

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.382:547.5.59

ШЕСТИЯДЕРНЫЙ КОМПЛЕКС Na(I) С 3,5-ДИМЕТИЛ-1*H*-ПИРАЗОЛОМ И ЕГО АНИОНОМ

К. А. Виноградова, П. А. Стабников, Н. И. Алфёрова,  
Д. Ю. Наумов, Ю. М. Румянцев

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: vinogradova@niic.nsc.ru

Статья поступила 14 июля 2016 г.

Определена кристаллическая структура шестиядерного комплекса Na(I) на основе 3,5-диметил-1*H*-пиразола (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>) и его аниона (пространственная группа *P*2<sub>1</sub>/*c*, *a* = 12,2194(5), *b* = 24,1554(9), *c* = 11,3311(4) Å, β = 109,942(1)°, *V* = 3143,99(8) Å<sup>3</sup>, *Z* = 2). Кристаллическая структура образована из молекул Na<sub>6</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>)<sub>6</sub>. Термогравиметрические исследования показали, что при повышенных температурах соединение обладает летучестью. Соединение может быть использовано в процессах химического осаждения из газовой фазы.

DOI: 10.15372/JSC20170428

**Ключевые слова:** комплекс натрия(I), 3,5-диметил-1*H*-пиразол, 3,5-диметил-1*H*-пиразолят-анион, кристаллическая структура, летучесть.

В литературе известна структура тетрагидрофуранового сольвата 3,5-диметил-1*H*-пиразолята (ДПМ) натрия состава Na<sub>4</sub>(Thfu)<sub>4</sub>(ДПМ)<sub>4</sub> [1]. В данной работе описано получение и строение шестиядерного комплекса Na(I) на основе 3,5-диметил-1*H*-пиразола. Комплекс был синтезирован при взаимодействии металлического натрия (0,143 г, 6,00 ммоль) с 3,5-диметил-1*H*-пиразолом (1,0 г, 10 ммоль) в толуоле. Прозрачные бесцветные кристаллы комплекса получены при испарении растворителя в токе сухого азота. По данным РСА соединение состоит из молекул Na<sub>6</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>)<sub>6</sub>. Комплекс Na<sub>6</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>)<sub>6</sub> хорошо растворим в углеводородах и хлороформе, *T*<sub>пл</sub> комплекса находится в интервале 140—142 °С. На воздухе данное соединение быстро гидролизует до 3,5-диметил-1*H*-пиразола, что было установлено по данным РФА и, по-видимому, до одной из полиморфных модификаций NaOH.

Вследствие высокой чувствительности к влажности пробы Na<sub>6</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>)<sub>6</sub> для проведения элементного анализа упаковывались в капсулы известной массы в сухом боксе (количество воды не более 0,1 м.д.) заполненном аргоном. Результаты элементного анализа на С, Н, N получены на приборе Carlo-Erba 1106. Для комплекса найдено, %: С 56,0, Н 7,1, N 26,0. Для Na<sub>6</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>)<sub>6</sub> рассчитано: %: С 54,9, Н 6,8, N 25,6.

**ИК спектры** поглощения регистрировали на спектрометре Scimitar FTS 2000 в области 4000—375 см<sup>-1</sup>. ИК спектры 3,5-диметил-1*H*-пиразола и Na<sub>6</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>)<sub>6</sub> записывали в КВг, в вазелиновом и во фторированном маслах. В ИК спектрах 3,5-диметил-1*H*-пиразола и Na<sub>6</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>)<sub>6</sub> наблюдаются широкие структурированные полосы в области 3200—2100 см<sup>-1</sup>, которые можно отнести к валентным колебаниям групп NH, CH и CH<sub>3</sub>. В области 3700—2500 см<sup>-1</sup> наблюдается широкая полоса, что свидетельствует о наличии водородных связей. В спектре ДМП в интервале 1590—1500 см<sup>-1</sup> присутствуют полосы валентно-деформационных колебаний пиразольного гетероцикла, чувствительных к координации. При переходе

