

# СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ДИОКСОМОЛИБДЕНА(VI) С ГИДРАЗОНАМИ β-ДИКАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ. КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ НИКОТИНОИЛГИДРАЗОНА БЕНЗОИЛАЦЕТОНА ( $H_2L^1$ ), БЕНЗОИЛГИДРАЗОНА АЦЕТОАЦЕТАНИЛИДА ( $H_2L^2$ ) И СОЛЬВАТОКОМПЛЕКСА $MoO_2L^1 \cdot MeOH$

© 2022 г. В. С. Сергиенко<sup>а</sup>, В. Л. Абраменко<sup>б,\*</sup>, А. В. Чураков<sup>а</sup>, М. Д. Суражская<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова Российской академии наук, Москва, 119991 Россия

<sup>б</sup> Луганский государственный университет имени Владимира Даля, ул. кв. Молодежный 20-А, Луганск,  
91034 Луганская народная республика

\*e-mail: abramenko@lds.net.ua

Поступило в редакцию 8 февраля 2022 г.

После доработки 14 февраля 2022 г.

Принято к печати 17 февраля 2022 г.

Проведены синтез и исследование строения методом рентгеноструктурного анализа и ИК спектроскопии двух ацилгидразонов – никотиноилгидразона бензоилацетона, бензоилгидразона ацетоацетанилида, а также сольватоконплекса  $MoO_2L^1 \cdot MeOH$ . Молекулы гидразонов кристаллизуются в разных таутомерных формах: энгидразинной ( $H_2L^1$ ) и гидразонной ( $H_2L^2$ ). В каждой из двух органических молекул два плоских шестичленных ароматических цикла соединены зигзагообразными шести- и семизвенными цепями C–C–C–N–N(H)–C и N–C–C–C–N–N–C. Обе органические молекулы стабилизированы межмолекулярными водородными связями N–H...O (а также внутримолекулярной водородной связью N–H...O в структуре  $H_2L^2$ ). Атом молибдена в комплексе имеет октаэдрическую координацию двумя лигандами *цис*-O<sub>2</sub>(оксо), тридентатным (ONO) бис(хелатным) лигандом ( $L^1$ )<sup>2-</sup> и молекулой метанола. Атомы N( $L^1$ ), O(MeOH) находятся в *транс*-позициях к O(оксо), два атома O( $L^1$ ) – в *цис*-положениях к O(оксо) и в *транс*-позициях друг к другу.

**Ключевые слова:** ацилгидразоны, β-дикарбонильные соединения, таутомерия, сольватоконплекс, рентгеноструктурный анализ, ИК спектроскопия

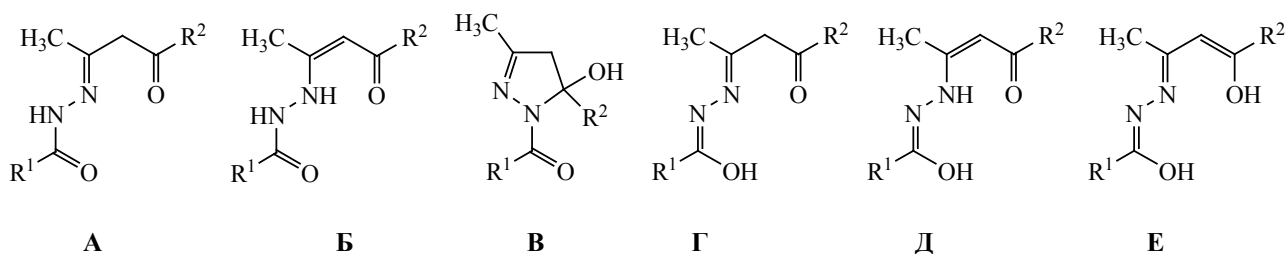
**DOI:** 10.31857/S0044460X22060142, **EDN:** CNPDAN

Продукты конденсации гидразидов кислот с альдегидами и кетонами – ацилгидразоны – классический пример таутомерных лигандных систем, на их основе получены многочисленные комплексные соединения переходных металлов различного состава и строения [1–17], многие из которых перспективны для практического использования в качестве катализаторов [18–22], присадок к го-

рюче-смазочным материалам [23, 24], модельных объектов для изучения механизма биохимических процессов [25–27] и т. д. Ацилгидразоны β-дикарбонильных соединений ( $H_2L$ ) теоретически могут существовать в таутомерных формах А–Е (схема 1) [28, 29].

Методами ИК и ЯМР спектроскопии было показано, что в инертных растворителях ацилгидра-

Схема 1.



зоны β-дикарбонильных соединений существуют исключительно в циклической 5-гидроксипиразолиновой таутомерной форме **В**, тогда как в ДМСО устанавливается равновесие таутомеров **Б** ↔ **В** [28]. Позже циклическое строение ряда кристаллических ацилгидразонов было доказано методом РСА [29–31]. Наряду с циклическим изомером **В** выделен и охарактеризован кристаллический бензоилгидразон бензоилацетона (R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) в нециклической энгидразинной таутомерной форме **Б** [29].

Существенное значение для стабилизации таутомерных форм ацилгидразонов β-дикарбонильных соединений имеет природа заместителей R<sup>1</sup> и R<sup>2</sup>. Результаты проведенных ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C исследований свидетельствуют о том, что в (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO бензоилгидразон ацетоацетанилида (R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH) существует в виде смеси нециклических таутомерных форм имин–цис-енамин–*транс*-енамин в соотношении 1:0.24:0.05 [32]. Плохая растворимость гидразона в (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO позволила проанализировать только сигналы ядер <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C, отнесенные к основным формам имиона, и сигналы <sup>1</sup>H, отнесенные к основным формам енамина; другие таутомерные формы не были установлены.

При образовании внутрикомплексных хелатных соединений происходит перегруппировка связей гидразонов с последующим их депротонированием и образованием двух металлоциклов [28, 29]. Лиганд координирован центральным атомом в дважды депротонированной энгидразин-α-гидроксиазинной таутомерной форме **Д**, не существующей в некоординированной молекуле H<sub>2</sub>L [28].

