

СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.73+546.94

СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА
СОЛЬВАТИРОВАННОГО КОМПЛЕКСА $[\text{MoO}_2(L) \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}] (L^{2-} = \text{АНИОН}$
 $2\text{-[N-(2-ГИДРОКСИНАФТИЛИДЕН)АМИНО]ПРОПАН-1,2,3-ТРИОЛА})$ © 2020 г. В. С. Сергиенко^{1,2,*}, В. Л. Абраменко³, М. Д. Суражская¹¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия²Всероссийский институт научной и технической информации РАН, Москва, Россия³Луганский национальный университет им. Владимира Даля, Луганск, Украина

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

Поступила в редакцию 30.07.2019 г.

После доработки 03.09.2019 г.

Принята к публикации 03.09.2019 г.

Синтезировано новое соединение диоксомолибдена (VI), $[\text{MoO}_2(L) \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}]$, где $L^{2-} = 2\text{-[N-2-гидрокси-нафтилиден)амино]пропан-1,2,3-триол}$. Его строение определено методом ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Атом Мо имеет октаэдрическую координацию — он окружен двумя оксолигандами в *цис*-позициях друг относительно друга, двумя атомами О и атомом N(2) тридентатного *бис*(хелатного) лиганда *L*, а также атомом N(1) молекулы пиридина (*Py*). В *транс*-позициях по отношению к лигандам О(оксо) расположены атомы N(2)(*L*) и N(1)(*Py*) на увеличенных вследствие структурного проявления *транс*-влияния кратносвязанных оксолигандов расстояниях (Mo–N(1) 2.476, Mo–N(2) 2.272 Å).

DOI: 10.31857/S0023476120030303

ВВЕДЕНИЕ

Алкогольимины, производные замещенных ароматических *о*-оксиальдегидов и аминспиртов, при взаимодействии с солями переходных металлов образуют комплексы различного типа и строения, проявляя би- или тридентатную функцию [1–5]. Для диоксомолибдена (VI) с алкогольимины получены внутрикмоплексные соединения (ВКС) состава $[\text{MoO}_2(L)]$ и $[\text{MoO}_2(L) \cdot \text{Solv}]$, где L^{2-} — анионы тридентатных, дважды депротонированных молекул алкогольиминов, производных замещенных ароматических *о*-оксиальдегидов или *о*-оксиацетофенона, *Solv* — нейтральная N- или O-донорная молекула [1–4]. По данным ИК-спектроскопических исследований комплексы $[\text{MoO}_2(L)]$ являются олигомерами с мостиковой связью $\text{Mo}=\text{O} \rightarrow \text{Mo}$ [6], тогда как сольватированные мономерные комплексы $[\text{MoO}_2(L) \cdot \text{Solv}]$, согласно данным рентгеноструктурного анализа (РСА) [1–3], объединены в псевдодимеры межмолекулярными водородными связями.

Увеличение количества спиртовых ветвей в аминном фрагменте молекул алкогольиминов по результатам ИК-спектроскопических и рентгеноструктурных исследований комплексов $[\text{MoO}_2(L) \cdot \text{Solv}] (L^{2-}$ — дважды депротонированные молекулы азометинов, производных салици-

ловых альдегидов и *трис*(гидрокси-метил)амино-метана) не оказывает влияния на характер координации лигандов: в донорно-акцепторном взаимодействии принимает участие лишь одна из трех спиртовых ветвей аминного фрагмента. Две другие спиртовые группы участвуют в межмолекулярных водородных связях, объединяющих мономерные молекулы в полимер [2]. Данные РСА свидетельствуют о том, что связи донорных молекул *Solv* (в частности, метанола) с атомом молибдена существенно удлинены (ослаблены) вследствие статистического *транс*-влияния кратносвязанных оксолигандов *цис*- MoO_2 -группы, что объясняет легкость десольватации комплексов с образованием олигомеров, разрушаемых при добавлении донорных растворителей.

В целях продолжения работ по изучению строения и свойств ВКС диоксомолибдена (VI) с алкогольимины *о*-оксиальдегидов проведен синтез, ИК-спектроскопическое и рентгеноструктурное исследование комплекса $[\text{MoO}_2(L) \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}]$ (I) (L^{2-} — анион дважды депротонированной молекулы 2-[N-(2-гидрокси-нафтилиден)амино]пропан-1,2,3-триола (H_2L)).

