

КООРДИНАЦИОННЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 548.736+546.94

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ДИОКСОМОЛИБДЕНА(VI)
С АЦИЛГИДРАЗОНАМИ. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
НИКОТИНОИЛГИДРАЗОНА 5-НИТРОСАЛИЦИЛОВОГО АЛЬДЕГИДА (H₂L)
И СОЛЬВАТОКОМПЛЕКСА MoO₂(L)·Me₂SO

© 2022 г. В. С. Сергиенко^{а, *}, В. Л. Абраменко^б, М. Д. Суражская^а

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

^бЛуганский государственный университет им. В. Даля, Молодежный квартал, 20А, Луганск, 910341 Украина

*e-mail: sergienko@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 03.09.2021 г.

После доработки 25.10.2021 г.

Принята к публикации 01.11.2021 г.

Проведены синтез и исследование строения никотиноилгидразона 5-нитросалицилового альдегида (H₂L) и сольваатокомплекса MoO₂(L)·Me₂SO (I) методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. По данным РСА, атом молибдена в I имеет октаэдрическую координацию двумя лигандами *цис*-O₂(оксо), атомами N(L), O(Solv) в *транс*-позициях к O(оксо) и двумя атомами O(L) в *цис*-положениях к O(оксо) и в *транс*-позициях друг к другу. Атом Mo координирует лиганд L²⁻ тридентатным (2O, N) *бис*-хелатным способом. Средние длины связей в I: Mo–O(оксо) 1.690, Mo–N(L) 2.249, Mo–O(L) 1.965, Mo–O(Me₂SO) 2.260 Å, валентный угол O(оксо)MoO(оксо) равен 105.1°. Рассмотрены изменения геометрических параметров лиганда L²⁻ при переходе от H₂L и координации атомом Mo в комплексе I. Получен аддукт MoO₂Cl₂·2H₂L (II), на основании данных ИК-спектроскопии обсуждено его строение.

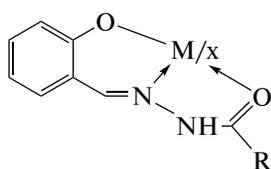
Ключевые слова: ацилгидразоны, таутомерия, рентгеноструктурный анализ, ИК-спектроскопия, транслияние оксолиганда

DOI: 10.31857/S0044457X22050154

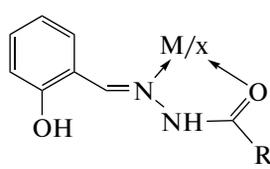
ВВЕДЕНИЕ

Гидразоны и комплексные соединения на их основе интенсивно изучаются в связи с широким спектром их применения, а именно: в качестве лекарственных препаратов [1–5], моделей для изучения механизма биохимических процессов [6–8], селективных катализаторов [9–14], эффективных присадок к смазочным материалам [15, 16] и др. В теоретическом плане гидразоны представляют интерес как амбидентные лигандные системы, для которых характерно наличие в растворах органических растворителей равновесия

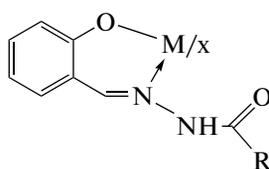
различных таутомерных форм, что позволяет получать комплексы переходных металлов различного типа и строения – аддукты, или молекулярные комплексы (МК), в которых лиганд координирован в нейтральной кетогидразинной форме, и внутрикомплексные соединения (ВКС), в молекулах которых лиганд обычно находится в депротонированной енолиминной таутомерной форме [17]. Авторами [17, 18] показано, что в комплексах металлов с ароил(ацил)гидразонами замещенных салициловых альдегидов возможна реализация четырех основных типов координации лигандов:



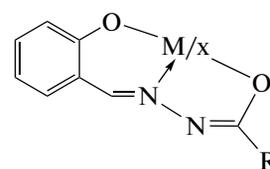
a



б



v



z

Проведенные в последнее время исследования комплексообразования диоксомолибдена(VI) с ацилгидразами замещенных салициловых альдегидов убедительно свидетельствуют о том, что состав и строение комплексов существенно зависят от температурных условий синтеза, а также от природы реагирующих компонентов и растворителей [10]. В частности, авторами [10] взаимодействием MoO_2Cl_2 с никотиноилгидразами замещенных салициловых альдегидов в среде метанола при комнатной температуре получены комплексы состава $[\text{MoO}_2(\text{HL})(\text{MeOH})]\text{Cl}$, тогда как реакция ацетилацетоната молибденила $\text{MoO}_2(\text{Acac})_2$ с теми же гидразами в кипящем метаноле приводит к образованию моноядерных ВКС $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{MeOH})]$. Обработка моноядерных комплексов парами растворителей или проведение реакций при высоких температурах сопровождается структурной перестройкой с образованием координационных полимеров [10]. Примечательно, что в мягких условиях (комнатная температура, бензол, эфир) MoO_2Cl_2 реагирует с ацилгидразами замещенных салициловых альдегидов с образованием МК, аддуктов, $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{L}$, а не ВКС [19].

