2) Å. Более длинные связи Mo–N находятся в транс-положениях по отношению к более коротким связям Mo=O(оксо) 1.690(2) и 1.696(2) Å, а более короткие Mo–N – в транс-позициях по отношению к более длинным Mo=O(оксо) 1.708(2) и 1.709(2) Å. Также различаются длиной, хотя и в существенно меньшей степени, чем две пары связей Mo–N(m), Mo–N(x), две связи Mo–O(L^1) в обоих полиэдрах MoO_4N_2 в зависимости от заместителей при атомах O(енол): Mo–O(a)(C(Me)) (Mo(1)–O(13) 1.950(2) и Mo(2)–O(23) 1.941(2) Å) в среднем на 0.068 Å короче, чем Mo–O(b)(C(Py)) (Mo(1)–O(14) 2.013(2) и Mo(2)–O(24) 2.015(2) Å).

Аналогичным с молекулой Ia способом построены тетраядерные комплексные молекулы в структу-

ре $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_4 \cdot 0.5\text{MeCN}$ (II) [18], $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_4 \cdot 5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (III) [19], $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_4$ (IV) [20] (комpleksы II, III – в центрах инверсии, IV – на четвертной оси); H_2L^2 = 2-оксидометоксибензальдегидизоникотингидразон, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3$. Лиганд (L^2)²⁻ в молекулах $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_4$ структур II–IV выполняет такую же, как в комплексе Ia, тетрадентатную тридентатно-хелатную (2O, N) мостиково-функцию. В структурах II–IV, так же как и в Ia, неравноценны две пары связей Mo–N: мостиковые существенно длиннее хелатных. Две связи Mo–O(L^1) в каждом из двух полиэдров MoO_4N_2 тоже различаются длиной, хотя и в значительно меньшей степени. Геометрические параметры комплексов I–IV приведены в табл. 2. Интервал средних расстояний в структуре I–IV: Mo=O(оксо) 1.686–1.703, Mo–N(L^n) 2.431–2.528 (m) и 2.214–2.238 (x), Mo–O(L^n) 1.909–1.945 (O(a)) и 2.005–2.014 Å (O(b)).

Известна также кристаллическая структура семи соединений (V–XI), содержащих четырехъядерные комплексные анионы $[\text{MoO}_2(\text{L}^n)]_4^-$ ($n = 3, 4$) иного строения, чем комплексы $[\text{MoO}_2(\text{L}^n)]_4$ ($n = 1, 2$) (I–IV). В двух соединениях