В развитие представлений о существовании таутомерных форм гидразонов β-дикарбониль-

ных соединений и их стабилизации в комплексах *d*-металлов мы синтезировали и определили кристаллическую структуру двух ацилгидразонов – производных гидразида никотиновой кислоты и бензоилацетона (R<sup>1</sup> = 3-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N, R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) (H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>) и бензоилгидразона ацетоацетанилида (R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH) (H<sub>2</sub>L<sup>2</sup>). Гидразоны H<sub>2</sub>L<sup>1</sup> и H<sub>2</sub>L<sup>2</sup> легко образуются при конденсации соответствующих β-дикарбонильных соединений с гидразидами никотиновой или бензойной кислот в спирте при непродолжительном нагревании с последующим выдерживанием при комнатной температуре до образования бесцветных кристаллов. Комплекс MoO<sub>2</sub>L<sup>1</sup>·MeOH **1** синтезировали методом лигандного обмена между ацетилацетонатом молибденила MoO<sub>2</sub>(Acac)<sub>2</sub> и ацилгидразоном H<sub>2</sub>L<sup>1</sup> в кипящем метаноле. Поскольку в комплексе **1** и комплексах аналогичного состава сольватные молекулы координированы атомом молибдена в качестве лигандов, структурные формулы комплексов будем изображать формулой [MoO<sub>2</sub>(L<sup>1</sup>)(MeOH)].

Данные ИК спектроскопии свидетельствуют о нециклическом строении молекул H<sub>2</sub>L<sup>1</sup> и H<sub>2</sub>L<sup>2</sup>. В высокочастотной области полосы поглощения при 3115 (H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>) и 3282, 3250 см<sup>-1</sup> (H<sub>2</sub>L<sup>2</sup>) относятся к валентным колебаниям групп NH. В области более низких частот (~1610–1680 см<sup>-1</sup>) проявляются полосы «амид I» (в основном ν<sub>C=O</sub>), «амид II» при ~1510–1570 см<sup>-1</sup> (ν<sub>C-N</sub> + δ<sub>N-H</sub>), «амид III» при 1340, 1307 см<sup>-1</sup> (ν<sub>C-N</sub> + δ<sub>N-H</sub>) и 1026, 904 см<sup>-1</sup> (ν<sub>N-N</sub>) [32].

В ИК спектре комплекса **1** исчезают полосы колебаний ν<sub>N-H</sub> и ν<sub>C=O</sub>, но отмечается интенсивная полоса при 1593 см<sup>-1</sup>, которую следует отнести к валентным и деформационным колебаниям системы сопряженных связей двух металлоциклов дважды депротонированной молекулы лиганда H<sub>2</sub>L<sup>1</sup> [28]. Сильный дублет при 931 и 900 см<sup>-1</sup> обусловлен антисимметричными и симметричными

**Таблица 1.** Кристаллографические данные и основные характеристики эксперимента для комплекса **1** и лигандов  $H_2L^1$ ,  $H_2L^2$ 

Параметр	<b>1</b>	$H_2L^1$	$H_2L^1$
Цвет	Темно-красный	Бесцветный	Бесцветный
Брутто-формула	$C_{17}H_{17}Mo N_3O_5$	$C_{16}H_{16}N_3O_2$	$C_{17}H_{17}N_3O_2$
$M$	439.27	281.31	295.33
Размер кристалла, мм	0.22×0.01×0.01	0.38×0.13×0.10	0.30×0.15×0.05
Сингония	Ромбическая	Моноклиная	Моноклиная
Пространственная группа	$P2_12_12_1$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
$a$ , Å	8.1347(7)	15.628(3)	12.444(4)
$b$ , Å	13.281(1)	9.576(2)	11.0829(4)
$c$ , Å	16.242(2)	9.707(2)	11.9094(4)
$\beta$ , град	90	91.11(3)	108.572(1)
$V$ , Å <sup>3</sup>	1754.7(3)	1452.4(5)	1519.4(9)
$Z$	2	4	4
$d_{\text{выч}}$ , г/см <sup>3</sup>	1.663	1.286	1.291
$\mu_{\text{Mo}}$ , мм <sup>-1</sup>	0.781	0.709	0.870
$F(000)$	888	592	624
$T$ , К	150	393	393
Область $\theta$ , град	1.98–26.99	5.42–69.96	2.55–29.00
Интервалы индексов	$-9 \geq h \geq 10$ , $-16 \geq k \geq 16$ , $-15 \geq l \geq 20$	$-18 \geq h \geq 18$ , $-11 \geq k \geq 11$ , $-11 \geq l \geq 11$	$-18 \geq h \geq 14$ , $-9 \geq k \geq 9$ , $-1 \geq l \geq 12$
Общее число отражений/ независимых [ $R_{\text{int}}$ ]	10862/3780 [0.0563]	10024/2744 [0.2293]	1906/850 [0.0525]
Полнота по $\theta$ , %	98.7	99.6	100.0
Число уточняемых параметров	241	195	110
GOOF по $F^2$	0.989	0.800	1.104
$R_1$ [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	0.0420	0.0516	0.0991
$wR_2$ (все данные)	0.0929	0.1726	$R_1$ 0.1148, $wR_2$ 0.2285
Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å <sup>3</sup>	0.612/–0.924	0.332/–0.315	2.430/–2.576

валентными колебаниями группы *цис*-MoO<sub>2</sub>-группы. В низкочастотной области в ИК спектре комплекса появляются новые полосы при 680 и 575 см<sup>-1</sup>, отнесенные к валентным колебаниям связей Mo–N<sub>L</sub> и Mo–O<sub>L</sub> соответственно.

Таким образом, на основании результатов элементного анализа, спектроскопических исследований и с учетом литературных данных [33] можно предположить, что полученный комплекс имеет мономерное октаэдрическое строение с двумя кратно-связанными оксоатомами в *цис*-положении. Остальные вершины октаэдра занимают два атома кислорода и атом азота дважды депротонированной молекулы гидразона и атом кислорода координированной молекулы метанола.