В настоящем сообщении представлены результаты исследования методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа (РСА) сольватокompлекса диоксомолибдена(VI) $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{Me}_2\text{SO})]$ (I) с малоизученным ацилгидразом – производным 5-нитросалицилового альдегида и гидразида никотиновой кислоты (H_2L) ($\text{R} = 3\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}$), а также свободной молекулы H_2L . Реакцией MoO_2Cl_2 с H_2L в тетрагидрофуране получен МК $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{L}$ (II) и рассмотрено его возможное строение. Поскольку в сольватокompлексах типа I “сольватная” молекула координирована с атомом молибдена, структурную формулу подобных соединений естественно заключить в квадратные скобки: $[\text{MoO}_2(\text{L}^n)(\text{Solv})]$, $n = 0\text{--}11$, $\text{Solv} = \text{Me}_2\text{SO}$, MeOH , EtOH , OPPh_3 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез. Исходный ацилгидразон получали аналогично [19] конденсацией 5-нитросалицилового альдегида с эквимольным количеством гидразида никотиновой кислоты в этаноле. Получены желтые кристаллы с $t_{\text{пл}} = 271\text{--}273^\circ\text{C}$.

	С	Н	Н
Найдено, %:	54.68;	3.64;	19.65.
Для $\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_4$			
вычислено, %:	54.55;	3.52;	19.57.

Комплекс I синтезировали методом лигандно-го обмена между ацетилацетонатом молибденила и H_2L в среде кипящего метанола. К горячему

раствору 0.326 г (0.001 моль) $\text{MoO}_2(\text{Acac})_2$ в 20 мл метанола добавляли раствор 0.286 г (0.001 моль) H_2L в 10 мл метанола, затем по каплям добавляли 0.5 мл диметилсульфоксида и кипятили реакционную смесь в течение получаса. Смесь оставляли при комнатной температуре для кристаллизации. Выпавшие желтые кристаллы отделяли на фильтре Шотта, промывали холодным метанолом и сушили вначале в токе сухого аргона, затем в эксикаторе над CaCl_2 . Выход составил 82% от теоретического. Комплекс десольватируется при нагревании выше 160°C , разлагается выше 300°C .

	С	Н	Н	Mo
Найдено, %:	36.83;	2.95;	11.54;	19.48.
Для $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{MoN}_4\text{O}_7\text{S}$				
вычислено, %:	36.74;	2.88;	11.43;	19.57.

Аддукт II получали взаимодействием диоксодихлорида молибдена с гидразоном в тетрагидрофуране при слабом нагревании до $\sim 40^\circ\text{C}$ и перемешивании в течение 2 ч. Образовавшийся желтый аморфный осадок отделяли на фильтре Шотта, снабженном осушительной системой, и промывали холодным эфиром. Выход комплекса составил 93% от теоретического, $t_{\text{пл}} = 157\text{--}159^\circ\text{C}$.

	С	Н	Н	Cl	Mo
Найдено, %:	40.56;	2.69;	14.60;	9.22;	12.37.
Для $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{MoN}_8\text{O}_{10}$					
вычислено, %:	40.49;	2.61;	14.53;	9.19;	12.44.

Элементный анализ проводили с помощью С,Н,Н-анализатора Carlo-Erba 1106. Содержание молибдена в комплексах определяли прокаливанием навески до весовой формы MoO_3 [19]. Хлор определяли по известной методике Фольгарда.

ИК-спектры соединений регистрировали на спектрометре ИКС-29 в области $3600\text{--}400\text{ см}^{-1}$ (суспензия в вазелиновом масле).

РСА монокристаллов I и H_2L выполнен на автоматическом дифрактометре Enraf-Nonius CAD-4 при комнатной температуре (293 К, графитовый монохроматор, MoK_α -излучение, $\lambda = 0.71073\text{ \AA}$ и CuK_α -излучение, $\lambda = 1.54178\text{ \AA}$ соответственно). Поправка на поглощение введена на основании измерений интенсивности эквивалентных отражений [20]. Кристаллографические и экспериментальные данные для комплекса I и H_2L приведены в табл. 1. Обе структуры определены прямым методом и уточнены полноматричным анизотропным МНК по F^2 для всех неводородных атомов [21]. Все атомы водорода найдены из разностного ряда электронной плотности и уточнены изотропно. Структурные характеристики комплекса I и H_2L депонированы в Кембридж-