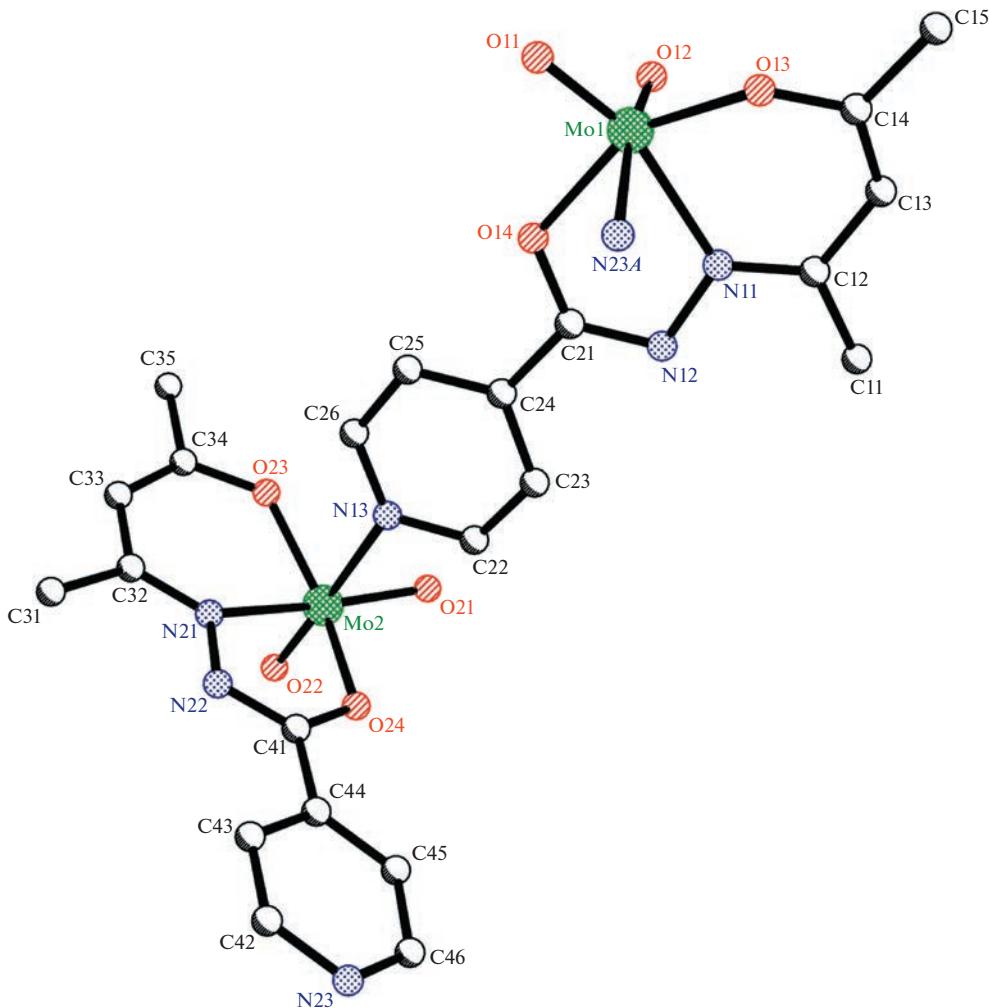


Рис. 2. Независимая часть комплексной молекулы $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_2$ (Ia). Атомы водорода не показаны.

$(\text{XPPPh}_4)^+[\text{MoO}_2(\text{L}^3)]_4 \cdot 7-\text{mH}_2\text{O} \cdot \text{mC}_3\text{OH}$ ($\text{X}=\text{P}$, $\text{m}=4$ (V) и $\text{X}=\text{As}$, $\text{m}=3$ (VI) [21]), как и в пяти соединениях $\text{Kat}_4^+[\text{MoO}_2(\text{L}^4)]_4 \cdot \text{mCH}_3\text{O} \cdot \text{nH}_2\text{O}$ [22],

лиганды L^n ($n=3, 4$) выполняют тетрадентатную (4O) бис(хелатно)-мостиковую (2O, 2O) функцию, замыкая по два пятичленных металлоцикла MoOC_2O . Цис-диоксолиганды дополняют иска-

Таблица 2. Средние геометрические параметры (\AA) в тетраядерных комплексах соединений $[\text{MoO}_2(\text{L}^n)]_4 \text{Solv}$ ($n=1, 2$; Solv = ДМФА, CH_3OH , MeCN , CH_2Cl_2)

Соединение	Mo=O(оксо)	Mo—O(L^n) _{цик}	Mo—N(L^n) _{транс}	Литература
$[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_4 \cdot \text{xDMFA} \cdot \text{yH}_2\text{O}$ (I)	1.701	1.945 (фенол) 2.014 (енол)	2.460 (м) 2.214 (х)	Настоящая работа
$[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_4 \cdot 0.5\text{MeCN}$ (II)	1.696	1.932 (фенол) 2.007 (енол)	2.528 (м) 2.237 (х)	[18]
$[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_4 \cdot 5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (III)	1.703	1.990 (фенол) 2.009 (енол)	2.439 (м) 2.237 (х)	[19]
$[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_4$ (IV)	1.686	1.909 (фенол) 2.005 (енол)	2.431 (м) 2.238 (х)	[20]

Примечание. H_2L^1 = изоникотиноилгидразон ацетилацетон, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$; H_2L^2 = оксиметокси бензальдегидизоникотиноилгидразон, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$; м — мостиковый; х — хелатный.

