

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.736:541.49:548.31

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА БИС(4-БЕНЗОИЛ-3-МЕТИЛ-1-ФЕНИЛ-4,5-ДИГИДРО-1H-ПИРАЗОЛ-5-ОНАТО)-(ЭТАНОЛ)-ДИОКСОУРАН(VI) ЭТАНОЛ СОЛЬВАТА

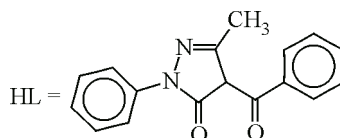
Ю.М. Чумаков<sup>1</sup>, П.А. Петренко<sup>1</sup>, Ф.Г. Жуля<sup>2</sup>, В.И. Цапков<sup>2</sup>,  
А.П. Гуля<sup>2</sup><sup>1</sup>Институт прикладной физики АН Республики Молдова, Кишинев<sup>2</sup>Молдавский государственный университет, Кишинев, Молдова

E-mail: vtsapkov@gmail.com

Статья поступила 3 июля 2013 г.

Определена кристаллическая структура бис(4-бензоил-3-метил-1-фенил-4,5-дигидро-1H-пиразол-5-онато)-(этанол)-диоксоуран(VI) этанол сольвата  $[\text{UO}_2\text{L}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (I), где HL — 4-бензоил-3-метил-1-фенил-4,5-дигидро-1H-пиразол-5-он. Независимая часть ячейки кристаллической структуры I содержит комплекс иона уранила с двумя бидентатно координированными ионами  $\text{L}^-$  и координированной молекулой этилового спирта. Во внешней координационной сфере центрального атома находится сольватированная молекула этанола. Координационным полиэдром атома урана в комплексе I является пентагональная бипирамида. Ее экваториальную плоскость составляют атомы кислорода HL и этанола. В аксиальных позициях координационного полиэдра металла находятся атомы кислорода. В кристалле комплексы исследованного соединения объединяются между собой за счет водородных связей внешнесферной молекулы этилового спирта в цепочки вдоль направления [100]. Между цепочками в кристалле осуществляется ван-дер-ваальсово взаимодействие.

**Ключевые слова:** рентгеноструктурный анализ, комплексы диоксоурана, 4-бензоил-3-метил-1-фенил-4,5-дигидро-1H-пиразол-5-он.



4-Ацилпиразолоны-5 являются структурными аналогами  $\beta$ -дикетонов и образуют с ионами металлов разнообразные по составу и строению координационные соединения [1]. В литературе [2–4] описаны результаты исследования структуры ряда комплексов *d*-металлов с ацилпиразолонами. Тем не менее некоторые представители этого класса веществ до сих пор изучены мало.

В связи с этим целью настоящей работы является синтез и установление структурных особенностей бис(4-бензоил-3-метил-1-фенил-4,5-дигидро-1H-пиразол-5-онато)-(этанол)-диоксоуран(VI) этанол сольвата  $[\text{UO}_2\text{L}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (I), где HL — 4-бензоил-3-метил-1-фенил-4,5-дигидро-1H-пиразол-5-он.

**Экспериментальная часть.** Соединение I получено по следующей методике: к раствору, содержащему 10 ммоль  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в 20 мл этанола, при перемешивании и нагревании на водяной бане (50–55 °С) прибавляли раствор, содержащий 20 ммоль 4-бензоил-3-метил-1-фенил-4,5-дигидро-1H-пиразол-5-она в 30 мл этилового спирта. При этом образуется бесцвет-

ный раствор, из которого при медленном выпаривании в течение суток выпадает мелкокристаллическое вещество светло-желтого цвета (выход 70 %), которое отфильтровывают на стеклянном фильтре, промывают небольшим количеством этанола, эфира и сушат на воздухе. Его состав установлен на основании данных элементного анализа.

Найдено, % : С 49,51, Н 3,98, N 5,97, U 26,07.

