ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

Ученые записки Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского
Биология. Химия. Том 3 (69). 2017. № 4. С. 268–274.

УДК 546.661 + 547.77

ГЕТЕРОЛИГАНДНЫЙ КОМПЛЕКС ГАДОЛИНИЯ С ГИДРАЗОНАМИ 3-МЕТИЛ-1-ФЕНИЛ-4-ФОРМИЛПИРАЗОЛ-5-ОНА И 1,3,5-БЕНЗОЛТРИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Шульгин В. Ф.[1], Балуда Ю. И.[1], Гусев А. Н.[1], Кискин М. А.[2], Еременко И. Л.[2]

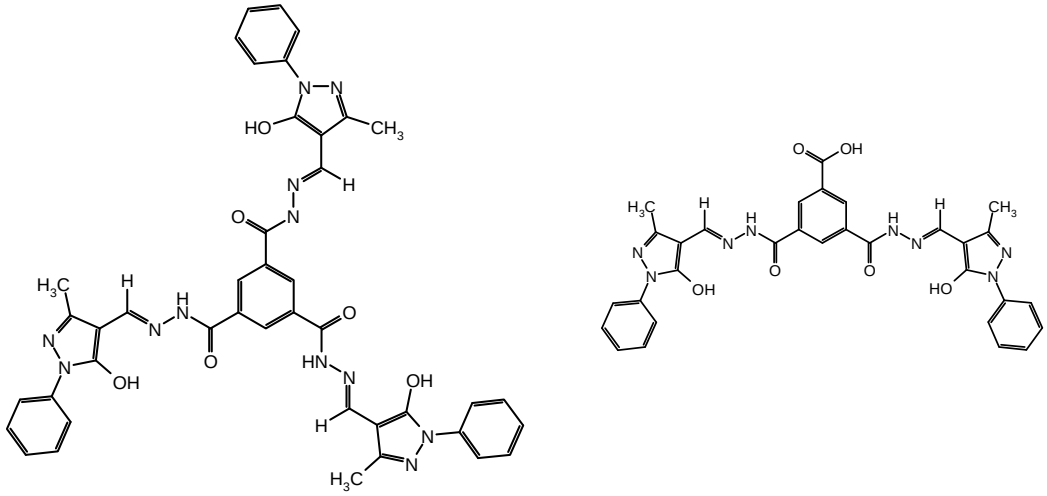
[1]Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», Симферополь, Республика Крым, Россия
[2]ФБГУН Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия
E-mail: shulvic@gmail.com

Описаны результаты исследования молекулярной структуры гетеролигандного комплекса гадолиния с три- и дигидразоном 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты и 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она (H_3L^1 и H_3L^2). Установлено, что комплекс состава $M_3(L^1)(HL^2)_3$ имеет дискретное молекулярное строение и геометрию равностороннего треугольника, образованного катионами гадолиния, связанными тринуклеирующим лигандом L^1. Бинуклеирующие лиганды HL^2 расположены на гранях треугольника и попарно связывают катионы гадолиния.
Ключевые слова: гидразон, 1,3,5-бензолтрикарбоновая кислота, 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-он, РСА.

ВВЕДЕНИЕ

Металлокластеры на основе органических лигандов являются одними из важнейших объектов исследования современной координационной и супрамолекулярной химии. Интерес, который они представляют для специалистов, работающих в этих областях науки, обусловлен ярко выраженной тенденцией металл-лигандных систем к образованию комплексных соединений по принципу иерархической самосборки. Изучение закономерностей молекулярной самоорганизации на таких моделях перспективно для последующего их применения к процессам, происходящим в более сложных системах, в первую очередь в биомолекулах [1]. Наиболее подходящими моделями для решения подобных задач являются высокосимметричные олигомерные координационные соединения. Ранее нами были описаны спейсерированные комплексы лантанидов с ацилгидразонами 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она – геликатные биядерные комплексы состава M_2L_3 на основе дигидразонов предельных дикарбоновых кислот и псевдотетраэдрические тетраядерные комплексы состава M_4L_4 на основе

