

УДК 548.73+546.94

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ И ВНУТРИКОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ДИОКСОМОЛИБДЕНА(VI) С ДВУЗАМЕЩЕННЫМИ САЛИЦИЛИДЕНАЛКОГОЛЬМИНАМИ. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СОЛЬВАТА (1 : 1) ДИОКСО(3,5- ДИБРОМСАЛИЦИЛИДЕНМОНОЭТАНОЛИМИНАТО)МОЛИБДЕНА(VI) С МЕТАНОЛОМ [MoO₂(L¹) · MeOH], L¹ = C₉H₇Br₂NO₂

© 2019 г. В. С. Сергиенко^{1,2}, В. Л. Абраменко³, Ю. Е. Горбунова¹, А. В. Чураков¹

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

²Всероссийский институт научной и технической информации РАН, Москва, Россия

³Луганский национальный университет им. Владимира Даля, Луганск, Украина

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

Поступила в редакцию 20.02.2019 г.

После доработки 27.05.2019 г.

Принята к публикации 03.06.2019 г.

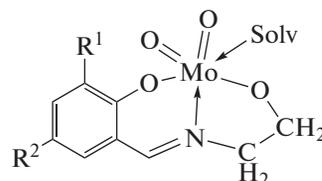
Синтезированы комплексные соединения диоксомолибдена(VI) молекулярного (МК) MoO₂Cl₂ · 2H₂L и внутрикомплексного (ВКС) типа [MoO₂L · Solv] (H₂L = азометины, производные двузамещенных R¹, R²-салициловых альдегидов (R¹, R² = 3,5-Br₂; R¹ = 3-MeO, R² = 5-Br) и моноэтанолamina, Solv = молекула метанола, диметилформамида, пиридина, α-пиколина). На основании данных ИК-спектроскопии сделан вывод о *цис*-октаэдрическом строении комплексов. В МК лиганды координированы через атом О карбонильной группы хиноидной таутомерной формы H₂L, в ВКС — в депротонированной бензоидной форме. Методом PCA (CIF file CCDC № 1898088) установлено строение [MoO₂(L¹) · MeOH] (I), где L¹ — C₉H₇Br₂NO₂. В моноядерной молекуле I атом Мо имеет октаэдрическую координацию двумя оксолигандами, двумя атомами кислорода и атомом азота тридентатного *бис*(хелатного) двухзарядного лиганда (L¹)²⁻, атомом О молекулы метанола. В *транс*-позициях к лигандам О(оксо) расположены нейтральные атомы N(1), O(1) лигандов L¹ и MeOH соответственно. Связи Mo–N(1) 2.265 и Mo–O(1) 2.372 Å существенно удлинены вследствие структурного проявления *транс*-влияния кратносвязанных оксолигандов. Межмолекулярные водородные связи (MeOH)O–H···O(оксо) объединяют молекулы в супрамолекулярные 1D-цепочки.

Ключевые слова: синтез, ИК-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, диоксокомплексы молибдена(VI), салицилиденалкогольминатные лиганды

DOI: 10.1134/S0132344X19110070

Салицилиденалкогольмины (H₂L) представляют собой потенциально тридентатные двухосновные лиганды и при взаимодействии с солями *d*-металлов могут образовывать несколько типов внутрикомплексных соединений (ВКС) мономерного [ML_n], [M(HL)_n], ди- [ML_n]₂ или олигомерного [ML_n]_m строения, проявляя при этом би- или тридентатную функцию [1–5]. В ранних работах авторы [6–9] на основании данных ИК- и ЯМР-спектроскопии пришли к выводу о мономерном строении комплексов MoO₂L (КЧ 5) и MoO₂L · Solv (Solv = молекула растворителя) (КЧ 6). Позже по результатам PCA мы установили [1, 2], что сольватированные комплексы диоксомолиб-

дена(VI) с замещенными салицилиденмоноэтанолaminaми (R¹, R² = 3,5-Cl₂ и R¹ = 3-MeO, R² = H) имеют *цис*-октаэдрическое строение с координацией лигандов через азометиновый атом азота и два атома кислорода депротонированных гидроксогрупп альдегидного и спиртового фрагментов. Шестую вершину в октаэдре занимает донорный атом молекулы растворителя (Solv = MeOH).