Таблица 1. Кристаллографические данные и детали РСА для I и H₂L

Параметр	I	H ₂ L
Брутто-формула	C ₁₅ H ₁₄ MoN ₄ O ₇ S	C ₁₃ H ₁₁ N ₄ O ₄
<i>M</i>	490.30	287.26
Размер кристалла, мм	0.17 × 0.15 × 0.10	0.14 × 0.13 × 0.03
Излучение	λMoK _α	λCuK
Сингония	Моноклинная	Ромбическая
Пр. гр.	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>Pna</i> 2 ₁
Параметры ячейки:		
<i>a</i> , Å	8.388(6)	8.8083(10)
<i>b</i> , Å	19.3105(10)	29.11(2)
<i>c</i> , Å	21.1612(10)	4.781(2)
β, град	93.03(7)	90
<i>V</i> , Å ³	1827.5(1.1)	1225.9(10)
<i>Z</i>	4	4
ρ _{выч} , г/см ³	1.782	1.551
μ, мм ⁻¹	0.880	1.006
<i>F</i> (000)	984	596
Область θ, град	2.20–29.97	5.25–69.93
Интервалы индексов	–11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 –14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 –29 ≤ <i>l</i> ≤ 29	–10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 –35 ≤ <i>k</i> ≤ 35 –5 ≤ <i>l</i> ≤ 5
Всего отражений	15610	8580
Независимых отражений	5221 (<i>R</i> _{int} = 0.1025)	2306 (<i>R</i> _{int} = 0.0664)
Количество переменных	253	194
<i>R</i> 1(<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0355	0.0365
w <i>R</i> ₂ (все данные)	0.0877	0.1113
Добротность по <i>F</i> ²	0.931	0.881
Δρ _{min} /Δρ _{max} , e/Å ³	–0.837/0.521	–0.207/0.154

ском банке структурных данных (CCDC, № 2102263 и 2102264 соответственно).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ИК-спектре комплекса I исчезают полосы поглощения валентных колебаний NH-группы, присутствующие в спектре свободного гидразона при 3210 см⁻¹. В области 1500–1700 см⁻¹ в спектре ацилгидразона наблюдается серия интенсивных полос, обозначаемых как “амид I” (полоса амидной карбонильной группы ν(C=O) при 1660 см⁻¹) и “амид II” (полоса δ(N–H) при 1557 см⁻¹) [19]. В спектре комплекса I полосы поглощения “амид I” и “амид II” исчезают, но появляется новая полоса при 1250 см⁻¹, обусловленная колебаниями одинарной связи C–O, что может свидетельство-

вать о координации ацилгидразона в депротонированной имидоалкольной форме z. Косвенным подтверждением этого предположения является увеличение интенсивности полосы поглощения ν(C=N) лиганда (1624 см⁻¹) в результате комплексообразования и ее смещение в низкочастотную область на 8 см⁻¹ в спектре I. Интенсивный дублет при 940 и 907 см⁻¹ относится к асимметричным и симметричным валентным колебаниям группы *cis*-MoO₂ [19]. В области низких частот полосы поглощения при 635 и 580 см⁻¹ соответствуют колебаниям связей Mo–N(L) и Mo–O(L) [22]. Полоса валентных колебаний связи S=O, фиксируемая в спектре свободного ДМСО при 1040 см⁻¹, в спектре I понижается на 35 см⁻¹, что свидетельствует о координации ДМСО с атомом металла через атом кислорода [23].

На основании результатов ИК-спектроскопии, элементного анализа и литературных данных [24, 25] можно предположить, что в комплексе I атом молибдена имеет искаженную октаэдрическую координацию с двумя оксолигандами *цис*-MoO₂-группы, атомом азота азометиновой группы и двумя атомами кислорода депротонированной молекулы лиганда L²⁻ (структура *z*). Шестую позицию в координационном октаэдре молибдена занимает атом кислорода сольватной молекулы ДМСО. Данные ИК-спектроскопии подтверждаются результатами монокристалльного РСА комплекса I.

В ИК-спектре МК II сохраняется полоса поглощения валентных колебаний NH-группы при ~3210 см⁻¹. Полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям связи C=O (“амид I”), также практически не изменяют своего положения, что свидетельствует о неучастии в донорно-акцепторном взаимодействии атома кислорода карбонильной группы. Полосы поглощения “амид II” в спектре комплекса II смещаются незначительно, что является дополнительным подтверждением отсутствия координации органического лиганда через амидный атом кислорода. Отсутствие смещения полосы валентных колебаний гетерокольца (1575 см⁻¹) указывает на неучастие в координации с молибденом атома азота пиридинового фрагмента гидразона.

Можно предположить, что в МК, подобно салицилиденалкил(арил)иминам, ацилгидразоны координированы в хиноидной таутомерной форме с локализацией координационной связи на атоме кислорода группы C=O(хиноид) альдегидного фрагмента H₂L. Наблюдаемую в спектре II интенсивную полосу при 1655 см⁻¹, по-видимому, следует отнести к пониженному вследствие комплексообразования карбонильному поглощению хиноидного таутомера молекулы H₂L. Этот вопрос неоднократно обсуждался в литературе (например, [19, 25–27]). Однако окончательное решение вопроса о координации в комплексе II определенной таутомерной формы молекулы лиганда H₂L возможно лишь на основании данных РСА. К сожалению, не удалось получить кристаллы комплекса II, пригодные для проведения прямых рентгеноструктурных исследований.