Таблица 1. Межатомные расстояния и основные валентные углы в структуре соединения **I**

Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град}$
Mo(1)–O(1)	1.688(2)	O(1)Mo(1)O(2)	105.96(11)
Mo(1)–O(2)	1.691(2)	O(1)Mo(1)O(4)	97.09(9)
Mo(1)–O(4)	1.950(2)	O(2)Mo(1)O(4)	99.18(1)
Mo(1)–O(3)	1.956(2)	O(1)Mo(1)O(3)	101.91(10)
Mo(1)–N(2)	2.272(2)	O(2)Mo(1)O(3)	98.32(10)
Mo(1)–N(1)	2.476(3)	O(4)Mo(1)O(3)	149.44(9)
		O(1)Mo(1)N(2)	161.62(10)
		O(2)Mo(1)N(2)	91.66(10)
		O(4)Mo(1)N(2)	74.50(7)
		O(3)Mo(1)N(2)	80.15(8)
		O(1)Mo(1)N(1)	80.89(10)
		O(2)Mo(1)N(1)	172.87(10)
		O(4)Mo(1)N(1)	81.63(9)
		O(3)Mo(1)N(1)	78.05(9)
		N(2)Mo(1)N(1)	81.71(8)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез H_2L , его характеристики и ИК-спектр описаны в [2].

Синтез I. Комплекс получали кипячением метанольных растворов эквимольных количеств ацетилацетоната молибденила и азометина в течение получаса с последующим добавлением 2–3 мл пиридина и выдерживанием в реакционной смеси в течение суток при 0°C. Выход мелкокристаллического вещества составлял ~80%. Кристаллы для РСА получали следующим образом. 0.326 г (0.001 моль) $MoO_2(Acac)_2$ растворяли при кипячении в 20 мл метанола и прибавляли при перемешивании 20 мл метанольного раствора, содержащего 0.275 г (0.001 моль) лиганда. Смесь кипятили в течение 10 мин, добавляли 3 мл пиридина и раствор упаривали до объема ~10 мл. После выдерживания в холодильнике реакционной смеси в течение суток выпавшие кристаллы отделяли с помощью фильтра, промывали холодным метанолом и сушили в токе сухого аргона. Выход комплекса в виде игольчатых кристаллов лимонного цвета составлял ~82%. При 140°C комплекс десольватируется, его заметное разложение без плавления начинается при нагревании свыше 300°C.

Элементный анализ комплекса на содержание углерода, водорода и азота проводили с использованием анализатора Carlo-Erba 1106 Elemental Analyzer CHN. Содержание молибдена определяли путем прокаливании навески комплекса до массовой формы MoO_3 [7]. В работе использовали реактивы зарубежных фирм Lancaster, Merck, Fluka без дополнительной очистки. Содержание элементов: С 49.84, Н 4.38, Мо 20.10, N 5.75, О 20.15 мас. %. Для $C_{20}H_{20}MoN_2O_6$ вычислено: С 50.01, Н 4.20, Мо 19.97, N 5.83, О 19.99 мас. %.

ИК-спектр I регистрировали на спектрометре ИКС-29 в области 3600–400 cm^{-1} в суспензии вазелинового масла. ИК-спектры $[MoO_2(L) \cdot C_3H_5N]$: 3300 ш., 1650, 1620, 1605, 1550, 1340, 1300, 1255, 1170, 1142, 1110, 1080, 1055, 1040, 980, 930, 907, 875, 770, 745, 720, 675, 580, 562, 550, 512, 430 cm^{-1} .