Молекулы в структурах ВКС попарно объединены в centrosymmetric псевдодимеры почти линейными межмолекулярными водородными связями. К аналогичным выводам пришли авторы [10, 11] на основании данных РСА ряда ВКС диоксомолибдена(VI) с монозамещенными салицилиденалкогольимидами.

Менее известны в литературе комплексы молекулярного типа (аддукты) (МК) $\text{MX}_n \cdot m\text{H}_2\text{L}$ (X^- = анион), в структуре которых лиганды H_2L координированы в нейтральной форме. В развитие представлений о строении и свойствах комплексов диоксомолибдена(VI) с салицилиденалкогольимидами мы осуществили синтез и ИК-спектроскопическое исследование МК и ВКС диоксомолибдена(VI) с двузамещенными ($\text{R}^1, \text{R}^2 = 3,5\text{-Br}_2$ (H_2L^1) и $\text{R}^1 = 3\text{-MeO}$, $\text{R}^2 = 5\text{-Br}$ (H_2L^2)) салицилиденмоноэтанолимидами, имеющие, по данным элементного анализа, состав $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{L}^{1,2}$ и $[\text{MoO}_2\text{L}^{1,2} \cdot \text{Solv}]$ (Solv = молекула метанола, ДМФА, пиридина (Py), α -пиколина ($\alpha\text{-Pic}$) соответственно).

Строение комплекса $[\text{MoO}_2(\text{L}^1) \cdot \text{MeOH}]$ (I) ($\text{L}^1 = \text{C}_9\text{H}_7\text{Br}_2\text{NO}_2$) определено методом РСА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный диоксид молибдена получали по общеизвестной методике восстановлением триоксида молибдена квалификации "х. ч." водородом при 400°C . В работе использовали реактивы и растворители зарубежных фирм Lancaster, Mark, Fluka.

Синтез MoO_2Cl_2 выполняли хлорированием порошка MoO_2 при 350°C [12]. Образующийся в ходе реакции MoO_2Cl_2 уносился из горячей зоны и конденсировался в холодной части реактора в виде легких бледно-желтых чешуек. Избыток хлора удаляли продуванием диоксидхлорида молибдена сухим аргоном при слабом подогреве ($40\text{--}50^\circ\text{C}$) до отрицательной реакции на свободный хлор. Ввиду очень низкого давления паров исходного диоксида молибдена, образующийся MoO_2Cl_2 не требовал дополнительной очистки.

Ацетилацетонат молибденила $\text{MoO}_2(\text{Acac})_2$ получали по методике [13].

Синтез H_2L^1 и H_2L^2 осуществляли конденсацией 3,5-дибром- и 3-метокси-5-бромсалицилового альдегида и моноэтанолamina в кипящем этаноле. После перекристаллизации из этанола они представляют собой иглы лимонного (HL^1) или

желтого (HL^2) цвета, $T_{\text{пл}} = 147\text{--}148$ и $124\text{--}125^\circ\text{C}$ соответственно.

Найдено, %: C 33.20; H 2.98; N 4.15.

Для $\text{C}_9\text{H}_9\text{Br}_2\text{NO}_2$ (HL^1)

вычислено, %: C 33.47; H 2.81; N 4.34.

Найдено, %: C 43.67; H 4.64; N 4.93.

Для $\text{C}_9\text{H}_9\text{Br}_2\text{NO}_2$ (HL^2)

вычислено, %: C 43.81; H 4.41; N 5.11.

ИК-спектры HL^1 (ν , cm^{-1}): 3310 ш, 1652, 1610, 1512, 1350, 1270, 1215, 1158, 1090, 1070, 1030, 908, 870, 770, 748, 630, 580, 495, 447; HL^2 (ν , cm^{-1}): 3400 ш, 1650, 1598, 1520, 1412, 1344, 1240, 1210, 1100, 1065, 1040, 1017, 965, 898, 870, 850, 780, 763, 722, 665, 570, 552, 415.