тригидразона тримезиновой кислоты [2–5]. В настоящем сообщении описаны результаты исследования структуры гетеролигандного комплекса гадолиния с ди- и тригидразоном тримезиновой кислоты и 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она (H_3L^1 и H_3L^2 соответственно):



МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Монокристаллы исследуемого соединения были получены по следующей методике. К суспензии 0,32 г смеси тригидразида 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты и дигидразида 5-метоксикарбонил-1,3-бензолдикарбоновой кислоты (соотношение 1 к 2) 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 1,27 ммоль хлорида гадолиния в 15 мл этанола, 0,8 мл пиридина и продолжали перемешивание еще 30 мин. Реакционную смесь охладили до комнатной температуры, отфильтровали и оставили раствор для кристаллизации. Через несколько суток выделились кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного исследования. Кристаллы состава $Gd_3C_{141}H_{105}N_{36}O_{24}\cdot 6DMF\cdot 5{,}5H_2O$ тригональные, пр. гр. $R\bar{3}$, a = 30,8057(9); b = 30,8057(9); c = 39,117(2) Å; V = 32148(3) Å^3, M = 3624,95 г/моль, Z = 6, $d_{\text{расч.}}$ = 1,123 г·см$^{-3}$, μ = 0,984 мм$^{-1}$, $F(000)$ = 11076. Рентгеноструктурный эксперимент проведен при температуре 150 К на дифрактометре Bruker Smart APEX II, оборудованном CCD-детектором и источником монохроматического излучения (MoK_α, λ = 0,71073 Å, графитовый монохроматор) с использованием стандартной процедуры [6]. 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 [7]. Вследствие разупорядоченности значительной части сольватных молекул воды рентгеноструктурные данные были скорректированы с помощью процедуры

“Squeeze” программы PLATON [8]. Всего было собрано 63658 отражений, из которых 15099 являются симметрически независимыми (R-фактор усреднения 0,1432). В уточнении использовано 6528 отражений с $I > 2\sigma(I)$ (763 уточняемых параметра). Окончательные значения факторов расходимости R_1 = 0,0671 и R_w = 0,1330, *GOOF* = 0,923. Остаточная электронная плотность из разностного ряда Фурье 2,779 и -0,932 e/Å^3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведенного исследования было установлено, что полученный комплекс имеет состав $Gd_3(L^1)(HL^2)_3$ (где H_3L^1 – тригидразон 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты, H_3L^2 – дигидразон 5-карбокси-1,3-бензолдикарбоновой кислоты) и построен из дискретных кластеров треугольного строения (рис. 1). Центральные атомы связаны тритопным анионом тригидразона тримезиновой кислоты, центральное бензольное кольцо которого расположено под плоскостью треугольника на расстоянии 1,72 Å, а среднеквадратичные плоскости, образованные хелатными циклами, развернуты по отношению к плоскости бензольного кольца на угол 37,6° (рис. 2). Бензольное кольцо фенильного заместителя и пиразольного кольца практически компланарны. Формилпиразольный фрагмент лиганда координирован в депротонированной енольной форме, в то время как гидразонный фрагмент сохраняет при координации молекулярное строение. Соответственно, длины связей углерод-кислород заметно отличаются: C7-O1 1,28(1) и C12-O2 1,24(1) Å. Отличаются также длины связей углерод-азот: C11-N3 1,28(1) Å и C12-N4 1,37(1) Å, что указывает на слабую делокализацию двойных связей в пределах хелатного узла, характерную для координационных соединений ацилгидразонов. В то же время связь N3-N4 1,39(1) Å несколько укорочена по сравнению с одинарной связью азот-азот пиразольного кольца – N1-N2 1,40(1) Å.

