

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.659:547.77:548.3

КООРДИНАЦИОННОЕ СОЕДИНЕНИЕ САМАРИЯ(III) С АЦИЛДИГИДРАЗОНОМ
N-(2-ГИДРОКСИФЕНИЛ)ИМИНОДИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ
И 5-ГИДРОКСИ-3-МЕТИЛ-1-ФЕНИЛ-4-ФОРМИЛПИРАЗОЛАВ.Ф. Шульгин¹, З.З. Бекирова¹, Г.Г. Александров², И.Л. Ерёменко²¹Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, Республика Крым, Россия
E-mail: shulvic@gmail.com²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

Статья поступила 29 декабря 2015 г.

С доработки — 1 марта 2016 г.

Методом РСА исследована структура координационного соединения самария(III) с ацилдигидразоном N-(2-гидроксифенил)иминодиуксусной кислоты и 5-гидрокси-3-метил-1-фенил-4-формилпиразола (H_3L) состава $[Sm_2(H_3L)_3] \cdot C_2H_5OH \cdot 10H_2O$. Установлено, что в биядерном комплексе координационные полиэдры связаны тремя иминодиметиленовыми мостиками, упакованными в тройную спираль, и имеют геометрию слегка искаженной трехшапочной тригональной призмы.

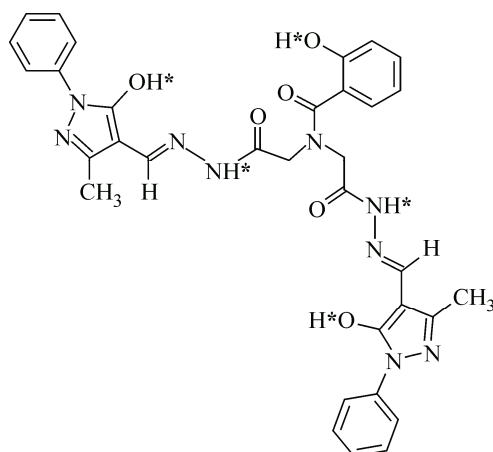
DOI: 10.15372/JSC20160828

Ключевые слова: 4-формилпиразолон-5, ацилдигидразон, самарий(III), тройной геликат, рентгеноструктурный анализ.

Отличительной особенностью взаимодействия катионов лантанидов(III) с протяженными дитопными лигандами является образование биядерных комплексов, в которых координационные полиэдры связаны тремя спейсерами, упакованными в тройную спираль. Подобные тройные геликаты были описаны для координационных соединений лантанидов с бис-ацилпиразолонами [1—5]. При изучении анионных комплексов лантанидов с бис-гидразоном 2,3-дигидроксибензальдегида были синтезированы координационные соединения, в которых протяженные спейсеры скручены в четверную спираль [6]. Интерес к комплексам данного типа вызван возможностью их использования в качестве молекулярных магнитов, материалов для получения люминесцирующих пленок [7, 8] и аналитических реагентов [9].

В настоящей работе описаны результаты исследования молекулярной и кристаллической структуры комплекса самария(III) с ацилдигидразоном 5-гидрокси-3-метил-1-фенил-4-формилпиразола и гидразида N-(2-гидроксифенил)иминодиуксусной кислоты (H_3L). Особенности молекулярного строения пролиганда H_3L , содержащего пять подвижных атомов водорода, позволяют надеяться на образование координационных соединений, обладающих интересной структурой и свойствами.