Для  $C_{38}H_{38}N_4O_8U$  вычислено, %: С 49,78, Н 4,19, N 6,11, U 25,96.

Соединение **I** хорошо растворимо в диметилформамиде и диметилсульфоксиде, а при нагревании — в воде и спиртах. Его монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа, получены перекристаллизацией исследуемого вещества из этанола.

Рентгеноструктурный анализ комплекса **I** проведен на дифрактомете Xcalibur от Oxford Diffraction [ 5 ]. Структура решена прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов по программам SHELX-97 [ 6 ]. Атомы водорода включены в уточнение в геометрически рассчитанных позициях, а их температурные факторы  $U_H$  приняты в 1,2 раза большими, чем у связанных с ними атомов углерода и кислорода. Координаты базисных атомов исследованных структур депонированы в Кембриджский банк данных (CCDC 924465). Геометрические расчеты и рисунки выполнены с помощью программы PLATON [ 7 ], для представления упаковок структур оставлены только те атомы водорода, которые участвуют в водородных связях. Для анализа полученных структур использовали данные Кембриджского банка (версия 5.30) [ 8, 9 ]. Основные параметры эксперимента, решение и уточнение структур следующие:  $C_{38}H_{38}N_4O_8U$ , размеры образца 0,35×0,05×0,04 мм,  $MoK\alpha$ -излучение,  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ,  $M = 916,75$ , кристаллы ромбические, пространственная группа  $Pbca$ ,  $a = 16,7776(10)$ ,  $b = 16,4287(7)$ ,  $c = 27,325(3) \text{ \AA}$ ,  $V = 7531,8(9) \text{ \AA}^3$ ;  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{выч}} = 1,617 \text{ г/см}^3$ ,  $\mu = 4,365 \text{ мм}^{-1}$ , 24886 измеренных отражений ( $\theta_{\text{max}} = 25,50^\circ$ ), из них 6982 независимых, 3776 с  $I > 2\sigma(I)$ , 437 уточняемых параметров, для  $I > 2\sigma(I)$   $R_1 = 0,0720$  и  $wR_2 = 0,1139$ ,  $\Delta\rho$  (max / min) =  $1,025 / -0,732 \text{ e/\AA}^3$ .

**Обсуждение результатов.** Независимая часть ячейки кристаллической структуры **I** содержит комплекс иона уранила с двумя бидентатно координированными ионами  $L^-$  и координированной молекулой этилового спирта. Во внешней координационной сфере центрального атома находится сольватированная молекула этанола (рис. 1). Координационным полиэдром атома