Данные ИК спектроскопии находятся в соответствии с результатами рентгеноструктурного анализа соединений **1**,  $H_2L^1$  и  $H_2L^2$  (табл. 1). Двухосновный лиганд ( $L^1$ )<sup>2-</sup> координирован центральным атомом молибдена тридентатным бис(хелатным) способом (ONO). Атом N<sub>L</sub><sup>1</sup> расположен в *транс*-положении к кратно-связанному оксолиганду, два атома O<sub>L</sub><sup>1</sup> находятся в *цис*-позициях к лигандам O<sub>оксо</sub> и в *транс*-положении друг к другу. Шестую позицию в координационном октаэдре MoO<sub>5</sub>N комплекса **1** в *транс*-положении к оксолиганду группы MoO<sub>2</sub><sup>2+</sup> занимает атом O сольватной молекулы метанола.

Средняя длина связи Mo–O<sub>оксо</sub> 1.708(5) Å. Расстояния Mo–N<sub>L</sub><sup>1</sup> и Mo–O<sub>MeOH</sub> [2.221(5) и

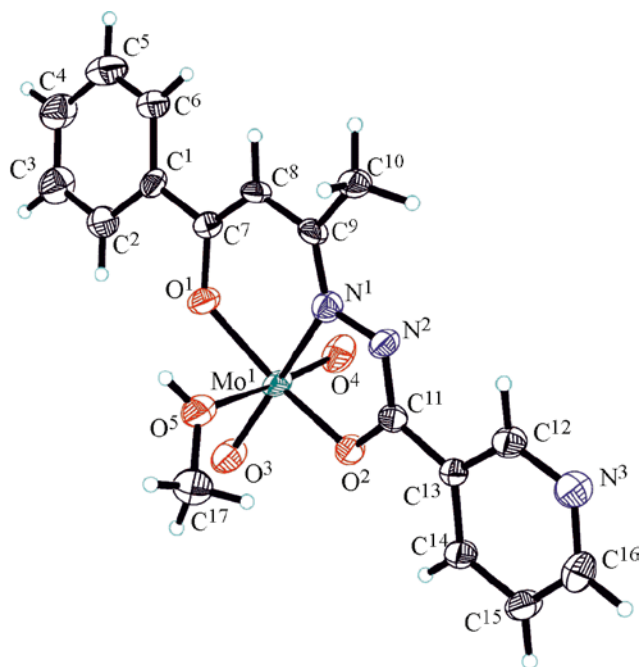


Рис. 1. Общий вид молекулы комплекса  $\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{MeOH})$  **1** в кристалле. Тепловые эллипсоиды показаны с 50%-ной вероятностью.

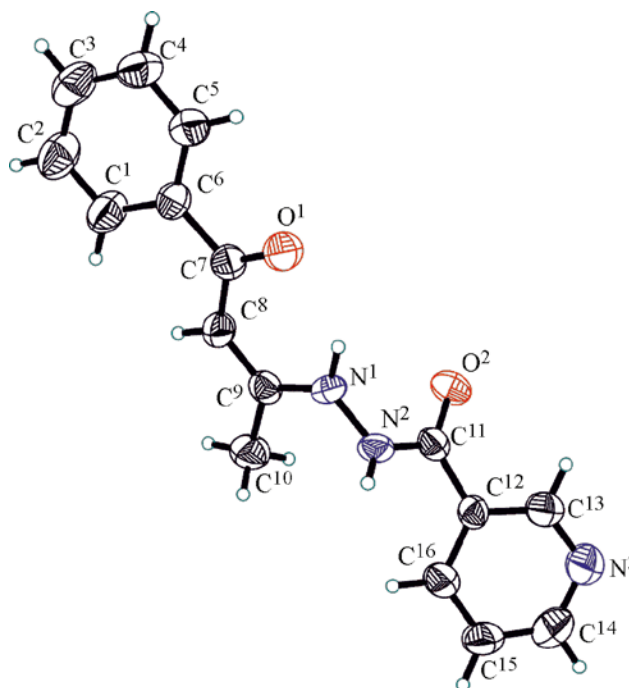


Рис. 2. Общий вид молекулы  $\text{H}_2\text{L}^1$  в кристалле. Тепловые эллипсоиды показаны с 50%-ной вероятностью.

2.324(5) Å соответственно] сильно увеличены вследствие структурного проявления *транс*-влияния кратносвязанного лиганда  $\text{O}_{\text{оксо}}$ . Обычные связи  $\text{Mo}-\text{O}_{\text{L}}^1$  в *цис*-положениях к лигандам  $\text{O}_{\text{оксо}}$  и в *транс*-положении друг к другу [средняя длина 1.983(4) Å] заметно короче, чем связь  $\text{Mo}-\text{O}_{\text{MeOH}}$  (в среднем на 0.341 Å). Лиганд  $(\text{L}^1)^{2-}$  в структуре комплекса **1** при координации атомом металла замыкает два хелатных кольца, сочлененных по связи  $\text{Mo}-\text{N}$ : шестичленное  $\text{MoNC}_3\text{O}$  и пятичленное  $\text{MoN}_2\text{CO}$ .

Валентные углы при атоме металла в координационном полиэдре  $\text{MoO}_5\text{N}$  в данной структуре существенно (и закономерно) отклоняются от идеальных значений 90 и 180°. Наибольший угол  $\text{O}_{\text{оксо}}-\text{Mo}-\text{O}_{\text{оксо}}$  105.4(2)°. Четыре угла  $\text{O}_{\text{оксо}}-\text{Mo}-\text{O}_{\text{L}}^1$  96.9(2)–103.0(2)° также превышают 90°. Углы в металлочиклах  $\text{O}_{\text{L}}^1-\text{Mo}-\text{N}_1$  71.9(2) и 81.8(3)° значительно меньше 90°, как и угол  $\text{N}_1-\text{Mo}-\text{O}_{\text{MeOH}}$  [78.2(2)°]. Угол *транс*- $\text{O}_{\text{L}}^1-\text{Mo}-\text{O}_{\text{L}}^1$  149.2(3)° более чем на 30° отклоняется от 180°. Заметно меньше отклонены от 180° углы  $\text{O}_{\text{оксо}}-\text{Mo}-\text{N}_1$  160.3(3)° и  $\text{O}_{\text{оксо}}-\text{Mo}-\text{O}_{\text{MeOH}}$  170.4(3)°. Общий вид молекулы комплекса **1** в кристалле приведен на рис. 1. В

структуре нет коротких внутри- и межмолекулярных контактов.