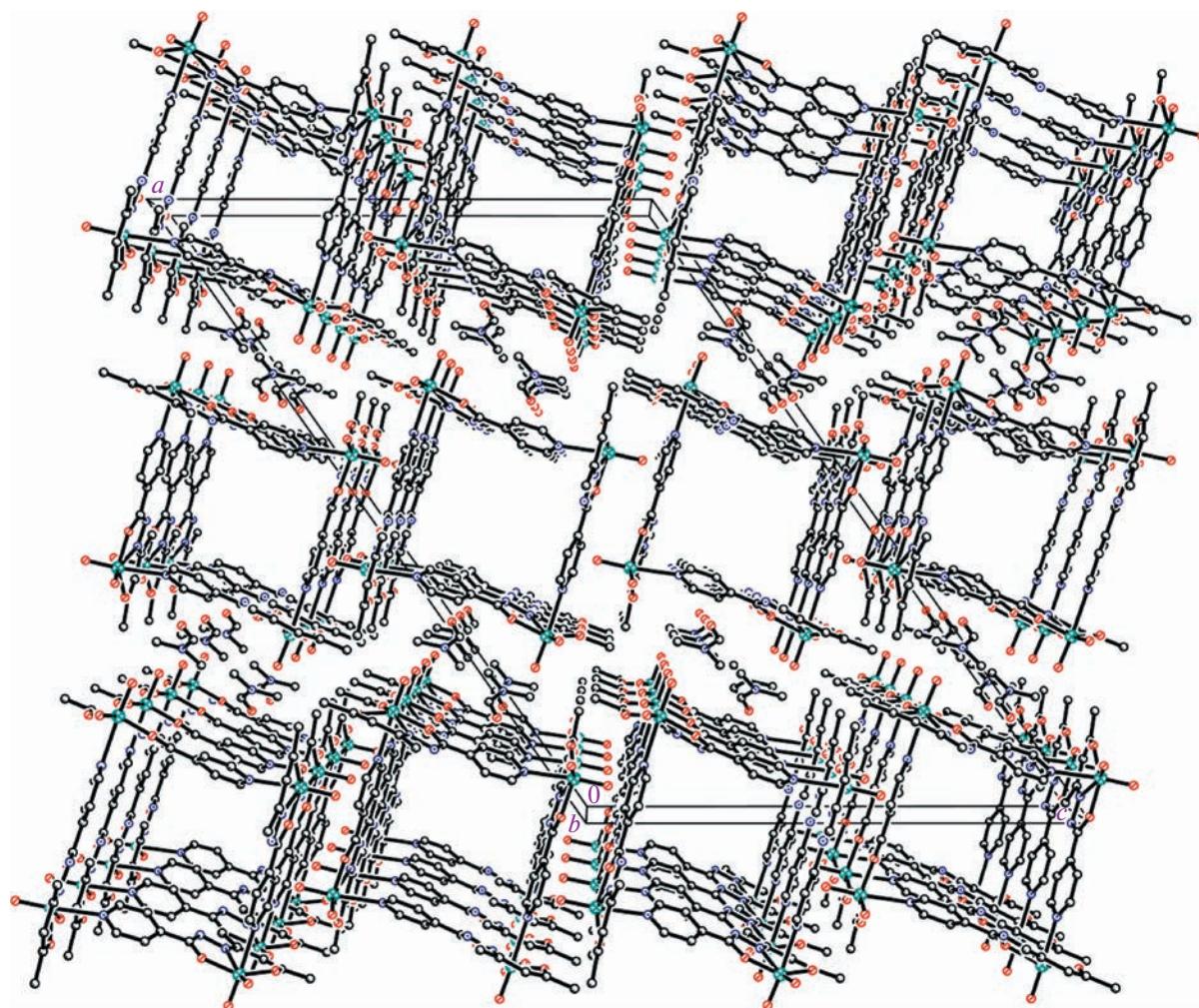


Рис. 3. Упаковка структурных единиц – четырехъядерных молекул комплексов $[\text{MoO}_2(L^1)]_4$ (**Ia**) – в кристалле **I**. Атомы водорода не показаны.

