

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.650:547.77:548.3

СТРОЕНИЕ КООРДИНАЦИОННОГО СОЕДИНЕНИЯ ГАДОЛИНИЯ С АЦИЛДИГИДРАЗОНОМ АДИПИНОВОЙ КИСЛОТЫ И 3-МЕТИЛ-1-ФЕНИЛ-4-ФОРМИЛПИРАЗОЛ-5-ОНА

В.Ф. Шульгин¹, О.В. Конник¹, З.З. Бекирова¹, Г.Г. Александров²,
М.А. Кискин², И.Л. Еременко²¹Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, Россия
E-mail: shulvic@gmail.com²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

Статья поступила 13 мая 2016 г.

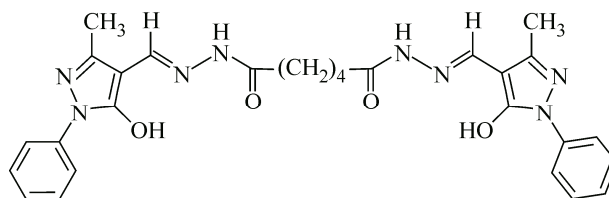
С доработки — 17 февраля 2017 г.

Методом РСА исследована структура координационного соединения гадолиния с ацилдигидразоном адипиновой кислоты и 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она. Установлено, что соединение построено по типу спейсерированного биядерного комплекса, в котором координационные полиэдры связаны тремя алифатическими мостиками, упакованными в асимметричную тройную спираль. Геометрия координационного полиэдра катиона гадолиния отвечает слегка искаженной трехшапочной тригональной призме.

DOI: 10.26902/JSC20170729

Ключевые слова: 4-ацилпиразолон-5, ацилдигидразон, гадолиний, биядерные комплексы, тройной геликат, рентгеноструктурный анализ.

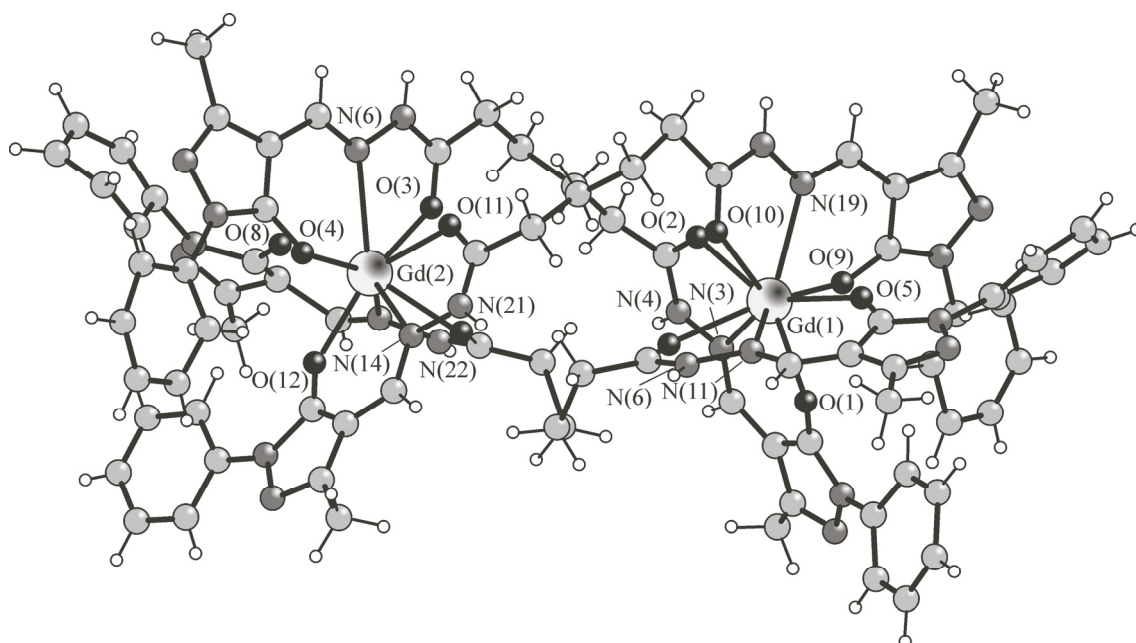
Взаимодействие катионов лантанидов с протяженными дитопными лигандами часто приводит к образованию биядерных координационных соединений, интерес к которым вызван возможностью их использования в качестве люминесцирующих зондов в биологии и медицине, а также молекулярных магнитов и материалов для получения пленок Ленгмюра—Блоджетт [1—3]. Ранее нами были изучены спейсерированные биядерные комплексы лантанидов с ацилдигидразонами малоновой, янтарной, оксо-, а также иминодиуксусной кислоты и 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она [4—6]. В настоящей работе описаны результаты исследования кристаллической структуры комплекса гадолиния с ацилдигидразоном 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она и гидразида адипиновой кислоты (H_4L^4).