Кристаллическая структура комплекса **1** была исследована ранее при комнатной температуре 296 К (**1'**) [34]. Наши исследования структуры комплекса **1** проведены при низкой температуре (150 К). Параметры и объемы элементарной ячейки в комплексах **1** и **1'** существенно расходятся:  $a$  7.1752(9) и 7.3211(5),  $b$  10.1375(12) и 10.1465(5),  $c$  10.0374(12) и 10.1294(7) Å,  $\beta$  98.574(4) и 98.242(6)°,  $V$  721.95(15) и 744.68(8) Å<sup>3</sup> соответственно.

Сходное с комплексом **1** строение имеют еще 9 сольватных комплексов  $\text{MoO}_2\text{L}^n\cdot\text{Solv}$  с основаниями Шиффа  $(\text{L}^n)^{2-}$  – тридентатными (O,N,O) бис(хелатными) гидразоновыми лигандами:  $[\text{MoO}_2(\text{L}^3)(\text{MeOH})]$  {исследован методом PCA при 150 (**2a**) [35] и 293 К (**2b**) [36]},  $[\text{MoO}_2(\text{L}^4)(\text{Me}_2\text{SO})]$  (**3**) [35],  $[\text{MoO}_2(\text{L}^5)(\text{MeOH})]$  (**4**) [37],  $[\text{MoO}_2(\text{L}^6)(\text{OPPh}_3)]$  (**5**) [37],  $[\text{MoO}_2(\text{L}^7)(\text{MeOH})]$  (**6**) [36],  $[\text{MoO}_2(\text{L}^8)(\text{MeOH})]$  (**7**) [36],  $[\text{MoO}_2(\text{L}^9)(\text{MeOH})]$  (**8**) [38],  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{10})(\text{MeOH})]$  (**9**) [38] и  $[\text{MoO}_2(\text{L}^{11})(\text{EtOH})]$  (**10**) [39];  $\text{H}_2\text{L}^3$  – изоникотиноилгидразон ацетилацетона;  $\text{H}_2\text{L}^4$  – бензоил-

**Таблица 2.** Средние межатомные расстояния (Å) в мономерных октаэдрических комплексах MoO<sub>2</sub>(L<sup>n</sup>)·Solv

Комплекс	Mo=O <sub>оксо</sub>	Mo–O <sub>L<sup>n</sup> цис</sub>	Mo–N <sub>L<sup>n</sup> транс</sub>	Mo–O <sub>Solv транс</sub>	Δ(=O) <sup>a</sup>	Ссылка
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>1</sup> )(MeOH)] ( <b>1</b> )	1.708(5)	1.983(4)	2.221(5)	2.324(5)	0.341	Данная работа
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>3</sup> )(MeOH)], 150 К ( <b>2a</b> )	1.698(2)	1.985(2)	2.216(2)	2.333(2)	0.348	[35]
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>3</sup> )(MeOH)], 293 К ( <b>2b</b> )	1.695(2)	1.988(2)	2.219(2)	2.351(2)	0.363	[36]
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>4</sup> )(Me <sub>2</sub> SO)] ( <b>3</b> )	1.695(3)	1.969(3)	2.217(3)	2.316(3)	0.347	[35]
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>5</sup> )(MeOH)] ( <b>4</b> )	1.694(3)	1.961(3)	2.243(3)	2.356(3)	0.395	[37]
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>6</sup> )(OPPh <sub>3</sub> )] ( <b>5</b> )	1.694(2)	1.960(2)	2.226(4)	2.239(2)	0.279	[37]
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>7</sup> )(MeOH)] ( <b>6</b> )	1.697(2)	1.958(1)	2.245(2)	2.367(2)	0.409	[36]
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>8</sup> )(MeOH)] ( <b>7</b> )	1.693(3)	1.964(2)	2.245(2)	2.359(3)	0.395	[36]
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>9</sup> )(MeOH)] ( <b>8</b> )	1.696(3)	1.965(2)	2.250(2)	2.333(2)	0.368	[38]
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>10</sup> )(MeOH)] ( <b>9</b> )	1.690(3)	1.956(3)	2.224(4)	2.392(4)	0.436	[38]
[MoO <sub>2</sub> (L <sup>11</sup> )(EtOH)] ( <b>10</b> )	1.684(4)	1.977(4)	2.254(4)	2.290(4)	0.313	[39]

<sup>a</sup> Δ(=O) – разность длин связей [Mo–O<sub>Solv</sub>] и [Mo–O<sub>L</sub>].

гидразон бензоилацетона; H<sub>2</sub>L<sup>5</sup> – бензоилгидразон салицилового альдегида; H<sub>2</sub>L<sup>6</sup> – бензоилгидразон бензоилацетона; H<sub>2</sub>L<sup>7</sup> – (4-оксо-4-фенилбутан-2-илиден)изоникотиноилгидразид; H<sub>2</sub>L<sup>8</sup> – (2,3-дигидроксибензилиден)бензогидразид; H<sub>2</sub>L<sup>9</sup> – изоникотиноилгидразон салицилового альдегида; H<sub>2</sub>L<sup>10</sup> – α-нафтилацетилгидразон салицилового альдегида; H<sub>2</sub>L<sup>11</sup> – никотиноилгидразон 5-нитросалицилового альдегида.