Строение комплекса I ([MoO₂(L)(Me₂SO)]) установлено методом РСА. Двухосновный лиганд L²⁻ координирован к атому молибдена дважды депротонированным тридентатным *бис*(хелатным) способом (ONO) с образованием двух хелатных колец. Атом N(L) расположен в *транс*-положении к кратносвязанному оксолиганду, два атома O(L) – в *цис*-позициях к лигандам O(оксо) и в *транс*-положении друг к другу. Шестую позицию в координационном октаэдре MoO₅N соеди-

нения I занимает атом O сольватной молекулы диметилсульфоксида в *транс*-позиции к оксолиганду молибдениловой группы MoO₂²⁺. Средняя длина связи в комплексе I: Mo—O(оксо) 1.690(3) Å. Расстояния Mo—N(L) и Mo—O(ДМСО) (соответственно 2.249(3) и 2.260(3) Å) сильно увеличены вследствие структурного проявления транс-влияния кратносвязанного лиганда O(оксо). Одинарные связи Mo—O(L) в *цис*-положениях к лигандам O(оксо) и в *транс*-позициях друг к другу (среднее значение 1.965(2) Å) заметно короче, чем Mo—O(Solv) (в среднем на 0.295 Å). Лиганд L²⁻ в структуре I при координации с атомом металла замыкает два хелатных кольца, сочлененных по связи M—N: шестичленное MoNC₃O и пятичленное MoN₂CO.

Валентные углы при атоме металла в координационном полиэдре MoO₅N в данной структуре существенно (и закономерно) отклоняются от идеальных значений 90° и 180°. Наибольший угол — O_{оксо}MoO_{оксо} 105.1(1)°. Четыре угла O_{оксо}MoO(L) 97.8(1)°–104.0(1)°, как и O(5)_{оксо}MoN(L) 103.0(1)°, также превышают 90°. Углы в металлоциклах O(L)MoN(L) (71.73(9)° и 81.36(9)°) значительно меньше 90°, как и угол N(L)MoO(Solv) (78.95(9)°). *Транс*-угол O(L)MoO(L) (148.5(1)°) более чем на 30° отклонен от строго линейного значения 180°. Заметно меньше отклонены от 180° углы O_{оксо}MoN(L) (163.0(1)°) и O_{оксо}MoO(Solv) (168.5(1)°).

Строение комплекса I приведено на рис. 1. В структуре I нет коротких внутри- и межмолекулярных контактов.

Строение органической молекулы H₂L приведено на рис. 2а. В структуре плоские циклы – фенильный (А, С(1)–С(6)) и пиридиновый (Б, С(10)–С(14), N(3)) – связаны зигзагообразной четырехзвенной цепочкой (В) С(8)Н–N(1)–N(2)Н–С(9)Н. При координации с атомом молибдена дважды депротонированного (по атомам O(2) и N(2)) лиганда L²⁻ некоторые геометрические параметры остаются неизменными (N(1)–N(2) 1.396(3) и 1.378(3), N(1)–С 1.289(4) и 1.282(3), N–O 1.214(5) и 1.226(3) Å соответственно в I и H₂L), тогда как два расстояния (и ряд валентных углов) существенно меняются. При переходе от структуры H₂L к I: а) при координации атома кислорода (O(1) в H₂L, O(3) в I) связь O–С удлиняется от 1.234(3) до 1.327(4) Å; б) при переходе от группы HN(2) к атому N(2)⁻ связь N(2)–С укорачивается от 1.344(3) до 1.294(4) Å. При переходе от структуры H₂L к I меняется также величина (в пределах 3.5°–10.6°) как минимум восьми валентных углов: O(1)C(9)C(10) в H₂L (O(3)C(8)C(9) в I) уменьшается от 121.1(2)° до 115.8(3)°; O(2)C(1)C(2) в H₂L (O(4)C(1)C(6) в I) увеличивается от 117.2(2)° до 122.9(3)°; O(2)C(1)C(6) в H₂L

