

УДК 546.664 + 547.77

**КООРДИНАЦИОННОЕ СОЕДИНЕНИЕ ДИСПРОЗИЯ(III)
С АЦИЛГИДРАЗОНОМ 1,3,5-БЕНЗОЛТРИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И 3-
МЕТИЛ-1-ФЕНИЛ-4-ФОРМИЛПИРАЗОЛ-5-ОНА**

Шульгин В. Ф.¹, Гусев А. Н.¹, Балуда Ю. И.¹, Паникоровский Т. Л.²

¹*Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет им. В. И. Вернадского», Симферополь, Россия*

²*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*
E-mail: shulvic@gmail.com

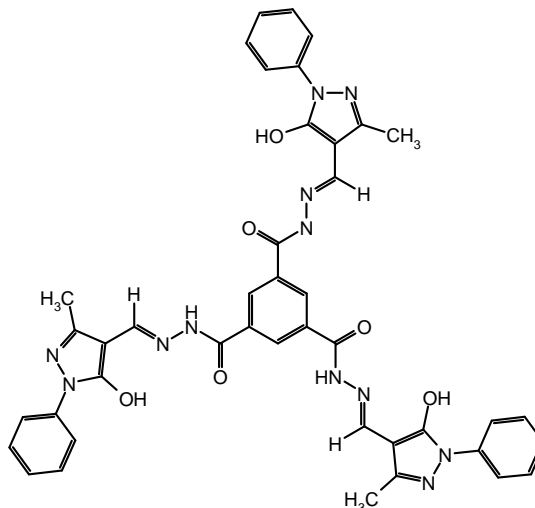
Описан синтез и результаты исследования молекулярной структуры координационного соединения диспрозия с ацилгидразоном 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты и 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она (H_3L). Установлено, что комплекс состава M_4L_4 имеет псевдотетраэдрическое строение и построен из четырех катионов диспрозия, занимающих вершины псевдотетраэдра и четырех тритопных лигандов, расположенных над его гранями.

Ключевые слова: 1,3,5-бензолтрикарбонová кислота, ацилгидразон, 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-он, PCA.

ВВЕДЕНИЕ

Супрамолекулярные ансамбли, построенные на основе металл-лигандных взаимодействий, постоянно привлекают внимание специалистов в области координационной и бионеорганической химии, поскольку рассматриваются как модельные объекты при исследовании процессов самоорганизации таких сложных структур, как ферритин, и других металлсодержащих биомолекул [1]. Особый интерес привлекают малые олигомерные металлокластеры, содержащие катионы трехвалентных металлов, связанные дитопными бинуклеирующими лигандами с образованием геликатных и мезокатных спейсерированных биядерных структур состава M_2L_3 или тетраэдрических кластеров M_4L_6 . Использование тритопных спейсерированных лигандов приводит к образованию тетраэдрических кластеров состава M_4L_4 . Исследование последних несколько затруднено высоким зарядом комплексной частицы и большим числом противоионов, затрудняющим выращивание качественных монокристаллов, пригодных для рентгеноструктурного анализа.

В настоящем сообщении описаны синтез и результаты исследования кристаллической структуры нейтрального тетраядерного комплекса диспрозия с триацилгидразоном 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты и 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она (H_3L). Серия спейсерированных биядерных комплексов лантанидов с дитопными ацилдигидразонами 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она и предельных дикарбонových кислот была описана нами ранее [2–4].



МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследуемый комплекс получен по следующей методике. К суспензии 0.32 г (1.27 ммоль) тригидрида 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты в 15 мл ДМФА, нагретого до 65–70 °С, добавили 0,77 г (3,81 ммоль) 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она и перемешивали смесь на магнитной мешалке в течение 30 мин. Затем добавили раствор 1,28 ммоль хлорида диспрозия в 15 мл этанола, 0.8 мл пиридина и продолжали перемешивание до растворения осадка. Реакционную смесь охладили до комнатной температуры и оставили на несколько суток. Выпавшие кристаллы отделили фильтрованием, промыли спиртом и высушили на воздухе. Получено 0.40 г желтых ромбических кристаллов, выход 40 % от теоретически возможного.