Геометрические параметры комплексов **2–10** сопоставимы с большинством аналогичных величин в исследованном нами соединении **1** (табл. 2): интервал средних значений связей Mo=O<sub>оксо</sub> 1.684–1.698, Mo–N<sub>L<sup>n</sup> транс</sub> 2.216–2.254, Mo–O<sub>L<sup>n</sup> цис</sub> 1.956–1.988 Å. Исключение составляют длины связей Mo–O<sub>Solv транс</sub>, разброс значений для которых достаточно велик (2.239–2.392 Å): минимальное расстояние Mo–O(Solv)<sub>транс</sub> в сольватной молекуле трифенилфосфиноксида в структуре **5** (2.239 Å), а связи Mo–O<sub>MeOH транс</sub> в структурах **2a**, **б**, **4**, **6–9** – самые длинные (2.333–2.392 Å). Расстояния Mo–O<sub>EtOH транс</sub> в структуре **10** (2.290 Å) и Mo–O<sub>Me<sub>2</sub>SO транс</sub> в структуре **3** (2.316 Å) имеют промежуточные значения.

Общий вид молекулы H<sub>2</sub>L<sup>1</sup> приведен на рис. 2. В структуре два плоских цикла – бензольный, C<sup>1</sup>–C<sup>6</sup>, и пиридиновый, C<sup>12</sup>–C<sup>16</sup>, N<sup>3</sup>, – связаны зигзагообразной шестизвенной цепью, C<sup>7</sup>–C<sup>8</sup>Н–C<sup>9</sup>–N<sup>1</sup>–N<sup>2</sup>Н–C<sup>11</sup>. При координации атомом молибдена дважды депротонированного (по атомам N<sup>1</sup> и N<sup>2</sup>)

лиганда (L<sup>1</sup>)<sup>2-</sup> ряд геометрических параметров изменяется мало [например, длины связей N<sup>1</sup>–N<sup>2</sup> 1.377(3) и 1.402(7) Å соответственно в молекуле H<sub>2</sub>L<sup>1</sup> и в комплексе **1**]. Наиболее существенно изменяются расстояния С–О: при координации кислорода молибденом в комплексе **1** эта связь удлиняется в среднем на 0.103 Å (от 1.233 Å в молекуле H<sub>2</sub>L<sup>1</sup> до 1.336 Å в комплексе **1**). В кристалле молекулы H<sub>2</sub>L<sup>1</sup> объединены посредством водородных связей N<sup>2</sup>–H<sup>2B</sup>…O<sup>2</sup> (x, -y, z+1/2) [N–H 0.86(2), H…O 1.98(2), N…O 2.822(2) Å, угол ННО 166(2)°] в бесконечные 2D-цепи вдоль оси c кристалла.

В молекуле H<sub>2</sub>L<sup>2</sup> (рис. 3a) два плоских бензольных кольца C<sup>5</sup>–C<sup>10</sup> и C<sup>12</sup>–C<sup>17</sup> соединены зигзагообразной семизвенной цепью N<sup>3</sup>–C<sup>1</sup>–C<sup>2</sup>–C<sup>3</sup>–N<sup>1</sup>–N<sup>2</sup>–C<sup>11</sup>. Молекула стабилизирована внутримолекулярной водородной связью N<sup>2</sup>–H<sup>2</sup>…O<sup>1</sup> [N–H 0.90(2), O…H 2.00(1), N…O 2.816(1) Å, угол ННО 150(1)°], замыкающей семичленный Н-цикл ОС<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Н. Молекулы H<sub>2</sub>L<sup>2</sup> соединены межмолекулярными водородными связями N<sup>3</sup>–H<sup>3</sup>…O<sup>2</sup> (1–x, -y-1/2, z+1/2) [N–H 0.88(2), O…H 2.03(2), N…O 2.877(1) Å, угол ННО 166(1)°], формирующими зигзагообразные 1D-цепи вдоль оси b кристалла (рис. 3б).

Различия таутомерных форм двух органических молекул состоят в том, что соединение H<sub>2</sub>L<sup>1</sup> кристаллизуется в энгидразинной форме **Б** с двумя протонированными атомами азота; в молекуле H<sub>2</sub>L<sup>2</sup> реализуется гидразонная форма **А** с одним

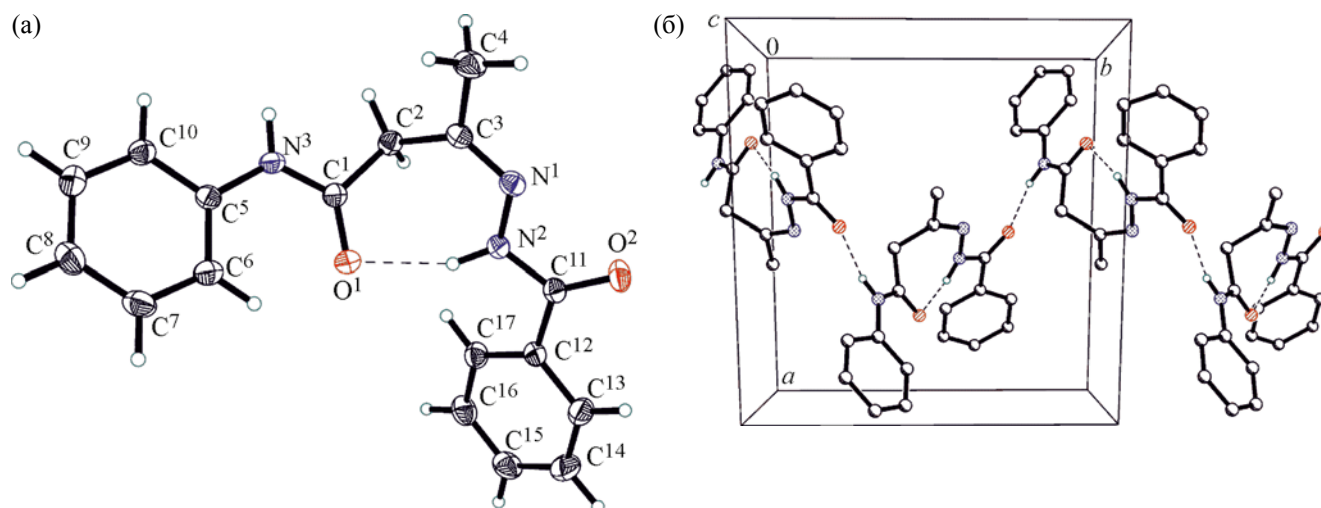


Рис. 3. Общий вид молекулы  $H_2L^2$  в кристалле (а) и объединенные водородными связями (показаны пунктирными линиями) 1D-цепи вдоль оси  $b$  в кристалле соединения  $H_2L^2$  (б). Тепловые эллипсоиды показаны с 50%-ной вероятностью.

