

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.736:546.561

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА π -КОМПЛЕКСА $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$
С 5-(АЛЛИЛТИО)-1-[2-(ТРИФТОРОМЕТИЛ)ФЕНИЛ]-1H-ТЕТРАЗОЛОМ СОСТАВА
 $[\text{Cu}_2(\text{C}_{11}\text{H}_9\text{F}_3\text{N}_4\text{S})_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]$

Ю. И. Слывка

Львовский национальный университет им. И. Франко, Украина

E-mail: y_slyvka@franko.lviv.ua

Статья поступила 7 июля 2014 г.

Методом переменного-токового электрохимического синтеза из спиртового раствора $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ и 5-(аллилтио)-1-[2-(трифторометил)фенил]-1H-тетразола (*atfmphet*) получен и рентгеноструктурно исследован новый π -комплекс состава $[\text{Cu}_2(\text{atfmphet})_2 \times (\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]$.

DOI: 10.15372/JSC20150525

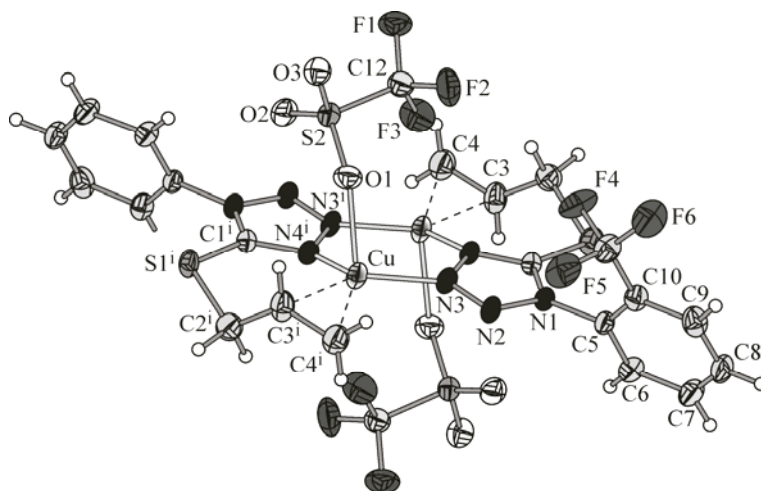
Ключевые слова: синтез, медь(I), π -комплекс, тетразол, кристаллическая структура.

Благодаря наличию четырех атомов азота в пятичленном цикле тетразолов, их производные используются как инструменты в инженерии кристаллов металлокомплексов. Последние все чаще применяются как эффективные ингибиторы коррозии, люминофоры, катализаторы и прекурсоры в органическом синтезе [1]. Однако до сих пор структурно исследованы только четыре π -комплекса с аллильными производными 1-арилзамещенных (1-фенил- и 1-(4-хлоро)фенил)-1H-тетразол-5-тиолов [2, 3]. С целью изучения координационных возможностей и поведения других замещенных тетразолов этого типа относительно Cu^+ в данной работе представлены результаты синтеза и рентгеноструктурного анализа нового π -комплекса $[\text{Cu}_2(\text{atfmphet})_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]$ (**1**) с 5-(аллилтио)-1-[2-(трифторометил)фенил]-1H-тетразолом (*atfmphet*).

Экспериментальная часть. Синтез. 5-(Аллилтио)-1-[2-(трифторометил)фенил]-1H-тетразол (*atfmphet*) получен алкилированием 1-[2-(трифторометил)фенил]-1H-тетразол-5-тиола* с помощью хлористого аллила в присутствии K_2CO_3 в водном растворе. Выход — 93 %.

Монокристаллы соединения $[\text{Cu}_2(\text{atfmphet})_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]$ (**1**) получены на медных электродах методом переменного-токового электрохимического синтеза [4], исходя из 5 мл *n*-пропанольного раствора 0,26 г (0,72 ммоль) $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ и 0,20 г (0,70 ммоль) *atfmphet*. Бесцветные кристаллы соединения **1** образовались на медных электродах в течение 6 дней при переменном токе напряжением 0,6 В.

РСА. Массив интегральных интенсивностей отражений для кристалла соединения **1** получен на монокристалльном дифрактометре Rigaku AFC7, оснащенный координатным детектором Mercury CCD (MoK α -излучение, графитовый монохроматор). Структура решена и уточнена с использованием программ SHELXS-97 и SHELXL-97 [5]. Детали РСА и основные кристалло-

Димерный фрагмент структуры $[\text{Cu}_2(\text{atfmpnet})_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]$

структурные данные **1**: состав $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{Cu}_2\text{F}_{12}\text{N}_8\text{O}_6\text{S}_4$, $M = 997,8$ г/моль, триклинные, пр. гр. $P\bar{1}$, $a = 9,4396(9)$, $b = 9,4421(9)$, $c = 10,3914(9)$ Å, $\alpha = 91,552(6)$, $\beta = 94,615(5)$, $\gamma = 106,335(5)^\circ$, $V = 884,72(14)$ Å³, $Z = 1$, $\rho_{\text{выч}} = 1,87$ г/см³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1,554$ мм⁻¹, $S = 1,279$, $R(F) = 0,0651$ для 3311 рефлексов с $I \geq 2\sigma(I)$, $R_w = 0,1622$ для всех независимых 3412 отражений. Координаты атомов и другие параметры соединения **1** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ CCDC 1012310) www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Результаты и их обсуждение. Структура **1** построена из отдельных centrosимметрических фрагментов $[\text{Cu}_2(\text{atfmpnet})_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]$, которые образованы двумя молекулами органического лиганда (см. рисунок). Лиганд *atfmpnet* действует как мостиково-хелатный π, σ -лиганд, координируясь к атому Cu(I) олефиновой связью C=C S-аллильной группы и двумя наиболее нуклеофильными атомами N3 и N4 тетразольного ядра. Фенильное ядро в *atfmpnet* повернуто относительно плоскости тетразольного ядра на $70,5^\circ$. Тригонально-пирамидальное окружение атома меди(I) состоит из трех упомянутых активных центров *atfmpnet* и атома кислорода трифлат-аниона, занимающего апикальную позиции координационного полиэдра. Соответствующие расстояния Cu— m^i (где m — середина связи C=C, $i = 1-x, 1-y, -z$), Cu—N3, Cu—N4^{*i*} и Cu—O1 равны 1,951(5), 1,981(4), 2,033(4) и 2,249(4) Å соответственно. Таким образом, вопреки значительному стерическому воздействию трифтометильного заместителя молекула *atfmpnet* (подобно ранее исследованным 1-арилзамещенных 1H-тетразол-5-тиолам [2, 3]) проявляет склонность к образованию димерных фрагментов с Cu(I).

Автор выражает благодарность д-ру Е. Горешнику (Институт им. Й. Штефана, г. Любляна, Словения) за съемку кристаллов соединения **1** на дифрактометре.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гапоник П.Н., Войтехович С.В., Ивашкевич О.А. // Успехи химии. – 2006. – **75**. – С. 569.
2. Slyvka Yu., Pokhodylo N., Savka R. et al. // Chem. Met. Alloys. – 2009. – **2**. – P. 130.
3. Slyvka Yu., Pokhodylo N., Savka R. et al. // Chem. Met. Alloys. – 2010. – **3**. – P. 201.
4. Мыхаличко Б.М., Мыськив М.Г. Патент Украины № UA 25450 А/Бюл. – 1998. – № 6.
5. Sheldrick G.M. SHELXS-97, SHELXL-97, Programs for the solution and refinement of crystal structures. – Germany, University of Göttingen, 1997.