Рентгеноструктурный анализ соединения **I** выполнен на автоматическом дифрактометре Epraf-Nonius CAD4 при комнатной температуре (CuK_{α} -излучение, $\lambda = 1.5418 \text{ Å}$, графитовый монохроматор). Кристаллы **I** ($M = 480.32$) моноклинные, пр. гр. $P2_1/c$, $a = 15.791(3)$, $b = 9.334(3)$, $c = 14.012(2) \text{ Å}$, $\beta = 108.69(1)^\circ$, $V = 1956.4(8) \text{ Å}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{выч}} = 1.631 \text{ г/см}^3$, $\mu(CuK_{\alpha}) = 5.844 \text{ мм}^{-1}$, $F(000) = 976$. Размер кристалла $0.20 \times 0.08 \times 0.03 \text{ мм}$. Интенсивности 12334 отражений (из них 3326 независимых, $R_{\text{int}} = 0.0524$) измерены методом ω -сканирования в интервале $4.24^\circ < \theta < 24.96^\circ$, ($-18 \leq h \leq 18$, $-10 \leq k \leq 10$, $-16 \leq l \leq 16$); параметры $T_{\text{max}}/T_{\text{min}} = 0.8442/0.3878$. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным анизотропным методом наименьших квадратов по F^2 для всех неводородных атомов (SHELXL-97 [8]). Все атомы водорода помещены в рассчитанные позиции и уточнены по схеме “наездника”. Окончательное значение факторов расходимости составило $R_1 = 0.0410$, $wR_2 = 0.0982$ для отражений с $I > 2\sigma(I)$ и 336 параметров уточнения, $R_1 = 0.0445$, $wR_2 = 0.1010$ для всех рефлексов; $Goof(F^2) = 1.062$, $\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} = 0.779, -0.745 \text{ э/Å}^3$. Основные длины связей и валентные углы приведены в табл. 1. Структура депонирована в Кембриджский банк структурных данных (CCDC № 1940964).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ИК-спектре ВКС **I** наблюдается характерное для внутрикомплексных соединений металлов с азометинами низкочастотное смещение полосы валентных колебаний связи $C=N$ на 8 cm^{-1} по сравнению с ее положением в спектре свободного лиганда (1640 cm^{-1}). В области 3100–3600 cm^{-1} в спектре **I** сохраняется широкая интенсивная полоса поглощения валентных колебаний ОН-групп спиртовых фрагментов с максимумом при

$\sim 3300 \text{ см}^{-1}$, что с учетом результатов элементного анализа указывает на участие в координации лишь одной из трех спиртовых гидроксигрупп. В спектрах **I** наблюдается смещение серии полос в области $\sim 1000\text{--}1605 \text{ см}^{-1}$, отвечающих колебаниям связей гетерокольца координированной молекулы пиридина [9]. Интенсивные полосы 930 и 907 см^{-1} относятся к симметричным и антисимметричным валентным колебаниям связей $\text{Mo}=\text{O}$ *цис*- MoO_2 -групп. В области низких частот в ИК-спектрах комплексов появляются новые полосы поглощения при 675 и $550\text{--}580 \text{ см}^{-1}$, которые следует отнести к валентным колебаниям связей $\text{Mo}-\text{N}_L$ и $\text{Mo}-\text{O}_L$ соответственно [2].

На основании полученных экспериментальных и с учетом литературных данных можно предположить, что исследуемый комплекс $[\text{MoO}_2(L) \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}]$ имеет типичное для оксо- и диоксокатионов группы VIВ октаэдрическое строение с двумя кратносвязанными оксолигандами в *цис*-положении друг относительно друга. В *транс*-позициях к оксолигандам в соответствии с “правилом самосогласованности” [10] располагаются донорный атом N азотметинового группы и атом азота координированной молекулы пиридина. Остальные две вершины октаэдра в ВКС занимают два атома O депротонированных гидроксигрупп альдегидного и спиртового фрагментов в *цис*-позициях по отношению к оксолигандам.