протонированным атомом азота  $N^2$  (протонирован также атом  $N^3$  заместителя  $R^1$ , схема 1).

Таким образом, представленные результаты исследований подтверждают, что кристаллические ацилгидразоны  $\beta$ -дикарбонильных соединений могут существовать как в циклической 5-гидроксипиразолиновой таутомерной форме **B**, так и в виде нециклических таутомеров. В органических растворителях, по литературным данным, ацилгидразоны  $\beta$ -дикарбониллов существуют в виде равновесной смеси различных форм, соотношение между которыми определяется природой растворителя и ацилгидразонов. Образование сольваток комплексов диоксомолибдена(VI), как и в случае комплексообразования других  $d$ -металлов [1–5], сопровождается депротонированием двухосновных тридентатных ацилгидразонов с замыканием пяти- и шестичленных металлоциклов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Элементный анализ проводили с помощью анализатора Carlo Erba 1106 (Elemental Analyzer C, H, N). Количество молибдена в комплексах определяли весовым методом после прокаливания навески до образования оксида  $MoO_3$ . ИК спектры регистрировали на спектрофотометре с Фурье-преобразованием PerkinElmer Spectrum 65 методом нарушенного полного внутреннего отражения

(НПВО) на кристалле алмаза в интервале частот  $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ .

РСА соединений **1** и  $H_2L^2$  выполнен на автоматическом дифрактометре Bruker D8 Venture при температуре 150 К ( $MoK_\alpha$ -излучение,  $\lambda$  0.71073 Å, графитовый монохроматор). РСА соединения  $H_2L^1$  проведен на автоматическом дифрактометре Enraf-Nonius CAD-4 при 298 К ( $CuK_\alpha$ -излучение,  $\lambda$  1.54178 Å, графитовый монохроматор). Поправка на поглощение введена на основании измерений интенсивностей эквивалентных отражений [40]. Все три структуры расшифрованы прямым методом; все не водородные атомы уточнены полноматричным анизотропным МНК по  $F^2$  (SHELXTL [41]). Все атомы водорода (кроме гидроксильного  $H^1$  в структуре **1** и протонов при атомах N, O в структуре соединений  $H_2L^1$  и  $H_2L^2$ , найденных из разностного ряда Фурье и уточненных изотропно), помещены в рассчитанные позиции и уточнены с использованием схемы *наездника*. Основные кристаллографические данные и параметры определения всех трех структур см. в табл. 1. Структурные характеристики соединений депонированы в Кембриджский банк структурных данных (CCDC 2113228, 2119528, 2113229 для соединений **1**,  $H_2L^1$ ,  $H_2L^2$  соответственно).

Гидразоны  $H_2L^1$  и  $H_2L^2$  получали конденсацией гидрозида никотиновой кислоты с бензоила-

цетоном ( $\text{H}_2\text{L}^1$ ) или бензоилгидразида с ацетоацетанилидом ( $\text{H}_2\text{L}^2$ ) в спирте [36]. К раствору 1.62 г (0.01 моль) бензоилацетона или 1.77 г (0.01 моль) ацетоацетанилида в 20 мл метанола добавляли раствор 1.37 г (0.01 моль) никотиноилгидразида или с 1.36 г гидразида бензойной кислоты, смесь кипятили 10 мин и оставляли для кристаллизации при комнатной температуре на сутки. Выпавшие бесцветные кристаллы отфильтровывали на фильтре Шотта, промывали холодным метанолом и сушили в вакуум-эксикаторе над  $\text{CaCl}_2$ .

**N'-[(1Z)-1-Метил-3-оксо-3-фенилпроп-1-ен-1-ил]никотиногидразид ( $\text{H}_2\text{L}^1$ ).** Выход ~75%, т. пл. 137–139°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3112, 3054, 2934, 1681, 1569, 1496, 1419, 1338, 1288, 1249, 1171, 130, 1093, 1066, 1019, 922, 876, 841, 818, 770, 709, 663, 612, 557, 517, 482. Найдено, %: С 68.26; Н 5.45; N 14.88.  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$ . Вычислено, %: С 68.31; Н 5.37; N 14.94. *M* 281.32.

**(3E)-3-(Бензоилгидразоно)-N-фенилбутанамид ( $\text{H}_2\text{L}^2$ ).** Выход 82%, т. пл. 210–212°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3282, 3250, 3197, 3140, 3090, 3050, 2996, 1744 сл, 1647, 1614, 1557, 1516, 1487, 1442, 1340, 1307, 1146, 1068, 1026, 933, 904, 830, 797, 763, 686, 567, 509, 418, 404. Найдено, %: С 69.05; Н 5.74; N 14.28.  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$ . Вычислено %: С 69.13; Н 5.80; N 14.23. *M* 295.346.

**Комплекс 1.** К кипящему раствору 0.326 г (0.001 моль)  $\text{MoO}_2(\text{Acac})_2$  в 10 мл MeOH добавляли при перемешивании горячий раствор 0.281 г (0.001 моль) соединения  $\text{H}_2\text{L}^1$  в том же растворителе. Смесь кипятили 10 мин (при этом смесь упаривалась) и оставляли при комнатной температуре для кристаллизации. Из образовавшегося темно-красного раствора выпадали хорошо сформированные красные кристаллы комплекса **1**, которые после отделения на фильтре сушили в эксикаторе над  $\text{CaCl}_2$ . При нагревании выше 150°C комплекс десольватируется, при температуре выше 250°C плавится с разложением. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3004, 2724, 2541, 1593, 1553, 1481, 1418, 1373, 1334, 1233, 1286, 1139, 1102, 1024, 931, 900, 814, 768, 703, 680, 605, 575, 493, 446, 423. Найдено, %: Mo 21.87; С 46.43; Н 3.97; N 9.52.  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{MoN}_3\text{O}_5$ . Вычислено, %: Mo 21.84; С 46.48; Н 3.90; N 9.57. *M* 439.28.