Рентгеноструктурный анализ монокристаллов полученного комплекса $C_{164}H_{132}Dy_4N_{48}O_{24} \cdot 9C_3H_7NO \cdot 18H_2O$ проводился на дифрактометре Agilent Technologies SuperNova Dual, оснащенного плоским CCD детектором, при температуре 100 К с использованием монохроматического $CuK\alpha$ излучения ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$). Параметры элементарной ячейки уточнялись методом наименьших квадратов. Поправка на поглощение определена эмпирически с помощью сферических гармоник, реализованных в алгоритме калибрования SCALE ABSPACK в программном комплексе CrysalyPro [5]. Структура расшифрована прямыми методами и уточнена с помощью программы SHELX [6], встроенной в программный пакет OLEX2 [7] в полноматричном анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода генерированы геометрически и уточнены в изотропном приближении в модели жесткого тела. Структурный вклад разупорядоченных сольватных молекул воды и ДМФА ($18H_2O$, $6C_3H_7NO$, $V = 32845 \text{ \AA}^3$, $\rho = 11990 \text{ \AA}^{-3}$) удален с помощью процедуры SQUEEZE (PLATON) [8]. Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры приведены в табл. 1.

Таблица 1.

Кристаллографические данные и параметры уточнения кристаллической структуры комплекса $C_{164}H_{132}Dy_4N_{48}O_{24}$.

Параметр	
Температура/К	100(2)
Сингония	cubic
Пространственная группа	<i>I</i> -43 <i>d</i>
<i>a</i> /Å	45.2327(5)
Объем ячейки/Å ³	92546(3)
<i>Z</i>	16
ρ_{calc} g/cm ³	1.170
μ /mm ⁻¹	7.328
F(000)	32832.0
Размер кристаллов / мм ³	0.22 × 0.22 × 0.22
Излучение	CuK α ($\lambda = 1.54184$)
Диапазон углов 2 Θ / °	6.18 – 139.902
Диапазон индексов	-35 ≤ <i>h</i> ≤ 29, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 50, -39 ≤ <i>l</i> ≤ 43
Всего рефлексов	23930
Независимых рефлексов	9681 [$R_{int} = 0.0559$, $R_{sigma} = 0.0873$]
Рефлексы / ограничения / число уточняемых параметров	9681/0/670
Фактор формы, <i>S</i>	1.006
Фактор сходимости [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0706$, $wR_2 = 0.1771$
Фактор сходимости [по всем данным]	$R_1 = 0.1082$, $wR_2 = 0.1976$
ρ_{max} / ρ_{min} , e ⁻ Å ⁻³	0.77 / -0.71

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведенного исследования установлено, что комплекс диспрозия с триацетилгидразоном 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты и 3-метил-1-фенилформилпиразол-5-она имеет дискретное молекулярное строение. Катионы диспрозия образуют тетрагональный тетраэдр, длины ребер которого составляют 9.996 и 9.917 Å для Dy1...Dy1 и Dy1...Dy2, соответственно (рис 1). Строение симметрично независимой части комплексной молекулы и нумерация атомов представлена на рис. 2.