Аналогичный способ координации центрального атома реализован молекулярными дианионами дигидразонов тримезиновой кислоты, которые расположены на сторонах равностороннего треугольника и связывают катионы гадолиния попарно (рис. 3). При этом центральные бензольные кольца разупорядочены по двум позициям, в которых их плоскости ориентированы под углом 64°. Хелатные циклы заметно изломаны и отклоняются от плоскости пиразольного кольца. Бензольное кольцо фенильного заместителя развернуто относительно плоскости гетероцикла на угол порядка 20°. Карбоксильная группа дигидразида некоординирована и протонирована, длины связей углерод-кислород практически выровнены и составляют 1,25(1) и 1,26(1) Å. Длины связей в пределах хелатофорной группировки дитопных и тритопных лигандов совпадают в пределах ошибки измерения. Длины связей и валентные углы в пределах органических лигандов близки к обычным значениям [9].

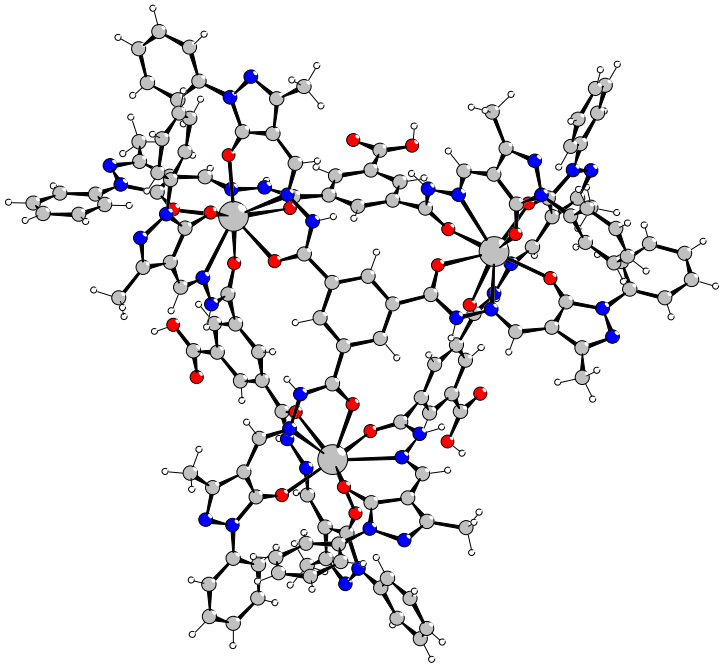


Рис. 1. Общий вид молекулы $Gd_3(L^1)(HL^2)_3$

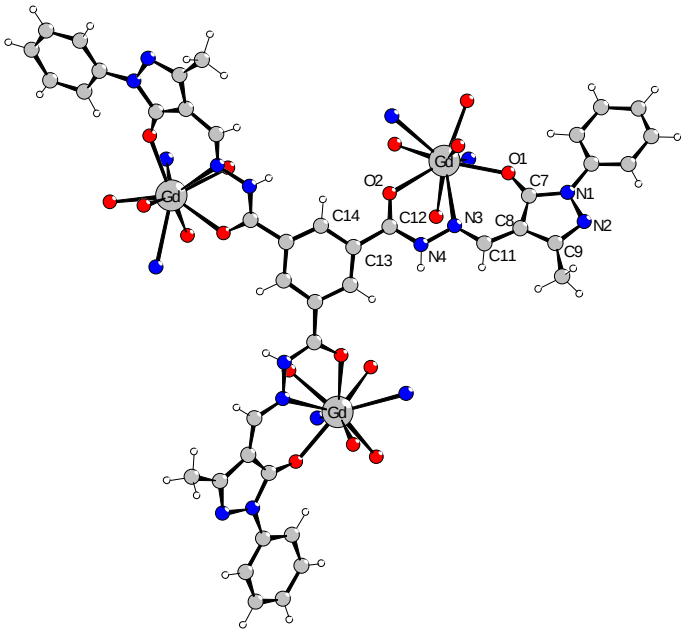


Рис. 2. Строение тритопного лиганда и способ связывания трех координационных полиэдров