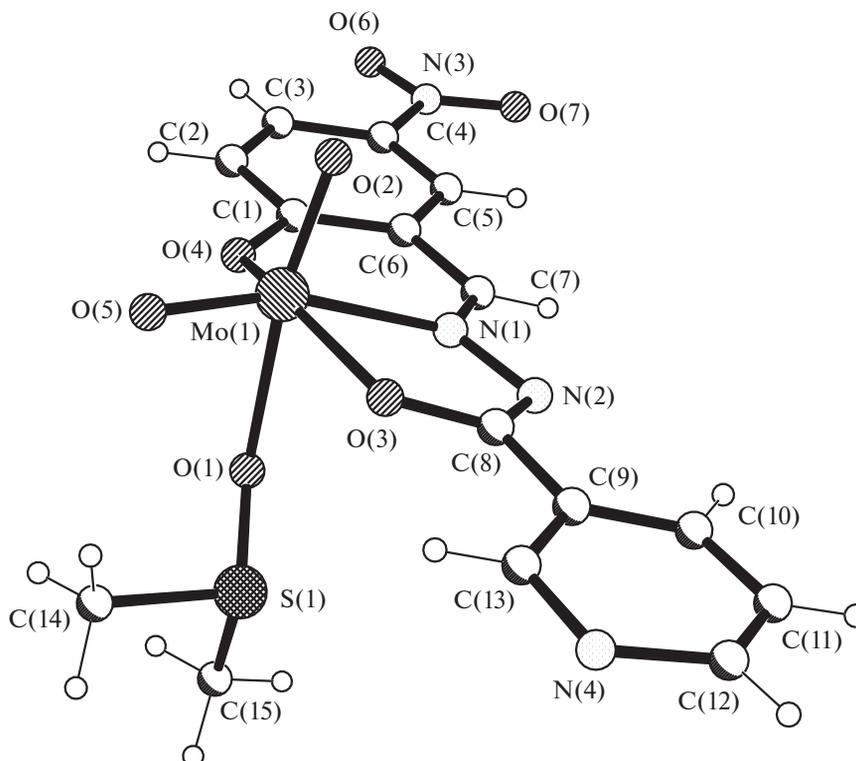


Рис. 1. Строение комплекса I. Основные межатомные расстояния и валентные углы: Mo(1)—O(2) 1.688(3), Mo(1)—O(5) 1.692(2), Mo(1)—O(3) 1.990(2), Mo(1)—O(4) 1.939(2), Mo—N(1) 2.260(2), Mo—N(2) 2.249(2), N(1)—N(2) 1.396(3), N(1)—C(7) 1.284(4), N(2)—C(8) 1.294(4) Å, N(1)N(2)C(8) 108.8(2)°, N(2)N(1)C(7) 116.6(3)°.

(O(4)C(1)C(2) в I) уменьшается от 122.6(2)° до 116.9(2)°; N(1)C(8)C(2) в H₂L (N(1)C(7)C(6) в I) увеличивается от 119.6(2)° до 123.1(3)°; N(1)N(2)C(9) в H₂L (N(1)N(2)C(9) в I) уменьшается от 119.4(2)° до 108.8(2)°; N(2)C(9)C(10) в H₂L (N(2)C(8)C(9) в I) увеличивается от 116.8(2)° до 120.3(3)°. Изменение величины указанных валентных углов может свидетельствовать о некотором изменении степени гибридизации центрального атома (C или N).

В структуре H₂L молекулы объединены короткими межмолекулярными контактами (рис. 26), которые можно трактовать как достаточно слабые водородные связи типа D—H...O: N(2)—H(2A)...O(4) #1, O(2)—H(2O)...O(1) #1, N(2)—H(2A)...O(1) #2 (#1 $x + 1/2, -y + 3/2, z - 1$; #2 $x, y, z - 1$). Соответственно D—H 0.86 (D = N), 0.95(4) (D = O), 0.86 (D = N); H...O 2.45, 1.78(4), 2.50; D...O 3.186(3) (D = N), 2.708(2) (D = O), 3.063(3) (D = N); углы DHO 145° (D = N), 165(3)° (D = O), 124° (D = N).

Комплексные молекулы в структуре I объединены π—π-стэкинг-взаимодействиями, тогда как аналогичные взаимодействия в структуре органической молекулы H₂L отсутствуют.

Сходное строение с соединением I имеют еще девять сольватных комплексов MoO₂Lⁿ · Solv с основаниями Шиффа (Lⁿ)²⁻ — тридентатными

(O,N,O) бис(хелатными) гидразоновыми лигандами: [MoO₂L¹(MeOH)] (исследован методом РСА при 150 (IIIa) [28] и 293 К (IIIб) [29]), [MoO₂L₂(Me₂SO)] (IV) [28], [MoO₂L₃(MeOH)] (V) [30], [MoO₂L⁴(OPPh₃)] (VI) [31], [MoO₂L⁵(MeOH)] (VII) [29], [MoO₂L⁶(MeOH)] (VIII) [29], [MoO₂L⁷(MeOH)] (IX) [32], [MoO₂L⁸(MeOH)] (X) [24] и [MoO₂L⁹(EtOH)] (XI) [31]; H₂L¹ — изоникотиноилгидразон ацетилацетона C₁₁H₁₂N₃O₂; H₂L² — безоилгидразон бензоилацетона C₁₇H₁₁N₂O₂; H₂L³ — безоилгидразон салицилового альдегида C₁₄H₁₃N₂O₂; H₂L⁴ — безоилгидразон бензоилацетона C₁₇H₁₄N₂O₂, H₂L⁵ — (4-оксо-4-фенилбутан-2-илиден)изоникотиноилгидразид C₁₆H₁₅N₃O₂, H₂L⁶ — (2,3-дигидроксибензилиден)бензогидразид C₁₄H₁₁N₂O₃, H₂L⁷ — изоникотиноилгидразон салицилового альдегида C₁₃H₁₁N₃O₂; H₂L⁸ — α-нафтилацетилгидразон салицилового альдегида C₁₉H₁₆N₂O₂, H₂L⁹ — конденсат 5-нитросалицилальдегида и никотингидразида C₁₃H₁₀N₄O. Геометрические параметры комплексов III—XI сопоставимы с большинством аналогичных величин в исследованном нами соединении I (табл. 2): интервал значений Mo=O(оксо) 1.684—1.698; Mo—N(Lⁿ)_{транс} 2.216—2.254, Mo—O(Lⁿ)_{цис} 1.956—