Экспериментальная часть. Исследуемый комплекс синтезирован по описанной ранее методике [4—6], монокристаллы $[Gd_2(H_2L^4)_3] \cdot Me_2SO \cdot 6H_2O$ выращены при насыщении парами воды раствора в ДМСО. Кристаллы состава $C_{86}H_{108}Gd_2N_{24}O_{19}S$ триклинные с линейными размерами 0,20×0,12×0,09 мм. Пр. гр. $P\bar{1}$, $a = 14,1879(14)$, $b = 17,4350(17)$, $c = 26,578(3)$ Å, $\alpha = 100,221(1)$, $\beta = 104,548(1)$, $\gamma = 98,792(1)^\circ$, $V = 6126,7(10)$ Å³, $M = 2122,47$ г/моль, $Z = 2$, $d_{расч} = 1,180$ г/см³,

$\mu = 1,151 \text{ мм}^{-1}$, $F(000) = 2164$. Рентгеноструктурное исследование проведено при температуре 120 К на дифрактометре Bruker Smart APEX II, оборудованном CCD-детектором и источником монохроматического излучения ($\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) с использованием стандартной процедуры [7]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена в полноматричном анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода ацилдигидразона генерированы геометрически и уточнены в модели жесткого тела. Расчеты проведены с использованием программ SHELXL97 [8]. Вследствие разупорядоченности сольватных молекул воды рентгеноструктурные данные были скорректированы с помощью метода "Squeeze" программы PLATON [9]. Всего было собрано 57747 отражений, из которых 22167 являются симметрически независимыми (R -фактор усреднения 0,1282). В уточнении использовано 10559 отражений с $I > 2\sigma(I)$ (1179 уточняемых параметров). Окончательные значения факторов расходимости $R_1 = 0,136$ и $R_w = 0,404$, GOOF = 1,048. Относительно высокие значения R -факторов связаны с тем, что качество кристалла было невысоким, и он слабо отражал в области дальних углов. Остаточная электронная плотность из разностного ряда Фурье 3,151 и $-3,579 \text{ e/\AA}^3$. CIF-файл, содержащий полную информацию по исследуемой структуре, депонирован в CCDC под номером 1476095, откуда может быть свободно получен по запросу на следующем интернет-сайте www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Результаты и их обсуждение. В предыдущих работах было показано, что диацилдигидразоны предельных дикарбоновых кислот и 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она являются эффективными бинуклеирующими лигандами. Взаимодействуя с катионами лантанидов, они приводят к образованию биядерных комплексов, в которых координационные полиэдры связаны тремя углеводородными мостиками [4—6]. Результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что взаимодействие хлорида гадолиния с диацилдигидразоном адипиновой кислоты и 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она приводит к образованию комплекса состава $[\text{Gd}_2(\text{H}_2\text{L}^4)_3] \cdot \text{Me}_2\text{SO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, который имеет аналогичное строение и содержит катионы гадолиния, расположенные на расстоянии $8,69 \text{ \AA}$ друг от друга. Общий вид молекулы, нумерация атомов и длины наиболее важных связей представлены на рисунке. Молекула диметилсульфоксида



Общий вид и нумерация атомов в комплексе $[\text{Gd}_2(\text{H}_2\text{L}^4)_3]$.

Длины связей в координационных полиэдрах (\AA): Gd(1)—O(5) 2,33(1), Gd(1)—O(1) 2,36(1), Gd(1)—O(9) 2,38(1), Gd(1)—O(6) 2,41(1), Gd(1)—O(2) 2,42(1), Gd(1)—O(10) 2,46(1), Gd(1)—N(19) 2,60(1), Gd(1)—N(11) 2,64(1), Gd(1)—N(3) 2,65(1), Gd(2)—O(8) 2,33(2), Gd(2)—O(4) 2,36(1), Gd(2)—O(11) 2,40(1), Gd(2)—O(7) 2,41(1), Gd(2)—O(3) 2,45(1), Gd(2)—N(22) 2,62(2), Gd(2)—N(14) 2,64(2), Gd(2)—N(6) 2,72(2)

Система водородных связей в кристаллической структуре комплекса $[\text{Gd}_2(\text{H}_2\text{L}^4)_3] \cdot \text{Me}_2\text{SO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Донор	Акцептор	Преобразования симметрии для акцептора	$d(\text{D}\dots\text{A}), \text{Å}$	Донор	Акцептор	Преобразования симметрии для акцептора	$d(\text{D}\dots\text{A}), \text{Å}$
N5	O5W	x, y, z	2,88	N20	O1S	$-x, 1-y, 1-z$	2,83
N10	O5W	$-x, 1-y, 1-z$	3,02	O1S	O1W	x, y, z	2,74
N12	O1W	x, y, z	2,85	O1W	O2W	x, y, z	2,93
N13	O4W	x, y, z	2,96	O5W	N10	$-x, 1-y, 1-z$	3,02
N21	O2W	x, y, z	2,97				

и молекулы воды расположены во внешней сфере и связаны сложной системой водородных связей (см. таблицу).