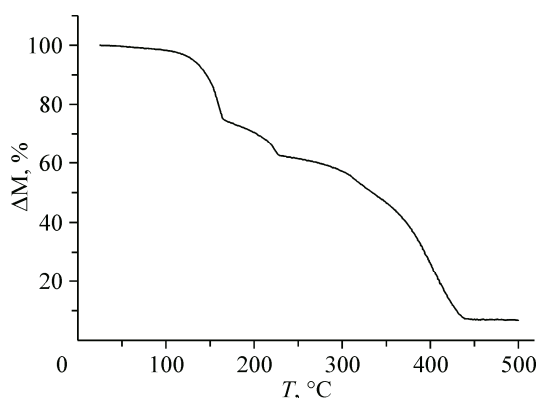


Рис. 1. Кривая потери массы комплекса  $\text{Na}_6(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)_4(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)_6$

к спектру комплекса  $\text{Na}_6(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)_4(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)_6$  происходит увеличение числа этих полос, и их положение сдвигается в низкочастотную область, что свидетельствует о координации ДМП к атомам натрия.

Термогравиметрические измерения проводили с использованием микротермовесов TG 209 F1 Iris® фирмы NETZSCH. Условия проведения эксперимента: масса навески ~7 мг, алюминиевый тигель, атмосфера гелия, скорость потока газа 60 мл/мин,

скорость нагрева 10 град./мин. Обработку результатов экспериментов проводили с использованием стандартного пакета программного обеспечения Proteus Analysis [2]. Результаты термогравиметрических измерений представлены на рис. 1, из которых следует, что комплекс обладает летучестью. Из кривой потери массы следует, что до 220 °С ступенчато происходит уменьшение массы до 65 %, что соответствует четырем молекулам ДМП. После 220 °С происходит испарение комплекса примерного состава  $\text{Na}_6(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)_6$ .

**Рентгеноструктурный анализ.** Параметры элементарной ячейки и массивы экспериментальных отражений для комплекса  $\text{Na}_6(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)_4(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)_6$  при 150 К получены на автоматическом дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex с детектором 4К CCD по стандартной методике с использованием излучения  $\text{MoK}_\alpha$ , ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ), графитовый монохроматор. Поглощение учтено полуэмпирически, опираясь на интенсивности эквивалентных рефлексов (SADABS) [3]. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК по  $F^2$  в анизотропном приближении для неводородных атомов с использованием комплекса программ SHELX97 [4, 5]. Атомы водорода локализованы геометрически и уточнены в приближении жесткого тела. Кристаллографические данные и детали дифракционного эксперимента приведены в табл. 1. Структурные данные для  $\text{Na}_6(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)_4(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)_6$  депонированы в КБСД (CCDC 1516106).

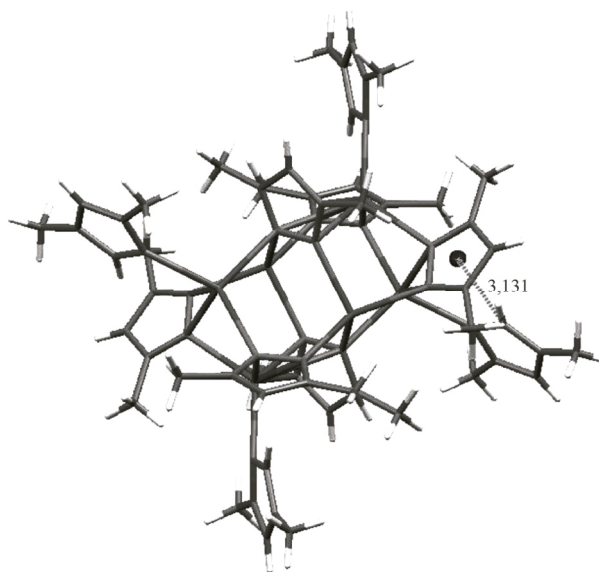
Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные и условия дифракционного эксперимента комплекса