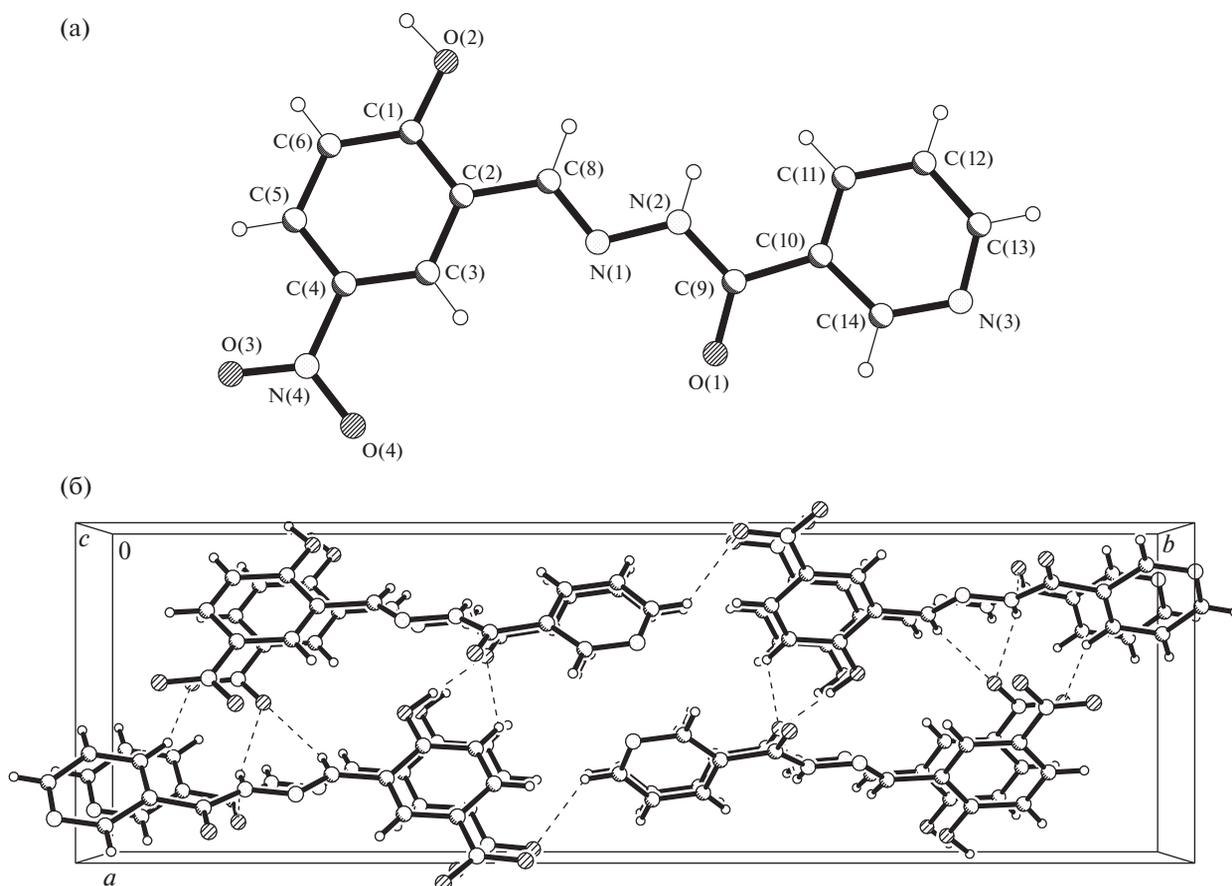


Рис. 2. Строение органического соединения H_2L (а). Основные межатомные расстояния и валентные углы: $N(1)–N(2)$ 1.378(3), $N(1)–C(8)$ 1.282(3), $N(2)–C(9)$ 1.344(3) Å, $N(1)N(2)C(9)$ 119.4(2)°, $N(2)N(1)C(8)$ 115.1(2)°. Упаковка структурных единиц в соединении H_2L (б). Пунктирными линиями показаны водородные связи.