женную октаэдическую координацию атома металла MoO_6 . Расстояния $\text{Mo}–\text{O}(L^n)$ в соединениях **V–XI** разбиваются на две группы: более короткие в *цикло*-позициях к O (оксо) (*транс* друг к другу) и более длинные в *транс*-положениях к O (оксо). Средние длины связей в структурах **V–XI**: $\text{Mo}=\text{O}$ (оксо) 1.703–1.722, $\text{Mo}–\text{O}(L^n)$ 1.988–2.015 Å (*цикло* к O (оксо)) и 2.000–2.206 Å (*транс* к O (оксо)).

Дискретные комплексные анионы $[\text{MoO}_2(L^n)]^-_4$ ($n = 3, 4$) в структурах **V–XI**, как и аналогичные комплексные молекулы в **I–IV**, – примерно квадратные металлоциклы [4 + 4]. Расстояния $\text{Mo}... \text{Mo}$ близки к 12.8 Å соединений вольфрама (**Va**, **VIa**), сходных с составом **V**, **VI**. Лиганд (L^3)³⁻ – 2,7-диоксо-3-оксо-3Н-ксантен-6-олат ($\text{C}_{13}\text{H}_5\text{O}_5$) отличается от лиганда (L^4)³⁻ – 2,7-диоксо-3-оксо-9-фенил-3Н-ксантен-6-олат ($\text{C}_{19}\text{H}_9\text{O}_5$) только замещением одного атома водорода (в позиции 9) фенильной группой. Кристаллы **VII** изоструктур-

ны двум кристаллам соединений вольфрама близкого состава (**VIIa**, **VIIb**). Также изоструктурны друг другу кристаллы соединений молибдена **VIII–X** и близкие к ним по составу кристаллы трех комплексов вольфрама (**VIIIa–Xa**).

Интересно сопоставить строение и основные геометрические параметры исследованного в работе четырехъядерного соединения $[\text{MoO}_2(L^1)]_4$ и одноядерного комплекса $[\text{MoO}_2(L^1)]\text{CH}_3\text{OH}$, определенного при комнатной температуре (**XIIa** [23]) и 150 K (**XIIb**) [24]. Гидразоновое основание Шиффа – лиганд (L^1)²⁻ – в структуре моноядерного комплекса выполняет тридентатно-хелатную функцию (O_2N), замыкая, как и в исследованном тетраядерном комплексе, два сочлененных связью $\text{Mo}–\text{N}$ металлоцикла – шестичленный MoOC_3N и пятичленный MoN_2CO . Аналогичные с комплексом **Ia** связи метал–лиганд L^1 в молекуле **XII** сопоставимы по длине: $\text{Mo}–\text{N}$ 2.214 (**Ia**), 2.219 (**XIIa**), 2.216 (**XIIb**); $\text{Mo}–$