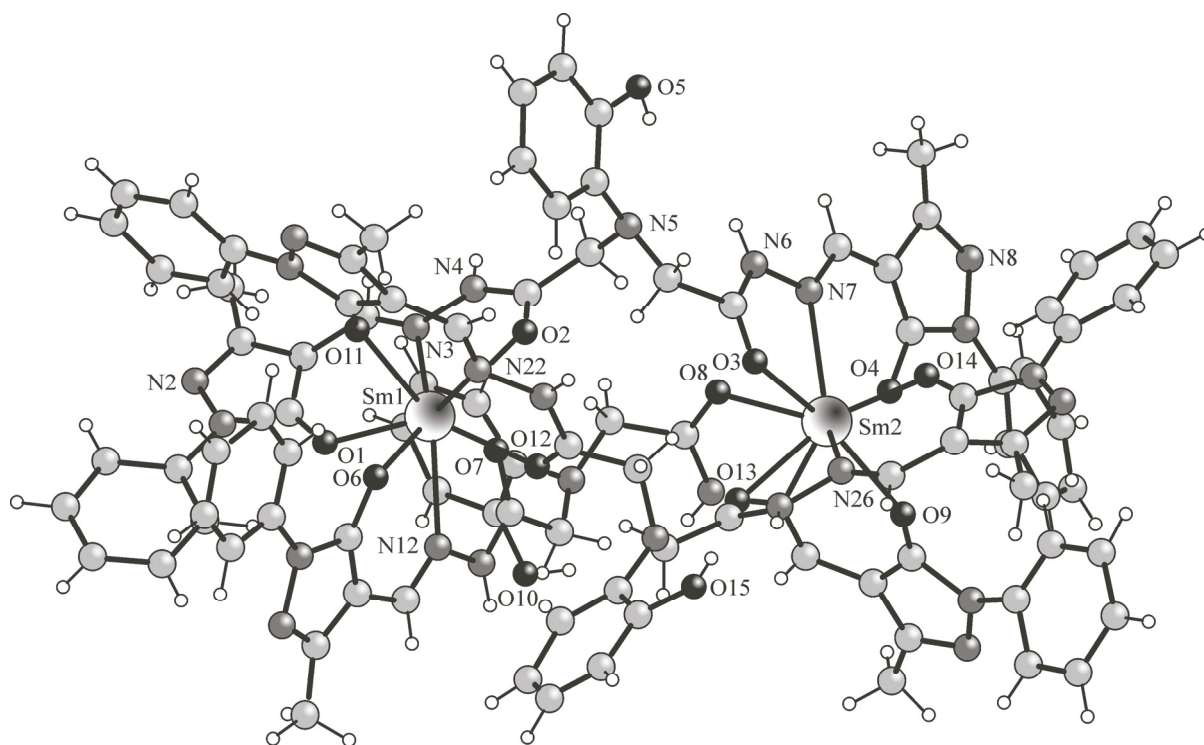
Экспериментальная часть. Исследуемое координационное соединение синтезировано по описанной ранее методике [10]. Монокристаллы состава $[Sm_2(H_3L)_3] \cdot C_2H_5OH \cdot 10H_2O$ выращены при медленной диффузии паров этанола в раствор комплекса в ДМСО. Кристаллы $C_{98}H_{112}N_{27}O_{26}Sm_2$ моноклинные с линейными размерами 0,34×0,15×0,09 мм; пр. гр. $P2_1/n$, $a = 25,777(2)$, $b = 18,3875(18)$, $c = 27,706(3)$ Å, $\beta = 104,528(3)^\circ$, $V = 12712(2)$ Å³, $M = 2384,85$ г/моль, $Z = 4$, $d_{расч.} = 1,246$ г/см³, $\mu = 0,99$ мм⁻¹, $F(000) = 4884$. Рентгеноструктурное исследование проведено при температуре 120 К на дифрактометре Bruker Smart APEX II, оборудованном CCD-