Строение ВКС **I** подтверждено методом РСА. В мономерной молекуле (рис. 1) атом молибдена находится внутри октаэдра – он координирован двумя оксолигандами O(1), O(2), двумя атомами кислорода O(3), O(4) и атомом азота N(2) триденатного *бис*(хелатного) двухзарядного лиганда $(L)^{2-}$, атомом N(1) молекулы пиридина (Py). В *транс*-позициях по отношению к лигандам O(оксо) располагаются, в соответствии с “правилом самосогласованности” [10], нейтральные атомы N(2), N(1), лигандов L, Py соответственно. Длины связей $\text{Mo}-\text{N}(2)$ 2.272 и $\text{Mo}-\text{N}(1)$ 2.476 \AA существенно увеличены вследствие структурного проявления *транс*-влияния кратносвязанных оксолигандов. Эти связи также заметно длиннее стандартного расстояния $\text{Mo}-\text{N}$ 2.10 \AA [10]. Связи атомов Mo с атомами азота пиридина N(1) и лиганда L^1 N(2) существенно (на 0.204 \AA) различаются по длине. Связи $\text{Mo}-\text{O}$ (оксо) (1.688 , 1.691 \AA) типичны по длине и соответствуют увеличенной кратности. Связи $\text{Mo}-\text{O}(3,4)(L^1)_{\text{цис}}$ достаточно короткие – 1.950 , 1.956 \AA – и меньше стандартного расстояния $\text{Mo}-\text{O}$ 2.04 \AA [10]. Атом Mo смещен из центра октаэдра MoO_4N_2 к ребру O(1)(оксо)–O(2)(оксо): валентные углы O(оксо)Mo–O, N_{цис}, за одним исключением (O(1)MoN(1) = 80.9°), больше идеальной величины 90° ($91.7^\circ\text{--}101.9^\circ$), а противоположные углы (O,N)Mo(O,N) – заметно

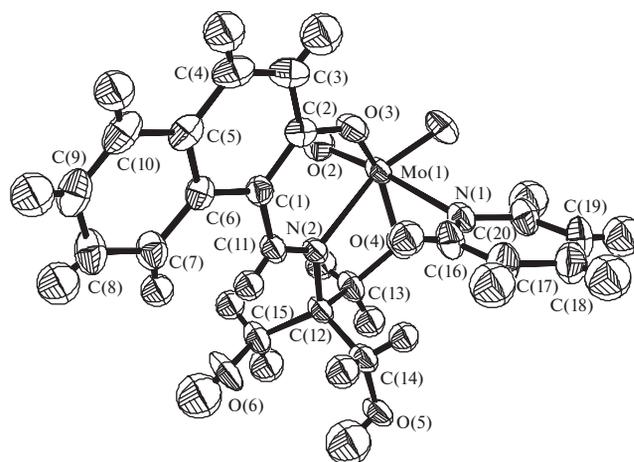


Рис. 1. Строение молекулы **I**. Тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 50%.

меньше 90° ($74.5^\circ\text{--}81.70^\circ$). Самый большой валентный угол в структуре **I** – O(1)MoO(2) 106.0° – увеличен из-за отталкивания кратносвязанных оксолигандов. Углы между противоположными донорными атомами лигандов (O(2)MoN(1) = 172.9° , O(1)MoN(2) = 161.6° , O(3)MoO(4) = 149.4°) в разной степени отклоняются от идеального значения 180° . При координации триденатного лиганда L^1 с атомом металла замыкаются два сопряженных по связи $\text{Mo}-\text{N}(2)$ хелатных цикла: шестичленный MoNC_3O (A) и пятичленный MoNC_2O (B). Металлоцикл A имеет несимметричную твист-конформацию с отклонением в разные стороны от четырех копланарных атомов NC_3 ($\pm 0.016\text{--}0.036 \text{ \AA}$) атомов Mo на 0.299 \AA , O(3) – на -0.088 \AA . Хелатный цикл B имеет несимметричную конформацию с отклонением в одну сторону атомов Mo на 0.211 \AA , C(13) – на -0.560 \AA от плоскости атомов N(2), O(4), C(12). Двугранный угол между копланарными атомами плоскостей A [N(2), C(1), C(2), C(11)] и B [N(2), O(4), C(12)] составляет всего 2.5° .

Молекулы **I** объединены двумя типами водородных связей O–H \cdots O с участием трех (из четырех) атомов кислорода лигандов L: одного хелатного O(4) и двух концевых O(5), O(6). Геометрические параметры водородных связей O(5)–H(5A) \cdots O(4A#1) ($-x + 1, y + 1/2, z + 3/2$): H \cdots O = 1.85 , O \cdots O = $2.723(3) \text{ \AA}$, угол OHO = 167° ; O(6)–H(6A) \cdots O(5#1) ($-x + 1, y + 1/2, z + 3/2$): H \cdots O = 1.85 , O \cdots O = $2.670(3) \text{ \AA}$, угол OHO = 177° . За счет этих водородных связей формируются одномерные цепочки вдоль оси *c* кристалла (рис. 2).