Координационные полиэдры катионов гадолиния образованы тремя эквивалентными группами атомов азота и кислорода депротонированной гидразонной группировки и имеют геометрию трехшапочной тригональной призмы, основания которой образованы атомами кислорода, а атомы азота образуют вершины над тетрагональными гранями. Длины связей $\text{Gd}-\text{O}$ варьируют в довольно широком диапазоне 2,32—2,47 Å и находятся на верхнем пределе значений, характерных для мономерных алкоксидов и феноксидов лантанидов (1,89—2,46 Å) [10]. Длины связей $\text{Gd}-\text{N}$ лежат в более узком интервале 2,60—2,72 Å. Связи углерод—амидный кислород (1,21—1,30 Å) практически выровнены с енольными связями $\text{C}-\text{O}$ (1,20—1,34 Å), которые заметно отличаются от стандартных одинарных связей углерод—кислород за счет делокализации связей в хелатофорной группировке. Связи $\text{N}-\text{N}$ (1,37—1,42 Å) гидразонного фрагмента также короче стандартной одинарной связи. Длины связей $\text{C}-\text{C}$ пиразольного кольца (1,32—1,47 Å) и азометиновой группы (1,32—1,50 Å) лежат в довольно широком диапазоне значений. Длины связей и валентные углы в пределах остальной части органических лигандов близки к обычным величинам [11].

Пяти- и шестичленные хелатные циклы заметно изогнуты. При этом плоскость пиразольного кольца практически компланарна плоскости, образованной хелатофорной группировкой, и составляет с ней угол 0,3—2,0°. Среднеквадратичные плоскости пяти- и шестичленного кольца повернуты на угол порядка 5—10° относительно друг друга. Катионы гадолиния отклоняются от плоскости, образованной атомами пятичленного хелатного цикла, входящими в состав лиганда, на 0,26—0,53 Å. Аналогичные отклонения для шестичленных циклов составляют 0,21, 0,25 и 0,74 Å. Причина наблюдаемых искажений, по-видимому, связана с наличием длинных углеводородных спейсеров, плотная упаковка которых сопряжена со стерическими проблемами, которые частично снимаются за счет искажения хелатных циклов.

Для изученных ранее биядерных комплексов лантанидов с ацилдигидразами 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она тройная спираль расположена симметрично вдоль оси, проходящей через центральные атомы [4—6, 12]. Скручиваясь в спираль, спейсеры разворачивают координационные полиэдры относительно друг друга на $\sim 75^\circ$ для $n = 1$ и $\sim 95^\circ$ для $n = 2$. Для комплексов имино- и оксодиуксусной кислоты угол разворота координационных полиэдров, рассчитанный как торсионный угол NLnLnN , составляет $\sim 40^\circ$ и не зависит от природы гетероатома в спейсере. В исследуемом комплексе, содержащем четырехзвенные полиметиленовые мостики, один из спейсеров "сломан", что понижает локальную симметрию комплексной молекулы, однако структура тройного геликата сохраняется. Угол разворота координационных полиэдров составляет $\sim 120^\circ$.

Полученные данные показывают, что использование полиметиленовых спейсеров разной длины в биядерных комплексах лантанидов с ацилдигидразами позволяет изменять ориентацию координационных полиэдров относительно друг друга.

Выводы. Координационное соединение гадолиния с ацилдигидразоном адипиновой кислоты и 5-гидрокси-3-метил-1-фенил-4-формилпиразола имеет строение спейсерированного

биядерного комплекса, отличительной особенностью которого является асимметричность тройного геликата за счет искажения одного из тетраметиленовых спейсеров.

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).

М.А. Кискин и И.Л. Еременко выражают благодарность ФАНО (госзадание 0088-2014-0001) за финансовую поддержку.

Рентгеноструктурное исследование выполнено на оборудовании ЦКП ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yang L., Yang R. // Polyhedron. – 1995. – **14**. – P. 507.
2. Marchetti F., Pettinari R., Pettinari C. // Coord. Chem. Rev. – 2005. – **249**, N 24. – P. 2909.
3. Marchetti F., Pettinari R., Pettinari C. // Coord. Chem. Rev. – 2015. – **303**, N 1. – P. 1.
4. Шульгин В.Ф., Бекирова З.З., Конник О.В. и др. // Журн. неорганической химии. – 2014. – **59**, № 5. – С. 606.
5. Шульгин В.Ф., Бекирова З.З., Конник О.В. и др. // Координационная химия. – 2014. – **40**, № 6. – С. 374.
6. Конник О.В., Бекирова З.З., Шульгин В.Ф. и др. // Журн. неорганической химии. – 2014. – **59**, № 4. – С. 462.
7. SMART (Control) and SAINT (Integration) Software, Version 5.0, Bruker AXS Inc., Madison(WI), 1997.
8. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. – 2008. – **A64**. – P. 112.
9. Spek A.L. // Acta Cryst. – 2009. – **D65**. – P. 148.
10. Boyle T., Ottley A.M. // Chem. Rev. – 2008. – **108**, N 6. – P. 1896.
11. Allen F.H., Kennard O., Watson D.G. et al. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. – **1987**, N 12. – P. S1.
12. Конник О.В., Шульгин В.Ф., Бекирова З.З. и др. // Журн. неорганической химии. – 2014. – **59**, № 11. – С. 1481.