Синтез МК $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{L}^{1,2}$ выполняли методом непосредственного взаимодействия MoO_2Cl_2 с салицилиденидами аналогично [14] в среде малополярных растворителей. В диэтиловом эфире комплексы образуются почти с количественным выходом. К раствору 0.199 г (0.001 моля) диоксидхлорида молибдена в 20 мл абсолютного диэтилового эфира прибавляли по каплям при перемешивании на магнитной мешалке раствор в бензоле 0.002 моля соответствующего азометина. Образовавшийся осадок комплекса отделяли на фильтре Шотта, снабженном осушительной системой, промывали эфиром и сушили в токе сухого аргона.

Синтез ВКС $[\text{MoO}_2\text{L}^{1,2} \cdot \text{MeOH}]$ осуществляли методом лигандного обмена между ацетилацетонатом молибденила и азометинами [1, 2]. К горячему раствору 0.326 г (0.001 моля) $\text{MoO}_2(\text{Acac})_2$ в 20 мл метанола добавляли по каплям метанольный раствор 0.001 моля азометина, кипятили реакционную смесь в течение 10–15 мин и оставляли при комнатной температуре для кристаллизации. Выпавшие кристаллы комплексов отделяли фильтрованием, промывали холодным метанолом и сушили вначале в токе сухого воздуха, а затем в вакуум-эксикаторе над CaCl_2 . Выходы комплексов составляли ~90%. При перекристаллизации комплексов $[\text{MoO}_2\text{L}^{1,2} \cdot \text{MeOH}]$ из пиридина или α -пиколина образовывались соответствующие кристаллические сольватоккомплексы $[\text{MoO}_2\text{L}^{1,2} \cdot \text{Py}]$ и $[\text{MoOL}^{1,2} \cdot \alpha\text{-Pic}]$. Комплекс $[\text{MoO}_2\text{L}^2 \cdot \text{ДМФА}]$ получали в процессе синтеза в метаноле с добавлением в реакционную смесь 2 мл диметилформамида. Во всех случаях выход комплексов составлял не менее 90%.

Используемые в работе органические растворители подвергали тщательной очистке и обезвоживанию по общеизвестным методикам [15].

Таблица 1. Длины связей (d) и валентные углы (ω) в структуре I

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
Mo(1)–O(4)	1.691(5)	Mo(1)–O(2)	1.723(5)	Mo(1)–O(3)	1.899(5)	Mo(1)–O(5)	1.969(4)
Mo(1)–N(1)	2.265(5)	Mo(1)–O(1)	2.372(5)	Br(1)–C(5)	1.894(6)	Br(2)–C(3)	1.888(7)
O(1)–C(10)	1.428(9)	O(3)–C(9)	1.431(9)	N(1)–C(7)	1.273(8)	C(1)–C(7)	1.440(8)
O(1)–H(1)	0.74(10)	O(5)–C(2)	1.338(7)	N(1)–C(8)	1.465(8)	C(8)–C(9)	1.488(11)
Угол	$\omega, \text{град}$	Угол	$\omega, \text{град}$	Угол	$\omega, \text{град}$	Угол	$\omega, \text{град}$
O(4)Mo(1)O(2)	107.2(3)	O(2)Mo(1)O(5)	99.9(2)	O(3)Mo(1)N(1)	75.5(2)	O(3)Mo(1)O(1)	83.0(2)
O(4)Mo(1)O(3)	100.0(2)	O(3)Mo(1)O(5)	151.6(2)	O(5)Mo(1)N(1)	79.9(2)	O(5)Mo(1)O(1)	77.6(2)
O(2)Mo(1)O(3)	98.1(2)	O(4)Mo(1)N(1)	93.5(2)	O(4)Mo(1)O(1)	168.5(2)	N(1)Mo(1)O(1)	76.4(2)
O(4)Mo(1)O(5)	95.5(2)	O(2)Mo(1)N(1)	159.1(2)	O(2)Mo(1)O(1)	83.2(2)	N(1)C(8)C(9)	105.5(6)
C(10)O(1)Mo(1)	130.4(4)	C(9)O(3)Mo(1)	120.2(4)	C(7)N(1)Mo(1)	126.9(5)	O(3)C(9)C(8)	108.8(5)
C(10)O(1)H(1)	130(9)	C(2)O(5)Mo(1)	129.7(4)	C(8)N(1)Mo(1)	111.2(4)		
Mo(1)O(1)H(1)	99(9)	C(7)N(1)C(8)	121.8(6)	N(1)C(7)C(1)	124.6(6)		