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Абраменко Виктор Леонидович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3377-4697>

Сергиенко Владимир Семенович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2743-8921>

Чураков Андрей Викторович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3336-4022>

Суражская Марина Даниловна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5686-5407>

## ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН в области фундаментальных научных исследований.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Abdu A.M., Al-Fakeh M.S., Alhagri I.A., Alhakimi A.N., Saeed S.E.-S., Shakdofa A.M.E., Shakdofa M.M.E.* // J. Korean Chem. Soc. 2021. Vol. 65. N 2. P. 93. doi 10.5012/jkcs.2021.65.2.93
2. *Busch R., Carter A.B., Konidaris K.F., Kühne I.A., González R., Anson Ch.E., Powell A.K.* // Chemistry Eur. J. 2020. Vol. 26. N 51. P. 11835. doi 10.1002/chem.202001668
3. *Kuriakose D., Kurup M.R.P.* // Polyhedron. 2019. Vol. 170. P. 749. doi 10.1016/j.poly.2019.06.041
4. *Liang M., Zou D.-H.* // Inorg. Nano-Met. Chem. 2017. Vol. 47. N 1. P. 110. doi 10.1080/15533174.2016.1149730
5. *Majumder S., Pasayat S., Roy S., Dash S.P., Dhaka S., Maurya M.R., Reichelt M., Reuter H., Brzezinski K., Dinda R.* // Inorg. Chim. Acta. 2018. Vol. 469. P. 366. doi 10.1016/j.ica.2017.09.043
6. *Kargar H., Fallah-Mehrjardi M., Behjatmanesh-Ardakani R., Munawar K.S., Ashfaq M., Tahir M.N.* // Trans. Met. Chem. 2021. Vol. 46. N 6. P. 437. doi 10.1007/s11243-021-00460-w
7. *Гамов Г.А., Завалишин М.Н.* // ЖНХ. 2021. Т. 66. № 10. С. 1474. doi 10.31857/S0044457X21100056; *Gamov G.A., Zavalishin M.N.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. Vol. 66. N 10. P. 1561.
8. *Завалишин М.Н., Гамов Г.А., Хохлова А.Ю., Гашишкова А.В., Шарнин В.А.* // ЖНХ. 2020. Т. 65. № 1. С. 117. doi 10.31857/S0044457X20010201; *Zavali-*

- shin M.N., Gamov G.A., Khokhlova A.Yu., Gashnikova A.V., Sharnin V.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. Vol. 65. N 1. P. 119. doi 10.1134/S0036023620010209
9. Sang Y.-L., Zhang X.-H., Lin X.-S., Liu Y.-H., Liu X.-Y. // J. Coord. Chem. 2020. Vol. 73. N 1. P.164. doi 10.1080/00958972.2019.1707192
10. Cvijanović D., Pisk J., Pavlović G., Šišak-Jung D., Matković-Calogović D., Cindrić M., Agustin D., Vrdoljak V. // New J. Chem. 2019. Vol. 43. N 4. P. 1791. doi 10.1039/c8nj04074e
11. Pisk J., Rubčić M., Kuzman D., Cindrić M., Agustin D., Vrdoljak V. // New J. Chem. 2019. Vol. 43. N 14. P. 5531. doi 10.1039/c9nj00229d
12. Mohan B., Choudhary M., Bharti S., Jana A., Das N., Muhammad S., Al-Sehemi A.G., Kumar S. // J. Mol. Struct. 2019. Vol. 1190. P. 54. doi 10.1016/j.molstruc.2019.04.05
13. Sahani A.J., Jayaram R.V., Burange A.S. // Mol. Catal. 2018. Vol. 450. P. 14. doi 10.1016/j.mcat.2018.02.028
14. Lakma A., Hossain S. M., Van Leusen J., Kögerler P., Singh A. K. // Dalton Trans. 2019. Vol. 48. N 22. P. 7766. doi 10.1039/c9dt01041f
15. Hossain S.M., Lakma A., Pradhan R.N., Demeshko S., Singh A.K. // Dalton Trans. 2017. Vol. 46. N 37. P. 12612. doi 10.1039/c7dt02433a
16. Maurya M.R., Tomar R., Rana L., AVECILLA F. // Eur. J. Inorg. Chem. 2018. Vol. 2018. N 25. P. 2952. doi 10.1002/ejic.201800440
17. Maurya M.R., Dhaka S., AVECILLA F. // Polyhedron. 2015. Vol. 96. P. 79. doi 10.1016/j.poly.2015.05.001
18. Moradi-Shoeili Z., Boghae D.M., Amini M., Bagherzadeh M., Notas B. // Inorg. Chem. Commun. 2013. Vol. 27. P. 26. doi 10.1016/j.inoche.2012.10.016
19. Pasayat S., Dash S.P., Roy S., Dinda R., Dhaka S., Maurya M.R., Kaminsky W., Patil Y.P., Nethaji M. // Polyhedron. 2014. Vol. 67. P. 1. doi 10.1016/j.poly.2013.08.055
20. Kurbah S.D., Kumar A., Syiemlieh I., Asthana M., Lal R.A. // Inorg. Chem. Commun. 2017. Vol. 86. P. 1. doi 10.1016/j.inoche.2017.09.016
21. Maurya M.R., Rana L., AVECILLA F. // Polyhedron. 2017. Vol. 126. P. 60. doi 10.1016/j.poly.2017.01.006
22. Hu X.-M., Xue L.-W., Zhang C.-X., Zhao G.-Q. // Synth. React. Inorg. Met.-Org. Nano-Met. Chem. 2014. Vol. 44. P. 713. doi 10.1080/15533174.2013.790435
23. Jaiswal V., Gupta S.R., Rastogi R.B., Kumar R., Singh V.P. // J. Mater. Chem. (A). 2015. Vol. 3. N 9. P. 5092. doi 10.1039/c4ta05663a
24. Rastogi R.B., Maurya J.L., Jaiswal V. // Tribol. Trans. 2013. N 56. P. 592. doi org/10.1080/10402004.2012.748115
25. Pisk J., Bilić L., Đaković M., Cvijanović D., Damjanović V., Lovrić J., Rubčić M., Vrdoljak V., Cindrić M. // Polyhedron. 2018. Vol. 145. P. 70. doi 10.1016/j.poly.2018.02.003
26. Cordas C.M., Moura J.J.G. // Coord. Chem. Rev. 2019. Vol. 394. P. 53. doi 10.1016/j.ccr.2019.05.005
27. Asha T.M., Kurup M.R.P. // Polyhedron. 2019. Vol. 169. P. 151. doi 10.1016/j.poly.2019.04.045
28. Юсупов В.Г., Насирдинов С.Д., Якимович С.И., Парниев Н.Я. // Коорд. хим. 1984. Т. 10. № 3. С. 387.
29. Kraudelt H., Ludwig E., Schilde U., Uhlemann E. // Z. Naturforsch. 1995. Bd 51b. S. 95.
30. Kargar H., Kia R., Froozandeh F., Sadr M.H., Tahir M.N. // Acta Crystallogr. (E). 2011. Vol. 67. P. o209. doi 10.1107/S160053681005275X
31. Kargar H., Kia R., Moghadamm M., Tahir M.N. // Acta Crystallogr. (E). 2011. Vol. 67. P. o367. doi 10.1107/S1600536811000948
32. Paciorek P., Szklarzewicz J., Trzewik B., Cież D., Nitek W., Hodorowicz M., Jurowska A. // J. Org. Chem. 2021. Vol. 86. P. 1649. doi 10.1021/acs.joc.0c02451
33. Abramenko V.L., Sergienko V.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. Vol. 54. N 13. P. 2031. doi 10.1134/S0036028691.30014
34. Vrdoljak V., Mandarić M., Hrenar T., Dilović I., Pisk J., Pavlović G., Cindrić M., Agustin D. // Cryst. Growth Design. 2019. Vol. 19. P. 3000. doi 10.1021/acs.cgd.9b00231
35. Сергиенко В.С., Абраменко В.Л., Чураков А.В., Суражская М.Д. // ЖНХ. 2021. Т. 66. № 12. С. 1732. doi 10.31857/S0044457X21120151; Sergienko V.S., Abramenko V.L., Churakov A.V., Surazhskaya M.D. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. Vol. 66. N 12. P. 1854. doi 10.1134/S0036023621120159
36. Nandy M., Shit S., Rizzoli C., Pilet G., Mitra S. // Polyhedron. 2015. Vol. 88. P.63. doi 10.1016/j.poly.2014.12.017
37. Banße W., Ludwig E., Shilde U., Uhlemann E., Weller F., Lehmann A. // Z. anorg. allg. Chem. 1995. Bd 621. N 7. S. 1275. doi 10.1002/zaac.19956210730
38. Сергиенко В.С., Абраменко В.Л., Миначева Л.Х., Порай-Кошиц М.А., Сахарова В.Г. // Коорд. хим. 1993. Т.19. № 1. С. 28.
39. Kargar H., Porootan P., Fallah-Mehrjardi M., Behjatmanesh-Ardakani R., Rudbayi H.A., Munawar K.S., Ashfaq M., Tahir M.N. // Inorg. Chim. Acta. 2021. Vol. 523. P. 120414. doi 10.1016/j.ica.2021.120414
40. Sheldrick G.M. SADABS. Program for scaling and correction of area detector data. University of Göttingen. Germany, 1997.
41. Sheldrick G.M. // Acta. Crystallogr. (C). 2015. Vol. 71. P. 3. doi 10.1107/S2053229614024218