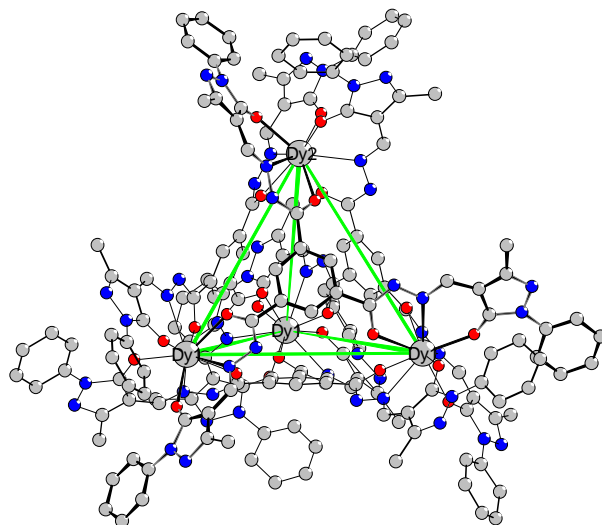


Рис. 1. Молекулярное строение комплекса Dy_4L_4 (атомы водорода и сольватные молекулы ДМФА не показаны для упрощения восприятия рисунка). Выделен лиганд, расположенный над лицевой гранью тригональной пирамиды.

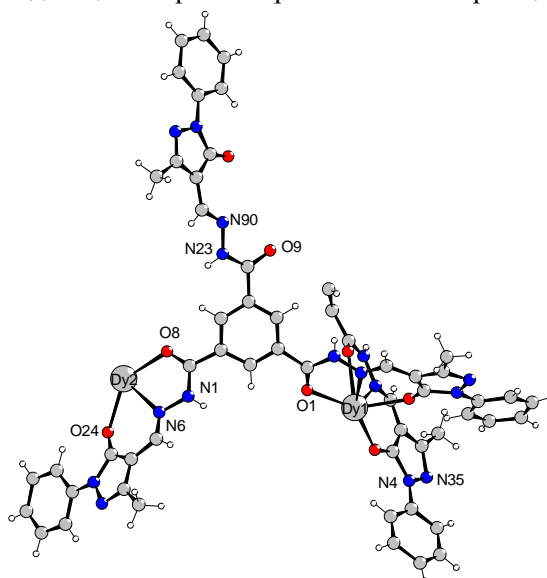


Рис. 2. Симметрично независимая часть молекулы Dy_4L_4 и нумерация атомов.

Геометрия координационного полиэдра катионов диспрозия соответствует трехшапочной тригональной призме (комбинации треугольника DyN_3 и тригональной призмы DyO_6) (рис. 3).

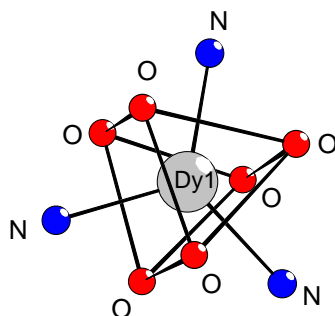


Рис. 3. Геометрия координационного полиэдра катиона диспрозия(III).

Длины связей диспрозий-кислород варьируют в широком диапазоне 2.368–2.673 Å, длины связей диспрозий-азот лежат в более узком диапазоне 2.589–2.673 Å, что является типичным для комплексов лантанидов с ацилгидразами 1-метил-3-фенил-4-формилпиразол-5-она [2–4]. Длины связей и валентные углы в пределах молекулы триацилгидраза 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты и 3-метил-1-фенил-формилпиразол-5-она имеют обычные значения [9].

Триацилгидразоны выполняют функцию тритопных лигандов и расположены на гранях тетраэдра, связывая катионы диспрозия, расположенные в его вершинах. 4-Ацилпиразольный фрагмент координирован в депротонированной енольной форме, гидразонный фрагмент лиганда координируется в молекулярной амидной форме. Длины связей диспрозия с енольным атомом кислорода равны 2.368 Å для атома Dy2. Для атомов Dy1 данные связи неэквивалентны и равны 2.261, 2.309 и 2,351 Å соответственно. Связи диспрозия с амидными атомами кислорода равны 2.417 Å для атома Dy2 и лежат в узком диапазоне 2.411–2.439 Å для атомов Dy1.