Элементный анализ комплексов на содержание молибдена и хлора проводили, как и в [14], по стандартным методикам. Анализ соединений на содержание углерода, водорода и азота проводили на анализаторе Carlo-Erba 1106 Elemental Analyzer CHN. Электропроводность растворов комплексов измеряли на кондуктометре с рабочей частотой переменного тока 1000 Гц по мостовой схеме в термостатируемой ячейке с платинированными электродами.

ИК-спектры азометинов и комплексных соединений регистрировали на спектрометре ИКС-29 в области 3600–400 см^{-1} (суспензии в вазелиновом масле).

РСА I выполнен на автоматическом дифрактометре Enraf-Nonius CAD4 при комнатной температуре (MoK α -излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ Å}$, графитовый монохроматор). Кристаллы I (C₁₀H₁₁Br₂MoNO₅, $M = 480.96$) ромбические, пр. гр. *Pbca*, $a = 6.711(1)$, $b = 13.278(1)$, $c = 31.534(1) \text{ Å}$, $V = 2810.0(5) \text{ Å}^3$, $Z = 8$, $\rho(\text{выч.}) = 2.274 \text{ г/см}^3$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 6.635 \text{ мм}^{-1}$, $F(000) = 1840$. Интенсивности 12584 отражений (из них 2766 независимых, $R_{\text{int}} = 0.0948$) измерены методом ω -сканирования в интервале $2.58^\circ < \theta < 26.00^\circ$ ($-1 \leq h \leq 8$, $-16 \leq k \leq 16$, $-38 \leq l \leq 38$). Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным анизотропным МНК по F^2 для всех неводородных атомов (SHELXL-97 [16]). Гидроксильный атом водорода Н(1) найден из разностного ряда Фурье и уточнен изотропно; остальные атомы Н помещены в рассчитанные позиции и уточнены по схеме “наездника”. Окончательное значение факторов расходимости

составило $R_1 = 0.0460$, $wR_2 = 0.1036$ для 1856 отражений с $I > 2\sigma(I)$ и 178 параметров уточнения, $\text{GOOF} = 1.010$, $\Delta\rho_{\text{max}}$, $\Delta\rho_{\text{min}} = 1.261, -1.564 \text{ e/Å}^3$. Основные длины связей и валентные углы приведены в табл. 1.

Координаты атомов и другие параметры структуры I депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 1898088; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментально установлено, что несмотря на наличие в молекулах салицилиденалкогольминов двух гидроксогрупп, при взаимодействии MoO₂Cl₂ с H₂L^{1,2} в среде малополярных растворителей – диэтиловом эфире, диоксане, тетрагидрофуране – образуются МК (а не ВКС) состава MoO₂Cl₂ · 2H₂L^{1,2} (табл. 2), представляющие собой аморфные порошки, гидролизующиеся на воздухе, легко растворимые в метаноле с образованием токопроводящих растворов. Молярная электропроводность (λ_{M}) растворов МК в метаноле для концентраций 1×10^{-3} моль/л составляет величину $\sim 150 \text{ см}^2 \text{ моль}^{-1}$, что характеризует их как электролиты типа 1 : 2 [14].

ВКС [MoOL^{1,2} · Solv], в отличие от МК, образуют при медленной кристаллизации из органических растворителей хорошо сформированные кристаллы, плавящиеся при значительно более высокой температуре, чем соответствующие ад-

Таблица 2. Результаты физико-химического и ИК-спектроскопического исследования комплексов диоксомолибдена(VI) с двухзамещенными салицилиденмоноэтанолимидами