Формула	$\text{Na}_6(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)_4(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)_6$
Молекулярный вес, г/моль	1093,20
Температура, К	150(2)
Длина волны, $\text{Å}$	0,71073
Сингония	Моноклинная
Простр. группа	$P2_1/c$
Параметры ячейки: $a, b, c, \text{Å}$ ; $\beta$ , град.	12,2194(5), 24,1554(9), 11,3311(4); 109,9420(10)
$V, \text{Å}^3$	3143,99
$Z$	2
$d_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	1,155
$\mu, \text{мм}^{-1}$	0,109
Размер кристалла, мм	0,40×0,22×0,18
Область съемки $\theta$ , град.	1,96—26,37
$I_{hkl}$ измеренных, уникальных	18475, 6403
$I_{hkl} > 2\sigma_I$	5763, [ $R_{\text{int}} = 0,0309, R_\sigma = 0,0278$ ]
GOOF для $F_{hkl}^2$	1,045
$R (I > 2\sigma_I)$	$R1 = 0,0381, wR2 = 0,1085$
$R (I_{hkl} \text{ изм.})$	$R1 = 0,0426, wR2 = 0,1118$

Рис. 2. Строение молекулы  $\text{Na}_6(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)_4(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)_6$ 

**Описание кристаллической структуры.** Структура комплекса состоит из изолированных молекул  $\text{Na}_6(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)_4(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)_6$ , строение которых показано на рис. 2. В молекуле комплекса наблюдается три типа координации 3,5-диметил-1*H*-пиразола и его аниона к атомам натрия (рис. 3). Молекула комплекса образована из шести атомов натрия, которые связаны между собой шестью мостиковыми 3,5-диметил-1*H*-пиразолят-анионами. Четыре из этих мостиковых анионов координируются двумя атомами азота к трем атомам натрия (см. рис. 3, а). Два 3,5-диметил-1*H*-пиразолят-аниона координируются к трем атомам натрия полусэндвичевым способом (см. рис. 3, б). Четыре молекулы 3,5-диметил-1*H*-пиразола координируются монодентатно (см. рис. 3, в).



Координированные молекулы 3,5-диметил-1*H*-пиразола вовлечены в водородную связь с ароматической  $\pi$ -системой соседнего 3,5-диметил-1*H*-пиразолят-аниона (табл. 2). Расстояние N...центроид 3,112 Å, расстояние NH...центроид 2,281 Å.

Т а б л и ц а 2

Межатомные расстояния  $d$  (Å) в молекуле  $\text{Na}_6(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)_4(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)_6$ 

Связь	$d$	Связь	$d$	Связь	$d$
Na1—N11	2,3767(13)	Na3—Na1	3,7141(7)	C13—C14	1,369(2)
Na1—N22	2,4445(12)	Na3—Na3	4,0454(10)	C13—C16	1,493(2)
Na1—N52	2,4676(12)	N11—C15	1,3266(19)	C14—C15	1,395(2)
Na1—N42	2,5176(12)	N11—N12	1,3573(17)	C15—C17	1,501(2)
Na1—C43	2,7981(14)	N12—C13	1,3384(18)	C23—C24	1,386(2)
Na1—N41	2,7988(12)	N21—C25	1,3456(17)	C23—C26	1,501(2)
Na1—N51	3,0449(13)	N21—N22	1,3836(16)	C24—C25	1,389(2)
Na1—Na2	3,1749(7)	N21—Na3	2,3659(12)	C25—C27	1,498(2)
Na1—Na3	3,5887(7)	N22—C23	1,3515(17)	C33—C34	1,373(2)
Na1—Na3	3,7141(7)	N31—C35	1,3312(18)	C33—C36	1,494(2)
Na2—N31	2,4042(13)	N31—N32	1,3609(16)	C34—C35	1,399(2)
Na2—N41	2,4613(12)	N32—C33	1,3400(19)	C35—C37	1,499(2)
Na2—N52	2,4745(12)	N41—C45	1,3460(18)	C43—C44	1,387(2)
Na2—N22	2,5260(12)	N41—N42	1,3885(15)	C43—C46	1,503(2)
Na2—N21	2,7866(12)	N41—Na3	2,4371(12)	C43—Na1	2,7981(14)
Na2—Na3	3,3399(7)	N41—Na1	2,7988(12)	C44—C45	1,390(2)
Na2—Na3	3,8923(7)	N42—C43	1,3449(18)	C45—C47	1,502(2)
Na3—N51	2,3407(12)	N42—Na1	2,5176(12)	C53—C54	1,389(2)
Na3—N21	2,3659(12)	N51—C55	1,3405(18)	C53—C56	1,498(2)
Na3—N42	2,3728(12)	N51—N52	1,3819(16)	C54—C55	1,389(2)
Na3—N41	2,4371(12)	N52—C53	1,3483(18)	C55—C57	1,502(2)
Na3—Na2	3,3399(7)				