# Synthesis and Structure of Dioxomolibdenum(VI) Complexes with $\beta$ -Dicarbonyl Compounds Hydrazones. Crystal Structures of Benzoylacetone Nicotinoylhydrazone ( $H_2L^1$ ), Acetoacetanilide Benzoylhydrazone ( $H_2L^2$ ), and $MoO_2L^1 \cdot MeOH$ Solvate

V. S. Sergienko<sup>a</sup>, V. L. Abramenko<sup>b,\*</sup>, A. V. Churakov<sup>a</sup>, and M. D. Surashskaja<sup>a</sup>

<sup>a</sup> N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

<sup>b</sup> V. Dahl Lugansk State University, Lugansk, 91034 Ukraine

\*e-mail: abramenko@lds.net.ua

Received February 8, 2022; revised February 14, 2022; accepted February 17, 2022

Synthesis and structural investigation of two acetylhydrazones, namely benzoylacetone nicotinoylhydrazone ( $H_2L^1$ ), acetoacetanilide benzoylhydrazone ( $H_2L^2$ ), and also  $MoO_2L^1 \cdot MeOH$  solvate, were performed by single crystal X-ray diffraction and IR-spectroscopy methods. Molecules of two hydrazones crystallize in different enehydrazonic tautomeric forms: hydrazonic for  $H_2L^1$  and enehydrazine- $\alpha$ -oxyazine for  $H_2L^2$ . Both organic molecules are formed by two planar six-membered cycles (Ph and Py in  $H_2L^1$ , Ph and Ph in  $H_2L^2$ ) combined by zigzag six- and seven-membered chains  $-C-C-C-N-N(H)-C-$  and  $-N-C-C-C-C-N-N-C-$ , respectively. Both organic molecules are stabilized by intermolecular hydrogen bonds  $N-H \cdots O$  and also by intramolecular  $N-H \cdots O$  hydrogen bond in the structure of  $H_2L^2$ . In  $MoO_2L^1 \cdot MeOH$  solvate, molybdenum atom possesses octahedral coordination environment formed by two *cis*- $O_2(oxo)$  ligands, tridentate (ONO), bis(chelate) ( $L^2$ )<sup>2-</sup> ligands and methanol molecule. Atoms  $N(L^1)$  and  $O(MeOH)$  are *trans*-positioned to  $O(oxo)$ ; two atoms  $O(L^1)$  *cis*-positioned to  $O(oxo)$  and *trans*-positioned to each other.

**Keywords:** acylhydrazones,  $\beta$ -dicarbonyl compounds, tautomerism, solvate complex, X-ray diffraction analysis, IR spectroscopy