детектором и источником монохроматического излучения (MoK_α , $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) с использованием стандартной процедуры [11]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена в полноматричном анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода молекул этанола и воды не локализованы, атомы водорода ацилгидразона генерированы геометрически и уточнены в модели "наездника". Расчеты проведены с использованием программ SHELXL97 [12]. Всего было собрано 52350 отражений, из которых 23338 являются симметрически независимыми (R -фактор усреднения 0,091). В уточнении использовано 7123 отражения с $I > 2\sigma(I)$ (1304 уточняемых параметра). Окончательные значения факторов расходимости $R = 0,088$ и $R_w = 0,294$, $\text{GOOF} = 0,994$. Остаточная электронная плотность из разностного ряда Фурье равна 2,13 и $-0,74 \text{ e/\AA}^3$. CIF-файл, содержащий полную информацию по исследуемой структуре, депонирован в CCDC под номером 1457198, откуда может быть свободно получен по запросу на следующем интернет-сайте www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Результаты и их обсуждение. Установлено, что исследуемый комплекс имеет биядерное строение и содержит катионы самария, расположенные на расстоянии $8,03 \text{ \AA}$ друг от друга. Молекулярная структура комплекса, а также длины некоторых связей представлены на рисунке. Центральные атомы связаны тремя бинуклеирующими лигандами и координируют донорные атомы шести ацилгидразонных группировок, которые выполняют функцию кислотных остатков за счет депротонирования гидроксильной группы пиразола. Ацилгидразонные группировки координированы в нейтральной амидной форме. Фенольные группы салицилиденамидного фрагмента не координированы и не депротонированы, сохраняя кислотную функцию. Координационные полиэдры катионов самария образованы тремя эквивалентными группами атомов азота и кислорода гидразонной группировки и имеют геометрию трехшапочной тригональной призмы, основания которой образованы атомами кислорода, а атомы азота образуют вершины над тетрагональными гранями. Длины связей Sm—O варьируют в широком диапазоне $2,32—2,52 \text{ \AA}$, при этом длины связей, образованных с участием гидроксильного атома кислорода ($2,32—2,40 \text{ \AA}$), заметно укорочены по сравнению с длинами связей самарий—амидный атом кислорода ($2,44—2,52 \text{ \AA}$). Длины связей Sm—N варьируют в диапазоне $2,58—2,67 \text{ \AA}$. Длины связей атома углерода с амидным атомом кислорода лежат в широком диапазоне $1,18—1,28 \text{ \AA}$, который перекрывается с диапазоном длин связей атомов углерода с гидроксильным атомом кислорода ($1,21—1,31 \text{ \AA}$), что может быть вызвано как частичной делокализацией двойных связей в сопряженных хелатных циклах, так и эффектами упаковки довольно громоздких биядерных комплексных молекул в кристаллической структуре. Длины связей в пределах органических лигандов имеют обычные значения [13].

Пяти- и шестичленные хелатные циклы заметно изогнуты. При этом плоскость пиразольного кольца практически компланарна плоскости, образованной сопряженной хелатофорной группировкой и составляет с ней угол $0,6—5,8^\circ$. Среднеквадратичные плоскости пяти- и шестичленных хелатных циклов расположены под углом $4,4—9,0^\circ$ относительно друг друга. Катион



Молекулярная структура комплекса $[Sm_2(H_3L)_3]$ и длины связей в координационных полиэдрах (Å): Sm1—O1 2,382(17), Sm1—O2 2,509(16), Sm1—O6 2,349(16), Sm1—O7 2,519(14), Sm1—O11 2,399(16) Sm1—O12 2,444(16), Sm1—N3 2,65(2), Sm1—N12 2,64(2), Sm1—N22 2,64(2), Sm2—O3 2,471(16), Sm2—O4 2,318(16), Sm2—O8 2,464(17), Sm2—O9 2,356(15), Sm2—O13 2,462(15), Sm2—O14 2,367(18), Sm2—N7 2,63(2), Sm2—N16 2,666(19), Sm2—N26 2,58(2)

самария отклоняется от плоскости, образованной атомами лиганда, входящими в состав пятичленного хелатного цикла, на 0,24—0,63 Å. Аналогичные отклонения для шестичленного цикла составляют 0,30—0,53 Å. Причина наблюдаемых искажений, по-видимому, связана с наличием объемных заместителей в углеводородных спейсерах, плотная упаковка которых сопряжена с некоторыми стерическими проблемами, которые решаются за счет искажения хелатных циклов и понижения симметрии комплекса. В аналогичном спейсерированном комплексе гадолиния с менее стерически перегруженным ацилгидразоном незамещенной иминодиуксусной кислоты тройная спираль ориентирована вдоль оси симметрии третьего порядка, проходящей через центральные атомы [14].