Комплекс	Цвет	$T_{пл}$, °C	Брутто-формула	Содержание (найдено/вычислено), %				ИК-спектр, cm^{-1}		
				Mo	C	H	N	$\nu(C=N)$	$\nu(C=N)$	$\nu(Mo=O)$
$MoO_2L^1 \cdot MeOH$	Лимонный	295–297	$C_{10}H_{11}Br_2MoNO_5$	20.18/19.95	24.79/24.97	2.46/2.30	2.80/2.91	1652	1638	930, 915, 900 пл.
$MoO_2L^1 \cdot Ru$	Лимонный	300–302	$C_{14}H_{12}Br_2MoN_2O_4$	18.10/18.17	31.78/31.85	2.40/2.29	5.42/5.31	1652	1642	920, 890
$MoO_2L^1 \cdot \alpha\text{-Pic}$	Лимонный	296–298	$C_{15}H_{14}Br_2MoN_2O_4$	17.58/17.70	33.05/33.24	2.88/2.60	5.25/5.17	1652	1642	922, 905
$MoO_2L^2 \cdot MeOH$	Лимонный	278–280	$C_{11}H_{14}BrMoNO_6$	22.35/22.20	30.44/30.58	3.42/3.27	3.10/3.24	1650	1637	928, 902
$MoO_2L^2 \cdot DMFA$	Лимонный	275–277	$C_{13}H_{17}BrMoN_2O_6$	20.16/20.28	32.85/33.00	3.76/3.62	5.85/5.92	1650	1638	925, 900
$MoO_2L^2 \cdot Ru$	Лимонный	283–285	$C_{15}H_{15}BrMoN_2O_5$	19.96/20.02	37.46/37.60	3.27/3.16	5.70/5.84	1650	1640	922, 897
$MoO_2L^2 \cdot \alpha\text{-Pic}$	Лимонный	285–287	$C_{16}H_{17}BrMoN_2O_5$	19.34/19.45	38.82/38.97	3.60/3.47	5.45/5.68	1650	1640	925, 903
$MoO_2Cl_2 \cdot 2NH_4^+ *$	Желтый	224–226	$C_{18}H_{18}Br_4Cl_2MoN_2O_6$	11.30/11.36	25.43/25.59	2.27/2.15	3.45/3.32	1652	1662	930, 905
$MoO_2Cl_2 \cdot 2NH_4^{2+} **$	Оранжевый	218–220	$C_{20}H_{24}Br_2Cl_2MoN_2O_8$	12.87/12.84	32.06/32.15	3.42/3.24	3.90/3.75	1650	1658	932, 905

* Содержание Cl (найдено/вычислено), %: 8.45/8.39.

** Содержание Cl (найдено/вычислено), %: 9.40/9.49.

дукты (табл. 2). Полученные ВКС устойчивы на воздухе, малорастворимы в холодных полярных растворителях (метаноле, диметилсульфоксиде, диметилформамиде, пиридине, пиколинах), но растворяются в них при нагревании, образуя растворы, не проводящие электрический ток. Выдерживание комплексов на воздухе при 140–150°C в течение 2 ч приводит к их полной десольватации.

В ИК-спектрах полученных ВКС (табл. 2) наблюдается характерное для внутримолекулярных соединений металлов с азометинами низкочастотное смещение полосы валентных колебаний связи C=N на 10–14 см⁻¹ по сравнению с ее положением в спектрах свободных лигандов, а также исчезновение полос валентных колебаний гидроксогрупп в области 3100–3600 см⁻¹. Сильная полоса 1655 см⁻¹ в спектре [MoO₂L² · ДМФА] относится к пониженной частоте $\nu(C=O)$ координированной молекулы диметилформамида. В спектрах [MoO₂L^{1,2} · Solv], где Solv – пиридин или α -пиколин, наблюдается смещение серии полос в область ~1000–1610 см⁻¹, отвечающих колебаниям связей гетерокольца [17].

В спектрах МК в области 1600–1700 см⁻¹ отмечается интенсивная полоса ~1660 см⁻¹, которую с наибольшей вероятностью следует отнести к повышенной в результате комплексообразования полосе валентных колебаний связи C=O хиноидного (кето-аминного) таутомера. Стабилизацию хиноидной таутомерной формы *o*-оксиазометиннов при образовании комплексов молекулярного типа мы неоднократно обсуждали в [18–20]. Имеющиеся в литературе немногочисленные данные РСА молекулярных комплексов ряда металлов с *o*-оксиазометинами [21–24] также подтверждают координацию лигандов в хиноидной таутомерной форме.