Плоскости пятичленных хелатных циклов развернуты относительно плоскости центрального бензольного кольца лиганда на угол порядка 30°. Хелатные циклы заметно изогнуты, и центральные атомы отклоняются от среднеквадратичной плоскости, образованной атомами лиганда, на 0.68° для атомов Dy1 и 0.61° – для атома Dy2. Соответствующие отклонения от плоскости шестичленного хелатного цикла достигают 0.49° для атомов Dy1 и 0.65° – для атома Dy2. Для лиганда, соответствующее отклонение составляет 0.31°. Молекулы ДМФА и воды не координированы и заполняют полости кристаллической структуры.

По данным рентгенофазового анализа, аналогичные комплексы триацилгидраза 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты и 1-фенил-3-триметил-4-формилпиразол-5-она с катионами лантана и других лантанидов (неодим, самарий, европий, гадолиний, тербий, гольмий, эрбий, иттербий) образуют серию изоструктурную исследуемому соединению.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Координационные соединения лантана и лантанидов с триацилгидразоном 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты и 1-фенил-3-триметил-4-формилпиразол-5-она образуют изоструктурную серию. Комплексные молекулы состава M_4L_4 имеют

псевдотетраэдрическое строение, построены из четырех катионов лантанида, занимающих вершины тетрагонального тетраэдра и четырех тритопных лигандов, расположенных на его гранях. Полученные данные могут быть использованы при моделировании процессов самоорганизации металлосодержащих низкомолекулярных биомолекул и биополимеров.

Исследование выполнено при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ), грант 15-03-02769 и Министерства образования и науки Российской Федерации (базовая часть государственного задания, проект 3874).

Список литературы

1. Caulder D. L. The rational design of high symmetry coordination clusters / D. L. Caulder, K. Raymond / Dalton Trans. 1999, P. 1185–1200.
2. Шульгин В. Ф. Координационные соединения самария с ацилдигидразонами предельных дикарбоновых кислот и 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она / В. Ф. Шульгин, З. З. Бекирова, О. В. Конник [и др.] // Журн. неорганической химии – 2014. – Т. 59, № 5. – С. 606–611.
3. Шульгин В. Ф. Координационные соединения неодима с ацилдигидразонами предельных дикарбоновых кислот и 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она / В. Ф. Шульгин, З. З. Бекирова, О. В. Конник [и др.] // Координационная химия. – 2014. – Т. 40, № 6. – С. 374–378.
4. Конник О. В. Координационные соединения неодима, самария и европия с ацилдигидразонами имино-, оксо- и тиодиуксусных кислот и 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она / О. В. Конник, З. З. Бекирова, В. Ф. Шульгин, [и др.] // Журн. неорганической химии – 2014. – Т. 59, № 4. – С. 462–469.
5. Agilent Technologies (2014) CrysAlis CCD and CrysAlis RED. Oxford Diffraction Ltd, Yarnton, Oxfordshire, UK.
6. Sheldrick G. M. A short history of SHELX / Sheldrick G. M. // Acta Cryst. A. – 2008. – 64. – P. 112–122.
7. Dolomanov O. V. Olex2: A complete structure solution, refinement and analysis program / Dolomanov O. V., Bourhis, L. J., Gildea, R.J., Howard, J.A.K., Puschmann, H. // J. Appl. Cryst. – 2009. – 42. – P. 339–341.
8. Spek A. L. Structure validation in chemical crystallography. / Spek A. L. // Acta Cryst. – 2009. – D65. – P. 148–155.
9. Allen F. H. Tables of lengths determined by X-ray and neutron diffraction. Part 1. Bond lengths in organic compounds / F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson [et al.] // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 – 1987. – Pt. 2, No 12. – S. 1–19.

DYSPROSIUM(III) COMPLEX WITH 1,3,5-BENZENETRICARBOXYLIC ACID AND 3-METHYL-1-PHENYL-4-FORMYLPYRAZOL-5-ONE ACYL HYDRAZONE

Shul'gin V. F., Gusev A. N., Baluda Yu. I., Panikorskii T. L.