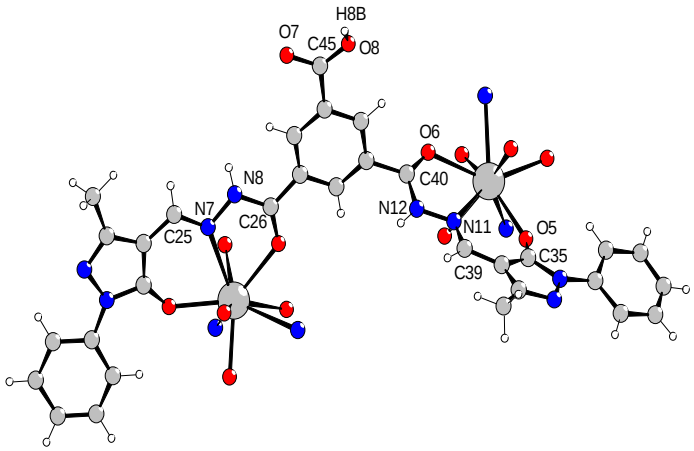


Рис. 3. Строение дитопного лиганда и способ попарного связывания координационных полиэдров

Атомы гадолиния связаны осью симметрии третьего порядка, расстояния Gd…Gd составляют 9,84 Å, координационное число равно 9. Геометрия координационного полиэдра может быть описана как трехшапочная тригональная призма (рис. 4). Молекулы диметилформамида и воды не координированы и заполняют полости кристаллической структуры.

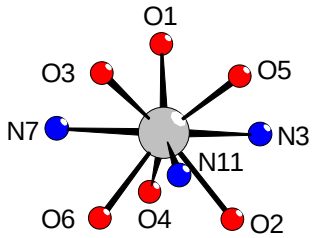


Рис. 4. Строение координационного полиэдра катиона гадолиния(III) и длины связей в его пределах: Gd-O5 2,316(5); Gd-O1 2,320(5); Gd-O3 2,326(5); Gd-O2 2,421(5); Gd-O4 2,428(5); Gd-O6 2,436(5); Gd-N7 2,624(7); Gd-N11 2,627(7); Gd-N3 2.671(6) Å.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Синтезировано координационное соединение гадолиния с три- и дигидразоном 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты и 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она состава $M_3(L^1)(HL^2)_3$ с тригональным расположением центральных атомов.

2. Показано, что триацилгидразон выступает в роли тринуклеирующего лиганда; каждая молекула диацилгидразона является бинуклеирующей и содержит свободную карбоксильную группу.

Исследование проведено при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант 15-03-02769. Рентгеноструктурный анализ выполнен на оборудовании Центра коллективного пользования ИОНХ РАН.

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. 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. неорган. химии. – 2014. – Т. 59, № 5. – С. 606–611.
3. 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.] // Координац. химия. – 2014. – Т. 40, № 6. – С. 374–378.
4. 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. неорган. химии. – 2014. – Т. 59, № 4. – С. 462–469.
5. Координационное соединение диспрозия(III) с ацилгидразоном 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты и 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она / Шульгин В. Ф., Гусев А. Н., Балуда Ю. И. [и др.] // Ученые записки Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского. Биология, химия. – 2016. – Т. 2 (68), № 2. – С. 93–99.
6. SMART (Control) and SAINT (Integration) Sofware, Version 5.0, Bruker AXS Inc., Madison(WI), 1997.
7. Sheldrick G. M. A short history of SHELX/ G. M. Sheldrick // Acta Crystallogr. – 2008. – V. A64. – P. 112–122.
8. Spek A. L. Structure validation in chemical crystallography / A. L. Spek // Acta Crystallogr. – 2009. – Vol. D65. – P. 148–155.
9. 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.