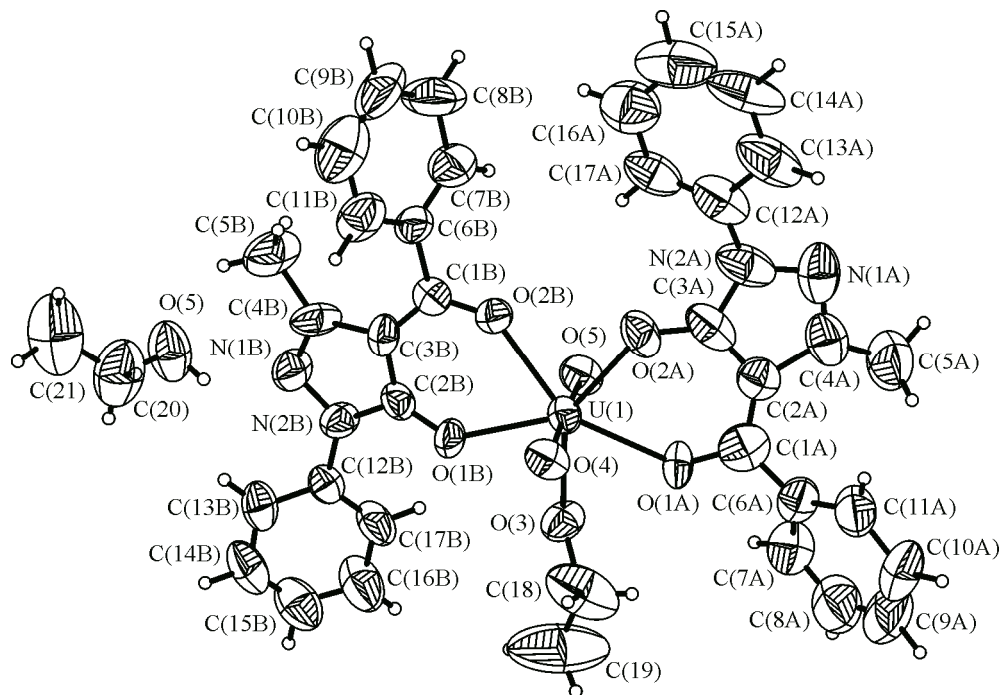


Рис. 1. Нумерация атомов в комплексе соединения **I**

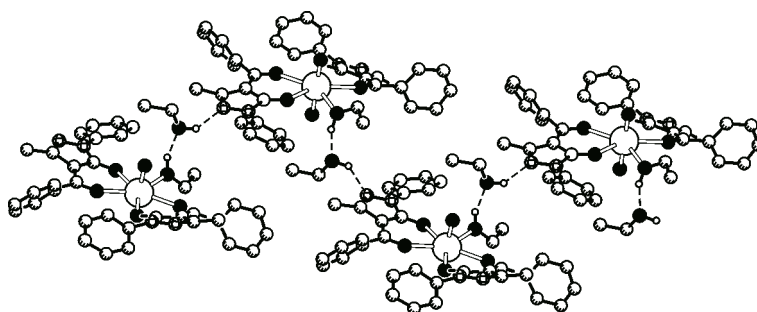
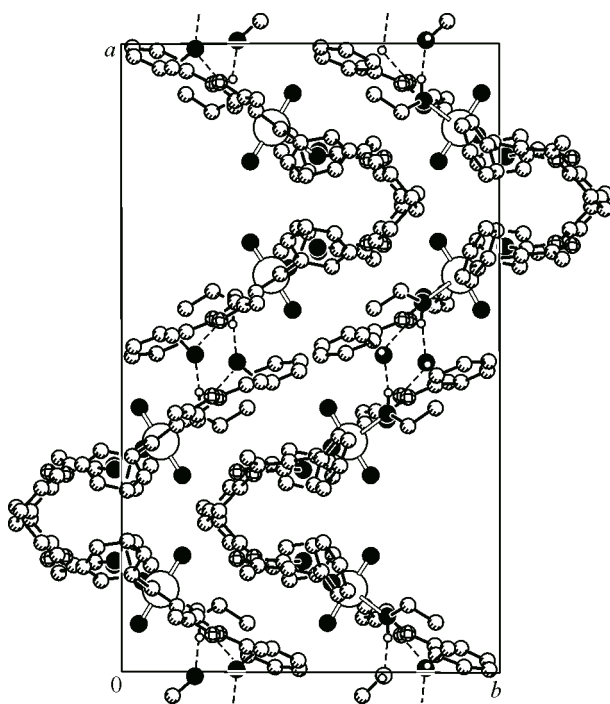