1.988 Å. Исключение составляют длины связей $Mo–O(Solv)_{trans}$, разброс значений для которых достаточно велик (2.239–2.392 Å). При этом минимальное расстояние $Mo–O(Solv)_{trans}$ — для сольватной молекулы трифенилфосфиноксида в структуре VI (2.239 Å). Аналогичные связи для $Solv = Me_2SO$ в структуре I и IV несколько длиннее (2.260 и 2.316 Å), а связи $Mo–O(MeOH)_{trans}$ в структуре IIIа, IIIб, V, VII–X — самые длинные (2.333–2.392 Å). Расстояние $Mo–O(EtOH)_{trans}$ в структуре XI (2.290 Å) имеет промежуточное значение.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные результаты исследования с учетом ранее полученных данных [19] убедительно свидетельствуют о возможности получения с ацилгидразами ароматических *o*-оксиальдегидов как внутрикомплексных соединений диоксомолибдена(VI), так и комплексов молекулярного типа — аддуктов. Вопрос о строении последних и

координации центральным атомом определенных таутомерных форм ацилгидразонов остается дискуссионным, поскольку до сих пор не удается получить кристаллы, пригодные для РСА, а выводы о строении МК основываются лишь на данных спектроскопических исследований, что интерпретируется достаточно неоднозначно. Напротив, согласно результатам рентгеноструктурных исследований, в сольватоконплексах диоксомолибдена(VI) с ацилгидразами, как и в комплексах других *d*-металлов [32–35], лиганд координируется в дважды депротонированной имидоалкогольной таутомерной форме с образованием пяти- и шестичленного хелатных металлоциклов (2O,N *bis*-хелатный тридентатный тип координации). Шестую позицию в координационном октаэдре молибдена занимают донорные атомы органических растворителей (Solv) в *trans*-позиции к оксолиганду *cis*- MoO_2 -группы. При этом расстояния $Mo–N(L)$ и $Mo–O(Solv)$ сильно увеличены по сравнению со стандартными значениями вследствие структурного проявления транс-влияния кратносвязанного лиганда O(оксо).

Таблица 2. Средние межатомные расстояния (Å) в мономерных октаэдрических комплексах [MoO₂(Lⁿ)]·Solv

Комплекс	Mo=O(оксо)	Mo–O(L ⁿ) _{цис}	Mo–N(L ⁿ) _{транс}	Mo–O(Solv) _{транс}	Δ(=O)*	Источник
[MoO ₂ (L)(Me ₂ SO)] (I)	1.690(3)	1.965(2)	2.249(3)	2.2600(3)	0.295	Наст. работа
[MoO ₂ (L ¹)(MeOH)], 159К (IIIa)	1.698(2)	1.985(2)	2.216(2)	2.333(2)	0.348	[28]
[MoO ₂ (L ¹)(MeOH)], 293К (IIIб)	1.695(2)	1.988(2)	2.219(2)	2.351(2)	0.363	[29]
[MoO ₂ (L ²)(Me ₂ SO)] (IV)	1.695(3)	1.969(3)	2.217(3)	2.316(3)	0.317	[28]
[MoO ₂ (L ³)(MeOH)] (V)	1.694(3)	1.961(3)	2.243(3)	2.356(3)	0.395	[30]
[MoO ₂ (L ⁴)(OPPh ₃)] (VI)	1.694(2)	1.960(2)	2.226(4)	2.239(2)	0.279	[31]
[MoO ₂ (L ⁵)(MeOH)] (VII)	1.697(2)	1.958(1)	2.245(2)	2.367(2)	0.404	[29]
[MoO ₂ (L ⁶)(MeOH)] (VIII)	1.693(3)	1.964(2)	2.245(2)	2.359(3)	0.395	[29]
[MoO ₂ (L ⁷)(MeOH)] (IX)	1.696(3)	1.965(2)	2.250(2)	2.333(2)	0.368	[32]
[MoO ₂ (L ⁸)(MeOH)] (X)	1.690(3)	1.956(3)	2.224(4)	2.392(4)	0.436	[24]
[MoO ₂ (L ⁹)(EtOH)] (XI)	1.684(4)	1.977(4)	2.254(4)	2.290(4)	0.313	[31]
	1.690(3)	1.956(3)	2.224(4)	2.392(4)	0.436 [24]	

*Δ(=O) – разность длин связей [Mo–O(Solv)] – [Mo–O(L)].