GADOLINIUM(III) MIXED-LIGAND COMPLEX WITH HYDRAZONES OF 1,3,5-BENZENETRICARBOXYLIC ACID AND 4-FORMYL-3-METHYL-1-PHENYLPYRAZOL-5-ONE

Shul'gin V. F.[1], Baluda Yu. I.[1],Gusev A. N.[1], Kiskin M. A.[2], Eremenko I. L.[2]

[1]V. I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Crimea, Russian Federation
[2]Kurnakov Institute of general and inorganic chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia
E-mail: shulvic@gmail.com

Gadolinium(III) mixed-ligand complex with hydrazones of 1,3,5-benzenetricarboxylic acid and 4-formyl-3-methyl-1-phenylpyrazol-5-one was obtained by the next procedure. 4-Formyl-3-methyl-1-phenylpyrazol-5-one (0,77 g, 3,81 mmol) had

been added into suspension of 0.32 g of the mixture (ratio 1:2) of 1,3,5-benzenetricarboxylic acid trihydrazide and 5-methoxycarbonyl-1,3-benzenedicarboxylic acid dihydrazide in 15 mL DMFA heated to 65-70 °C. This mixture was stirred on 30 min, and then 1.27 mmol of gadolinium chloride in ethanol (15 mL) and 0.8 mL of pyridine were added. The reaction mixture was stirred on 30 min, cooled to room temperature and filtered. In few days from resulting solution formed trigonal X-ray suitable crystals with composition $Gd_3C_{141}H_{105}N_{36}O_{24}\cdot 6DMF\cdot 5.5H_2O$.

The crystal structure was solved by the direct methods and refined by means of Bruker Smart APEX II diffractometer (150 K, using MoK_α radiation; wavelength 0.71073 Å) for 15099 unique reflections. Space group $R\bar{3}$, a = 30.8057(9); b = 30.8057(9); c = 39.117(2) Å; V = 32148(3) Å^3, M = 3624.95 g/mol, Z = 6, d_{calc} = 1.123 g·cm^{-3}, μ = 0.984 mm^{-1}, F(000) = 11076; R_1 = 0.0671 и R_w = 0.1330, *GOOF* = 0.923.

The molecule of complex $Gd_3(L^1)(HL^2)_3$ (H_3L^1 - 1,3,5-benzenetricarboxylic acid trihydrazone; H_3L^2 - 5-carboxy-1,3-benzenedicarboxylic acid dihydrazone) is based on Gd triangle with distances Gd…Gd 9.838 Å. The acyltrihydrazone is coordinated as a tritopic ligand and placed ander basal plane; three acyldihydrazones occupe the faces and are bitopic. The pyrazole moieties of the ligands of both types are coordinated in deprotonated enol form; the hydrazone moieties are coordinated in molecular form. Each of the acyldihydrazone molecules has one protonated non-coordinated carboxyl group. Molecules of solvents – N,N-dimethylformamide and water, are non-coordinated and fill the cavities of the crystal lattice. The geometry of gadolinium coordination polyhedron can be considered as tricapped trigonal prism, which consists of combination of DyN_3 triangle and DyO_6 trigonal prism.

Keywords: hydrazone, 1,3,5-benzentricarboxylic acid, 4-formyl-3-methyl-1-phenylpyrazol-5-one, X-Ray study.

References

1. Caulder D. L., Raymond K. The rational design of high symmetry coordination clusters, *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. Shul'gi V. F., Gusev A. N., Baluda Yu. I. [et al.] Dysprosium(III) complex with 1,3,5-benzenetricarboxylic acid and 3-methyl-1-phenyl-4-formylpyrazol-5-one acylhydrazone, *Scientific Notes of V.I. Vernadsky Crimean Federal University. Biology, chemistry*, **2(68)**, 2, 93 (2016).
6. SMART (Control) and SAINT (Integration) Sofware, Version 5.0, Bruker AXS Inc., Madison(WI), 1997.
7. Sheldrick G. M. A short history of SHELX, *Acta Crystallogr*, **A64**, 112 (2008).
8. Spek A. L. Structure validation in chemical crystallography, *Acta Crystallogr*., **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).