Сильные полосы в области 890–930 см⁻¹ относятся к симметричным и антисимметричным валентным колебаниям связи Mo=O *цис*-MoO₂-группы [1, 2]. В области низких частот в ИК-спектрах комплексов появляются новые полосы поглощения при 540–580 см⁻¹ (в спектрах МК) и 520–540, 470–475 см⁻¹ (в спектрах ВКС), которые следует отнести к валентным колебаниям связи Mo–O_{НЛ} или Mo–N_L и Mo–O_L соответственно [1, 2, 14].

На основании полученных экспериментальных и с учетом литературных данных можно заключить, что исследуемые МК и ВКС диоксомолибдена(VI) с замещенными салицилиденмоноэтаноллиминами имеют типичное для оксо-диоксокатионов группы VIB октаэдрическое строение с двумя кратносвязанными оксолигандами в *цис*-положении. В МК в вершинах октаэдра кроме концевых атомов кислорода расположены два карбонильных атома O хиноидной таутомерной фор-

мы оксоазометиннов в *транс*-позициях к оксолигандам в соответствии с “правилом самосогласованности” [25] и два атома хлора в *транс*-позициях друг к другу. Вершины октаэдра в ВКС занимают два кратносвязанных концевых атома O – донорный атом N азометинной группы (*транс* к оксолигандам) и два атома O депротонированных гидроксогрупп альдегидного и спиртового фрагментов в *цис*-позициях к оксолигандам. Шестое координационное место *транс* к оксолиганду занимают донорные атомы координированных молекул растворителей.

Строение ВКС I установлено методом РСА. В моноядерной молекуле (рис. 1) атом молибдена имеет октаэдрическую координацию двумя оксолигандами O(2), O(4), двумя атомами кислорода O(3), O(5) и атомом азота N(1) тридентатного бис(хелатного) двухзарядного лиганда (L¹)²⁻, атомом O(1) молекулы метанола. В *транс*-позициях к лигандам O(оксо) расположены, в соответствии с “правилом самосогласованности” [25], нейтральные атомы N(1), O(1) лигандов L¹ и MeOH соответственно. Связи Mo–N(1) 2.265 и Mo–O(1) 2.372 Å существенно удлинены вследствие структурного проявления *транс*-влияния кратносвязанных оксолигандов. Эти связи также заметно длиннее стандартных расстояний Mo–O(СТ) 2.04, Mo–N(СТ) 2.10 Å [25]. Связи Mo–O(оксо) (средн. 1.707 ± 0.016 Å) типичны по длине и соответствуют увеличенной кратности. Достаточно короткие связи Mo–O(3)_{цис} и Mo–O(5)(L¹)_{цис} существенно различаются по длине (1.899 и 1.969 Å соответственно 1). Атом Mo смещен из центра октаэдра MoO₃N к ребру O(2)(оксо)–O(4)(оксо): валентные углы O(оксо)Mo(O,N)_{цис}, за одним исключением O(2)MoO(1) 83.2°, больше идеальной величины 90° (93.5°–100.0°), а противолежащие углы (O,N)Mo(O,N) – заметно меньше 90° (75.5°–83.0°). Самый большой валентный угол в структуре I O(2)MoO(4) 107.2° из-за отталкивания кратносвязанных оксолигандов. Углы между противолежащими донорными атомами лигандов O(3)MoO(5) 151.6°, O(2)MoN(1) 159.1°, O(4)MoO(1) 168.5° в разной степени отклоняются от идеального значения 180°. При координации тридентатного лиганда с атомом металла замыкаются два сопряженных по связи Mo–N(1) хелатных цикла: шестичленный MoNC₃O (А) и пятичленный MoNC₂O (Б). Металлоцикл А имеет конформацию софы с отклонением от четырех копланарных атомов NC₃ (±0.020–0.046 Å) в одну сторону атомов Mo на 0.430 Å, O(5) – на 0.266 Å. Хелатный цикл Б имеет асимметричную *твист*-конформацию с отклонением атомов C(8) на 0.129 Å, C(9) – на –0.469 Å от плоскости атомов Mo, N(1), O(3). Двугранный угол между плоскостями А и Б, в которых среднее отклонение атомов от средних