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Машковский М.Д.* Лекарственные средства. М.: Новая волна, 2019. 1216 с.
2. *Xia L.X., Xia Y.F., Huang L.R. et al.* // Eur. J. Med. Chem. 2015. V. 97. P. 83.
<https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2015.04.042>
3. *Cvijanović D., Pisk J., Pavlović G. et al.* // New. J. Chem. 2019. V. 43. P. 1791.
4. *Küçük H.B., Mataracı E., Çelik B.Ö.* // Turkish J. Chem. 2015. V. 1. № 1. P. 1.
<https://doi.org/10.3906/kim-1502-122>
5. *Kaplanek R., Havlik M., Dolensky B. et al.* // Bioorg. Med. Chem. 2015. V. 23. P. 1651.
<https://doi.org/10.1016/j.bmc.2015.01.029>
6. *Singh V.P., Gupta P.* // J. Enzym. Inhib. 2008. V. 23. P. 797.
<https://doi.org/10.1080/14756360701733136>
7. *Singh V.P., Singh S., Singh D.P.* // J. Enzym. Inhib. 2012. V. 27. P. 319.
<https://doi.org/10.3109/14756366.2011.588228>
8. *Backes G.L., Neuman D.M., Jursic B.S.* // Bioorg. Med. Chem. 2014. V. 22. № 17. P. 4629.
<https://doi.org/10.1016/j.bmc.2014.07.022>
9. *Bikas R., Lippolis V., Noshiranzadeh N. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. V. 6. P. 999.
10. *Vrdoljak V., Mandarić M., Hrenar T. et al.* // Cryst. Growth Des. 2019. V. 19. P. 3000.
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b0023>
11. *Pisk J., Bilić L., Đaković M. et al.* // Polyhedron. 2018. V. 145. P. 70.
12. *Cordas C.M., Moura J.J.G.* // Coord. Chem. Rev. 2019. V. 394. P. 53.
13. *Asha T.M., Kurup M.R.P.* // Polyhedron. 2019. V. 169. P. 151.
14. *Kuriakose D., Kurup M.R.P.* // Polyhedron. 2019. V. 170. P. 749.
15. *Jaiswal V., Gupta S.R., Rastogi R.B. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. № 9. P. 5092.
<https://doi.org/10.1039/c4ta05663a>
16. *Rastogi R.B., Maurya J.L., Jaiswal V.* // Tribol. Trans. 2013. № 56. P. 592.
<https://doi.org/10.1080/10402004.2012.748115>
17. *Коган В.А., Зеленцов В.В., Ларин Г.М., Луков В.В.* Комплексы переходных металлов с гидразонами: Физико-химические свойства и строение. М.: Наука, 1990. 112 с.
18. *Burlov A.S., Vlasenko V.G., Chal'tsev B.V. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. № 7. P. 439.
<https://doi.org/10.1134/S1070328421070010>
19. *Абраменко В.Л., Гарновский А.Д., Абраменко Ю.В.* // Коорд. химия. 1994. Т. 20. № 1. С. 39.
20. *Sheldrick G.M.* SADABS. Program for scaling and correction of area detector data. University of Gottingen. Germany, 1966.
21. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. 2015. V. 71C. № 1. P. 3.

22. *Sergienko V.S., Abramenko V.L., Surazhskaya M.D.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 4. P. 495. <https://doi.org/10.1134/S0036023620040166>
23. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. литер., 1963. 592 с.
24. *Сергиенко В.С., Абраменко В.Л., Миначева Л.Х.* // Коорд. химия. 1993. Т. 19. № 1. С. 28.
25. *Abramenko V.L., Sergienko V.S.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. V. 54. № 13. P. 2031. <https://doi.org/10.1134/S00360236091.30014>
26. *Гарновский А.Д.* // Коорд. химия. 1992. Т. 18. № 7. С. 675.
27. *Гарновский А.Д., Васильченко И.С., Гарновский Д.А.* Современные аспекты синтеза металлокомплексов. Основные лиганды и методы. Ростов-на-Дону: ЛаПО, 2000. 355 с.
28. *Сергиенко В.С., Абраменко В.Л., Чураков А.В., Суражская М.Д.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 12. С. 1732. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21120151>
29. *Nandy M., Shit S., Rizzoli C. et al.* // Polyhedron. 2015. V. 88. № 1. P. 63. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2014.12.017>
30. *Baße W., Ludwig E., Schilde U., Uhlemann E.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1995. Bd. 621. № 8. S. 1275.
31. *Kargar H., Forootan P., Fallah-Mehrjati M. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2021. V. 523. P. 120414. <https://doi.org/10.1016/j.icf.2021.1204414>
32. *Юсупов В.Г., Насирдинов С.Д., Якимович С.И., Парниев Н.Я.* // Коорд. химия. 1984. Т. 10. № 3. С. 387.
33. *Ludwig E., Hefele H., Uhlemann E. et al.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1995. Bd. 621. № 1. S. 23.
34. *Hefele H., Ludwig E., Uhlemann E. et al.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1995. Bd. 621. № 9. S. 1431.
35. *Baße W., Ludwig E., Schilde U. et al.* // J. Inorg. Biochem. 1995. V. 59. № 2–3. P. 730.