Рис. 2. Образование цепочек в кристалле соединения I

урана в комплексе I является пентагональная бипирамида. Длины связей центрального атома с атомами кислорода бидентатных лигандов и этилового спирта, составляющих экваториальную плоскость бипирамиды, принимают следующие значения: U(1)—O(1A) 2,362(7), U(1)—O(1B) 2,365(6), U(1)—O(2A) 2,344(3), U(1)—O(2B) 2,384(3), U(1)—O(3) 2,443(3) Å. Смещения донорных атомов от определяемой ими средней плоскости не превышают 0,11 Å, а отклонение атома урана от этой плоскости составляет 0,037 Å. В аксиальных позициях координационного полиэдра металла находятся атомы кислорода с расстояниями U(1)—O(4) 1,749(6) и U(1)—O(5) 1,758(6) Å. В исследуемом соединении углы, образуемые этими связями с донорными атомами в экваториальной плоскости бипирамиды, лежат в пределах 85,9—92,6°. Объем координационного многогранника атома урана в комплексе составляет 15,711 Å<sup>3</sup>. В обоих металлоциклах соединения I наблюдается перегиб по линии O(1)...O(2), угол между плоскостями (U(1)O(1A)O(2A)) и (O(1A)O(2A)C(1A)C(2A)C(3A)) равен 20,9°, тогда как аналогичный угол во втором металлоцикле составляет 5,3°. В обоих лигандах фенильные кольца (C(6)÷C(11)) развернуты относительно фрагментов (O(1)O(2)C(1)C(2)C(3)) на 55,0 и 60,9° соответственно, а пятичленные циклы (N(1)N(2)C(2)C(3)C(4)) лежат практически в плоскостях данных фрагментов, их двугранные углы принимают значения 3,5 и 2,3°. При этом фенильные кольца (C(12)÷C(17)) развернуты относительно указанных пятичленных фрагментов на 41,4 и 28,7° соответственно. В кристалле комплексы исследованного соединения объединяются между собой внешнесферной молекулой этилового спирта в цепочки



вдоль направления [100] (рис. 2) за счет водородных связей O(6)—H...N(1B) ( $x, y, z$ ) и O(3)—H...O(6) ( $-1/2+x, 1/2-y, -z$ ) со следующими параметрами (H...A, D...A, угол D—H...A): 2,22, 2,848 Å, 127° и 1,72, 2,594 Å, 156° соответственно. Между цепочками в кристалле в основном осуществляется ван-дер-ваальсово взаимодействие (рис. 3). При этом, согласно критерию, предложенному в [7] ( $H\cdots C_g < 3,0 \text{ \AA}$ ,  $\gamma < 30,0^\circ$ , где  $\gamma$  — угол между вектором HCg и нормалью к ароматическому циклу), между цепочками осуществляется также взаимодействие X—H...Cg ( $\pi$ -кольцо). Так, для взаимодействий C(7B)—H...Cg (C(12B)÷C(17B)) ( $1/2-x, 1/2+y, z$ ) и C(11B)—H...Cg (C(12A)÷C(17A)) ( $1/2-x,$

Рис. 3. Фрагмент упаковки соединения I в кристалле

$-1/2+y, z)$  расстояния между атомами водорода и центроидами фенольных циклов равны 2,87, 2,81 Å, а значения величин  $\gamma$  составляют 15,3, 25,6° соответственно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Marchetti F., Pettinari C., Pettinari R. // *Coord. Chem. Rev.* – 2005. – **249**. – P. 2909.
2. Miyazaki S., Mukai H., Umetani S. et al. // *Inorg. Chem.* – 1989. – **2**, N 28. – P. 3014.
3. Marchetti F., Pettinari C., Cingolani A. et al. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1998. – P. 3325.
4. Yang L., Jin W., Lin J. // *Polyhedron.* – 2000. – **19**. – P. 93.
5. CrysAlisPro, Oxford Diffraction Ltd., Version 1.171.33.52 (release 06-11-2009 CrysAlis171.NET).
6. Sheldrich G.M. // *Acta Crystallogr.* – 2008. – **A64**. – P. 112.
7. Spek A.L. // *J. Appl. Crystallogr.* – 2003. – **36**. – P. 7.
8. Bruno I.J., Cole J.C., Edginton P.R. et al. // *Acta Crystallogr. B.* – 2002. – **58**. – P. 389.
9. Allen F.H. // *Acta Crystallogr. B.* – 2002. – **58**. – P. 380.