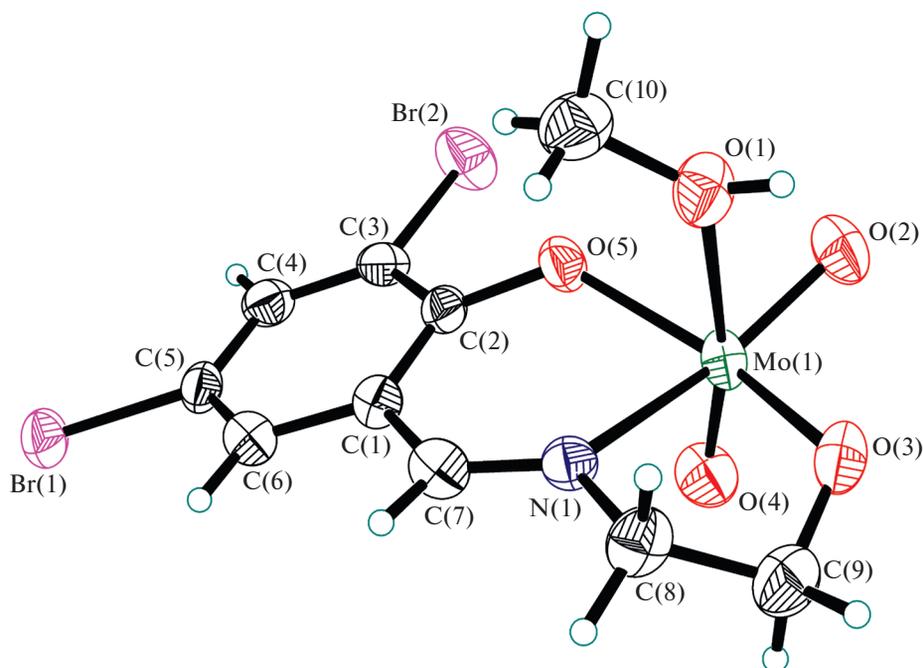


Рис. 1. Структура молекулы I. Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью.

плоскостей равно, соответственно, 0.151 и 0.153 Å, составляет 11.6°.

Молекулы I попарно объединены водородной связью (ВС) O(1)–H(1)⋯O(2) ($0.5 + x, y, 0.5 - z$) между молекулой метанола и одним из оксолигандов (O(1)–H(1) 0.74(10), H(1)⋯O(2) 2.07(10),

O(1)⋯O(2) 2.695(6) Å, угол O(1)H(1)O(2) 143(13)°. За счет этих ВС формируются 1D-цепочки вдоль оси *c* кристалла (рис. 2). Участие оксолиганда O(2) в ВС, очевидно, является причиной несколько более длинной связи Mo–O(2) 1.723 Å, чем Mo–O(4) 1.691 Å.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Рентгеноструктурный анализ проведен в ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сергиенко В.С., Абраменко В.Л., Порай-Кошиц М.А., Гарновский А.Д. // Журн. структур. химии. 1990. Т. 31. № 5. С. 54.
2. Сергиенко В.С., Абраменко В.Л., Михайлов Ю.Н., Суражская М.Д. // Журн. неорганич. химии. 2014. Т. 59. № 11. С. 1503 (Sergienko V.S., Abramenko V.L., Mikhailov Yu.N., Surazhskaya M.D. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 11. P. 1219.). <https://doi.org/10.1134/S0036023614110205>