Рентгеноструктурный анализ проведен в ЦКП ФМИ ИОНХ РАН. Работа выполнена в рамках

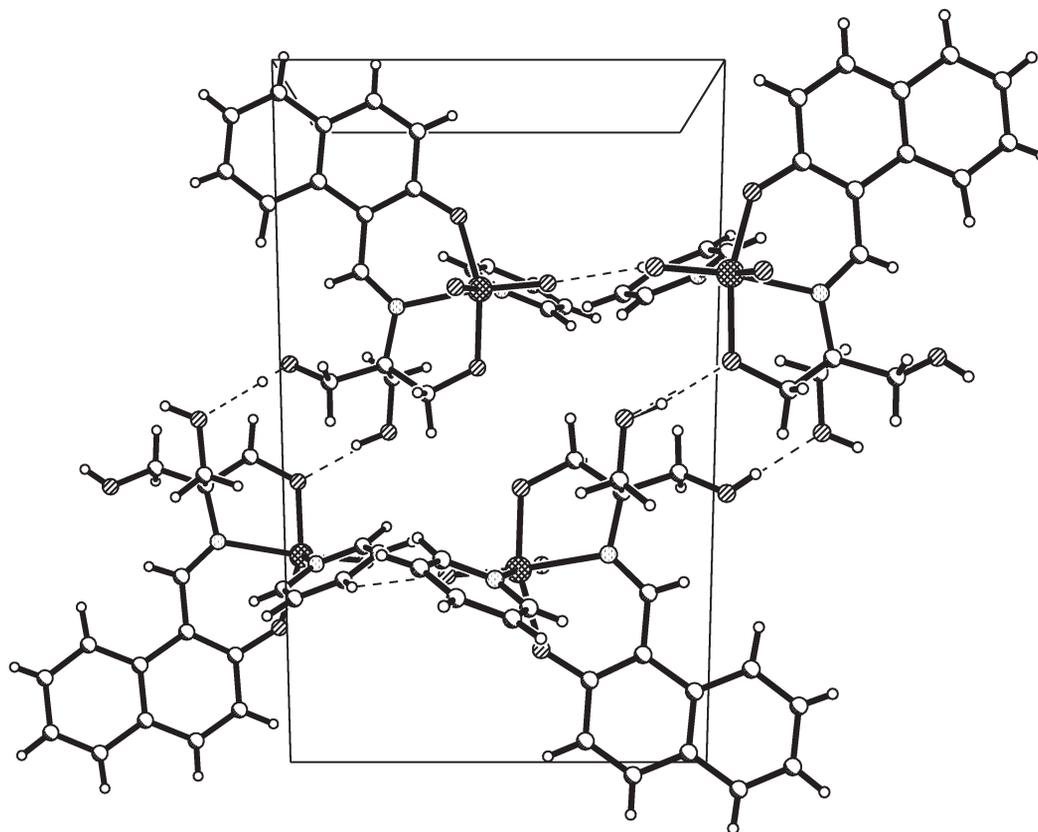


Рис. 2. Объединенные водородными связями (показаны пунктиром) цепочки.

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., Сокол В.И. // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58. № 9. С. 1172.
3. Сергиенко В.С., Абраменко В.Л., Чураков А.В. и др. // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 4. С. 589.
4. Гарновский А.Д., Васильченко И.С., Гарновский Д.А. // Современные аспекты синтеза металлокомплекс. Основы лиганды и методы. Ростов-на-Дону: ЛаПО, 2000. 355 с.
5. Zabierowski P., Szklarzewicz J., Kurpiewska K. et al. // Polyhedron. 2013. V. 49. № 1. P. 74.
6. Sui Y., Zeng X., Fang X. et al. // J. Mol. Catal. A. 2007. V. 270. № 1–2. P. 61.
7. Сергиенко В.С., Абраменко В.Л., Горбунова Ю.Е. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 1. С. 32.
8. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. A. 2008. V. 64. № 1. P. 112.
9. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М: Мир, 1991. 536 с.
10. Порай-Кошиц М.А. // Izv. Jugosl. Cent. Kristallogr. (Zagreb). 1974. № 1. P. 19.