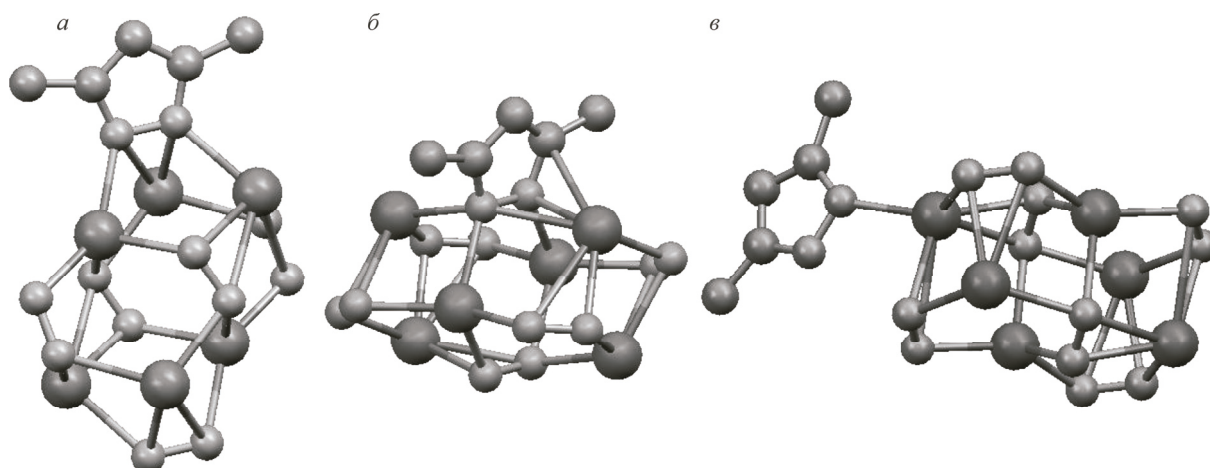


Рис. 3. Различные способы координации 3,5-диметил-1H-пиразола и его аниона в комплексе

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 14-03-00386а и научной школы № НШ-7178.2016.3.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cortes-Llamas S.-A., Hernandez-Lamonedo R., Velazquez-Carmona M.-A. et al. // *Inorg. Chem.* – 2006. – **45**. – P. 286.
2. NETZSCH Proteus Thermal Analysis v.4.8.1. – NETZSCH-Gerätebau – Bayern, Germany, 2005.
3. Bruker AXS Inc., APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), and SADABS (Version 2.11), Bruker Advanced X-ray Solutions, Madison, Wisconsin, USA, 2004.
4. Sheldrick G.M. SHELX97 Release 97-2, University of Gottingen, Germany, 1998.
5. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr., Sect. A: Fundam. Crystallogr.* – 2008. – **64**. – P. 112 – 122.