Кристаллическая структура комплекса стабилизирована разветвленной системой водородных связей, образованных с участием молекул воды и этанола, фенольных и амидных групп, а также пиразольных атомов азота координированных ацилгидразонов (см. таблицу).

Система водородных связей в кристаллической структуре комплекса $[Sm_2(H_3L)_3] \cdot C_2H_5OH \cdot 10H_2O$

Донор	Акцептор	Преобразования симметрии для акцептора	$d(D...A)$, Å	Донор	Акцептор	Преобразования симметрии для акцептора	$d(D...A)$, Å
N13	O2W	x, y, z	2,764	N25	O10W	x, y, z	2,890
O5	O3W	x, y, z	2,728	O10	O1S	x, y, z	2,680
N6	O3W	x, y, z	2,873	N15	O1S	x, y, z	2,885
N23	O6W	x, y, z	2,792	O4W	N8	$1/2-x, -1/2+y, 1,5-z$	2,995
N4	O7W	x, y, z	2,831	O2W	N2	$1/2-x, -1/2+y, 1/2-z$	2,918
O15	O10W	x, y, z	2,721				

Выводы. Координационное соединение самария с ацилдигидразоном N-(2-гидроксифенил)-иминодиуксусной кислоты и 5-гидрокси-3-метил-1-фенил-4-формилпиразола имеет строение спейсерированного биядерного комплекса, отличительной особенностью которого является наличие свободных фенольных групп салициламидных заместителей в иминодиметиленовых спейсерах. Это создает возможности для дополнительной координации катионов металла и позволяет рассматривать исследованный комплекс как строительный блок для конструирования гетерополиядерных координационных соединений.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 15-03-02769) и Министерства образования и науки (базовая часть государственного задания в сфере научной деятельности № 2015/701, проект 3874).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li X., Wanyan H., Dong W. *et al.* // Polyhedron. – 1990. – **9**. – P. 2285.
2. Li X., Yan L., Wanyan H. *et al.* // Polyhedron. – 1993. – **12**. – P. 2021.
3. Yang L., Yang R. // Polyhedron. – 1995. – **14**. – P. 507.
4. Li X., Yan L., Wanyan H. // Polyhedron. – 1994. – **13**. – P. 3317.
5. Yang L., Yang R. // J. Mol. Structure. – 1996. – **380**. – P. 75.
6. Habib F., Long J., Lin P.-H. // Chem. Sci. – 2012. – **3**. – P. 2158.
7. Marchetti F., Pettinar R., Pettinari C. // Coord. Chem. Rev. – 2005. – **249**. – P. 2909.
8. Marchetti F., Pettinar R., Pettinari C. // Coord. Chem. Rev. – 2015. – **303**. – P. 1.
9. Zhu X., He C., Dong D. *et al.* // Dalton Trans. – 2010. – **39**. – P. 10051.
10. Конник О.В., Бекирова З.З., Шульгин В.Ф. и др. // Журн. неорганической химии. – 2014. – **59**, № 4. – С. 462.
11. SMART (Control) and SAINT (Integration) Software, Version 5.0, Bruker AXS Inc., Madison(WI), 1997.
12. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. – 2008. – **A64**. – P. 112.
13. Allen F.H., Kennard O., Watson D.G. *et al.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. – **1987**. – N 12. – P. S.1.
14. Конник О.В., Бекирова З.З., Шульгин В.Ф. и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2014. – **57**. – С. 10.