¹*V.I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Russia*

²*Saint-Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia*

E-mail: shulvic@gmail.com

Dysprosium complex of 1,3,5-benzenetricarboxylic and 3-methyl-1-phenyl-4-formylpyrazole-5-one's triacyl hydrazine was synthesized at 65-70 °C from 3-Methyl-1-phenyl-4-formylpyrazole-5-one added into suspension of 0.32 g (1.27 mmol) of 1,3,5-

benzentricarboxylic trihydrazide with 15 mL DMFA. The mixture was stirred on 30 min and 1.28.mmol of dysprosium chloride in ethanol (15 mL) and 0.8 mL of pyridine. Solution stored a few days. Crystals was collected by filtration, washed with ethanol and dried on air.

The crystal structure of complex $C_{164}H_{132}Dy_4N_{48}O_{24} \cdot 9C_3H_7NO \cdot 18H_2O$ was solved by the direct methods and refined with $R_1 = 0.071$ by means of Agilent Technologies SuperNova diffractometer (100K, using, $CuK\alpha$ radiation) for 6156 unique reflections with $|F_o| \geq 4\sigma_F$ in the 2θ range of 6.18 – 139.90. The complex based on Dy-tetrahedra with Dy1...Dy1 and Dy1...Dy2 distances 9.996 and 9.917 Å, respectively. Dysprosium polyhedra consist of combination of Dy- N_3 triangle and DyO₆ trigonal prism. The triacyl hydrazones are coordinated as a «tritopic» ligands, placed on faces of Dy-tetrahedron.

According to X-ray powder diffraction similar complexes of the lanthanum and some lanthanides (Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Er, Yb) with 1,3,5-benzentricarboxylic and 3-methyl-1-phenyl-4-formyl-pyrazole-5-one's triacyl hydrazone are isostructural with the test compound.

Keywords: 1,3,5-benzentricarboxylic acid, acylhydrazone, 3-methyl-1-phenyl-4-formyl-pyrazole-5-one, X-Ray study

References

1. Caulder, D. L., Raymond K. The rational design of high symmetry coordination clusres, *Dalton Trans.*, 1185 (1999)
2. Shul'gin V. F., Bekirova Z. Z., Konnic O. V. [et al.] Samarium complexes of saturated carboxylic acids and 3-methyl-1-phenyl-4-formylpirazol-5-one acyl bishydrazones, *Russ. J. of Inorg. Chem.*, **59**, **5**, 606 (2014).
3. Shul'gin V. F., Bekirova Z. Z., Konnic O. V. [et al.] Neodymium complexes of saturated biscarboxylic acids and 3-methyl-1-phenyl-4-formylpirazol-5-one acyl bishydrazones, *Russ. J. Of Coord. Chem.*, **40**, **6**, 374 (2014).
4. Konnic O. V., Bekirova Z. Z., Shul'gin V. F. [et al.] Neodymium, Samarium and Europium complexes with acyl bishydrazones of imino-, oxo-, and thioacetic acids and 3-methyl-1-phenyl-4-formylpirazol-5-one, *Russ. J. of Inorg. Chem.*, **59**, **4**, 462 (2014).
5. Agilent Technologies (2014) CrysAlis CCD and CrysAlis RED. Oxford Diffraction ltd, Yarnton, Oxfordshire, UK.
6. Sheldrick G. M. A short history of SHELX, *Acta Cryst A.*, **64**, 112 (2008)
7. Dolomanov O. V., Bourhis L. J., Gildea R. J., Howard J. A. K., Puschmann H. Olex2: A complete structure solution, refinement and analysis program, *J. Appl. Cryst.*, **42**, 339 (2009)
8. Spek A. L. Structure validation in chemical crystallography, *Acta Cryst.*, **D65**, 148 (2009)
9. Allen, F. H., Kennard O., Watson D. G. [et al.] Tables of lengths determined by X-ray and neutron diffraction. Part 1. Bond lengths in organic compounds, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **2**, **12**, 1 (1987)