O(а) 1.946, 1.959, 1.960; Mo—O(б) 2.014, 2.016, 2.009 Å. В структуре **XII**, как и в **Ia**, связи Mo—O(а) заметно короче (на 0.057, 0.049 Å в **XIIa** и **XIIb** соответственно), чем Mo—O(б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Строение одноядерного фрагмента четырехъядерной молекулы **Ia** сопоставимо по длинам связей металл–лиганд с моноядерной молекулой **XII** и отличается от последней функцией лиганда (L^1)²⁻ – тетрадентатной трис(хелатно)-мостиковой (O_2N_2) в $[MoO_2(L^1)]_4$ и тридентатной трис(хелатно)-мостиковой (O_2N) в $[MoO_2(L^1)]$. Отметим также, что замена двухзарядного лиганда – основания Шиффа L^1 на L^2 – не меняет строения четырехъядерной комплексной молекулы $[MoO_2(L^n)]_4$ ($n = 1, 2$) и основных межатомных расстояний.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kargar H., Kia R., Froozandeh F. et al. // Acta Cryst. E. 2011. V. 67. P. o209.
<https://doi.org/10.1107/S160053681005275X>
2. Kargar H., Kia R., Moghadamm M., Tahir M.N. // Acta Cryst. E. 2011. V. 67. P. o367.
<https://doi.org/10.1107/S1600536811000948>
3. Paciorek P., Szklarzewicz J., Trzewik B. et al. // J. Org. Chem. 2021. V. 86. P. 1649.
<https://doi.org/10.1021/acs.joc.0c02451>
4. Коган В.А., Зеленцов В.В., Ларин Г.М., Луков В.В. Комплексы переходных металлов с гидразонами. Физико-химические свойства и строение. М.: Наука, 1990. 112 с.
5. Гарновский А.Д., Васильченко И.С., Гарновский Д.А. Современные аспекты синтеза металлокомплексов. Основные лиганды и методы. Ростов-на-Дону: ЛаПО, 2000. 355 с.
6. Banße W., Ludwig E., Shilde U., Uhlemann E. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1995. B. 621. № 8. S. 1275.
7. Nandy M., Shit S., Rizzoli C. et al. // Polyhedron. 2015. V. 88. P. 63.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2014.12.017>
8. Bikas R., Darvishvand M., Kuncser V. et al. // Polyhedron. 2020. V. 190. P. 114751.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114751>
9. Hosseini-Monfared H., Bikas R., Sanchiz J. et al. // Polyhedron. 2013. V. 61. P. 45.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2013.05.033>
10. Goorchi Beygi S., Bikas R., Soleimani M. // J. Mol. Struct. 2022. V. 1250. Pt 1. P. 131774.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.131774>
11. Бурлов А.С., Власенко В.Г., Чальцев Б.В. и др. // Координац. химия. 2021. Т. 47. № 7. С. 391.
<https://doi.org/10.31857/S0132344X2107001X>
12. Hossain S.M., Lakma A., Pradhan R.N. // Dalton Trans. 2017. V. 46. № 37. P. 12612.
<https://doi.org/10.1039/c7dt02433a>
13. Сергиенко В.С., Абраменко В.Л., Чураков А.В., Суражская М.Д. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 12. С. 1732.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21120151>
14. Сергиенко В.С., Абраменко В.Л., Чураков А.В., Суражская М.Д. // Журн. общ. химии. 2022. Т. 92. № 6. С. 954.
<https://doi.org/10.31857/S0044460X22060142>
15. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D. // J. Appl. Cryst. 2015. V. 48. P. 3.
16. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. C. 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
17. Spek A.T. // Acta Cryst. C. 2015. V. 71. P. 9.
18. Vrdoljak V., Mandaric M., Hrenar T. et al. // Cryst. Growth Design. 2019. V. 19. P. 3000.
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b00231>
19. Vrdoljak V., Prugovecki B., Malkovic-Calogovic D. et al. // Cryst. Growth Design. 2013. V. 13. P. 3773.
<https://doi.org/10.1021/cg400782c>
20. Vrdoljak V., Prugovecki B., Malkovic-Calogovic D. et al. // Cryst. Growth Design. 2010. V. 10. P. 1373.
<https://doi.org/10.1021/cg901382h>
21. Sutton A., Abrahams B.F., Hudson T.A., Robson R. // New. J. Chem. 2020. V. 44. P. 11437.
<https://doi.org/10.1039/d0nj02413a>
22. McCormick L.J., Abrahams B.F., Boughton B.A. // Inorg. Chem. 2014. V. 53. P. 1721.
<https://doi.org/10.1021/ic402860r>
23. Nandy M., Shit S., Rizzoli C. et al. // Polyhedron. 2015. V. 88. P. 63.
24. Сергиенко В.С., Абраменко В.Л., Чураков А.В., Суражская М.Д. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 12. С. 1732.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21120151>