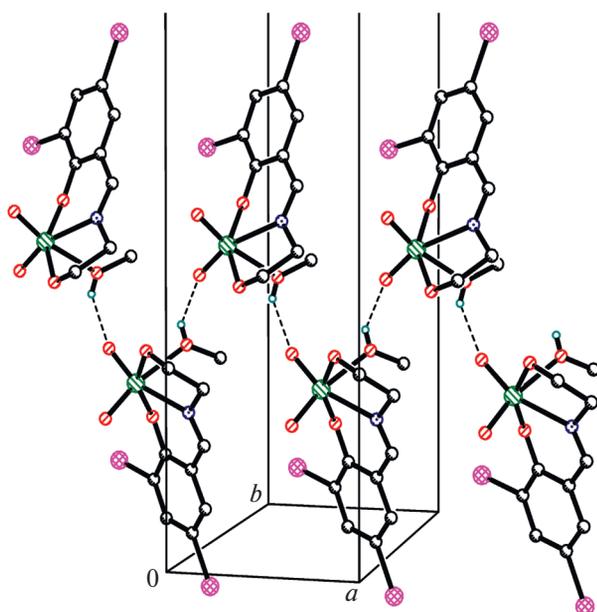


Рис. 2. Объединенные водородными связями цепочки в структуре I.

3. *Torihara N., Mikuriya M., Okawa H., Kida S.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1980. V. 53. № 6. P. 1610.
4. *Kessisoglou D.P., Li X., Butler W.M., Pecorara V.L.* // Inorg. Chem. 1987. V. 26. № 15. P. 2487.
5. *Коган В.А., Зеленцов В.В., Осипов О.А., Бурлов А.С.* // Успехи химии. 1979. Т. 48. № 7. С. 1208.
6. *Rajan G.C., Chakravorty A.* // Inorg. Chem. 1981. V. 20. № 3. P. 665.
7. *Topich J.* // Inorg. Chem. 1981. V. 20. № 11. P. 3704.
8. *Alyea E.C., Topich J.* // Inorg. Chim. Acta. 1982. V. 65. № 3. P. L95.
9. *Topich J., Lyon J.T.* // Polyhedron. 1984. V. 3. № 1. P. 55.
10. *Zhang C., Reinwald G., Lozan V. et al.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2002. V. 628. № 6. P. 1259.
11. *Nakajima K., Yokoyama K., Kano T., Kojima* // Inorg. Chim. Acta. 1998. V. 282. № 2. P. 209.
12. *Шукарев С.А., Василькова И.В., Шарупин Б.Н.* // Вестн. ЛГУ. 1959. № 4. С. 73.
13. *Fernelius W.C., Terada K., Bryant B.E.* // J. Am. Chem. Soc. 1959. V. 81. P. 3188.
14. *Абраменко В.Л., Гарновский А.Д., Сурпина Л.В.* // Коорд. химия. 1983. Т. 9. № 2. С. 227.
15. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э.* Органические растворители. М.—Л.: ИЛ, 1958. 520 с.
16. *Sheldrick G.M.* // Acta. Crystallogr. A. 2008. V. 64. № 1. P. 112.
17. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: ИЛ, 1963. 592 с.
18. *Абраменко В.Л.* // Коорд. химия. 2001. Т. 27. № 11. С. 869.
19. *Сергиенко В.С., Абраменко В.Л., Горбунова Ю.Е., Чураков А.В.* // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 12. С. 1569 (*Sergienko V.S., Abramenko V.L., Gorbunova Yu.E., Churakov A.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 12. P. 1563.). <https://doi.org/10.1134/S0036023617120019>
20. *Сергиенко В.С., Абраменко В.Л., Горбунова Ю.Е.* // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 8. С. 989 (*Sergienko V.S., Abramenko V.L., Gorbunova Yu.E.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 8. P. 1026). <https://doi.org/10.1134/S003602361808020X>
21. *Сергиенко В.С., Мистрюков А.Э., Литвинов В.В. и др.* // Коорд. химия. 1990. Т. 16. № 2. С. 168.
22. *Randaccio L.* // J. Organomet. Chem. 1973. V. 55. № 2. P. 58.
23. *Bullock J.J., Ladd M.F.C., Povey D.C., Tajmir-Riahi H.A.* // Acta Crystallogr. B. 1979. V. 35. № 9. P. 2013.
24. *Pavlović G., Katava R., Rajić M., Roje R.* // Polyhedron. 2017. V. 123. P. 285.
25. *Porai-Koshitz M.A.* // Izv. Jugosl. Cent. Kristallogr (Zagreb). 1974. V. 9. P. 19.