

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.736:661

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА π -КОМПЛЕКСА AgClO_4
С 2-АМИНО-5-АЛЛИЛТИО-1,3,4-ТИАДИАЗОЛОМ СОСТАВА $[\text{Ag}(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_3\text{S}_2)(\text{ClO}_4)]$

Ю. И. Слывка

Львовский национальный университет им. И. Франко, Украина
E-mail: y_slyvka@franko.lviv.ua

Статья поступила 28 июля 2016 г.

Взаимодействием AgClO_4 с 2-амино-5-аллилтио-1,3,4-тиадиазолом (Aatd) в этанольном растворе получен и рентгеноструктурно исследован новый π -комплекс $[\text{Ag}(\text{Aatd})(\text{ClO}_4)]$.

DOI: 10.15372/JSC20170218

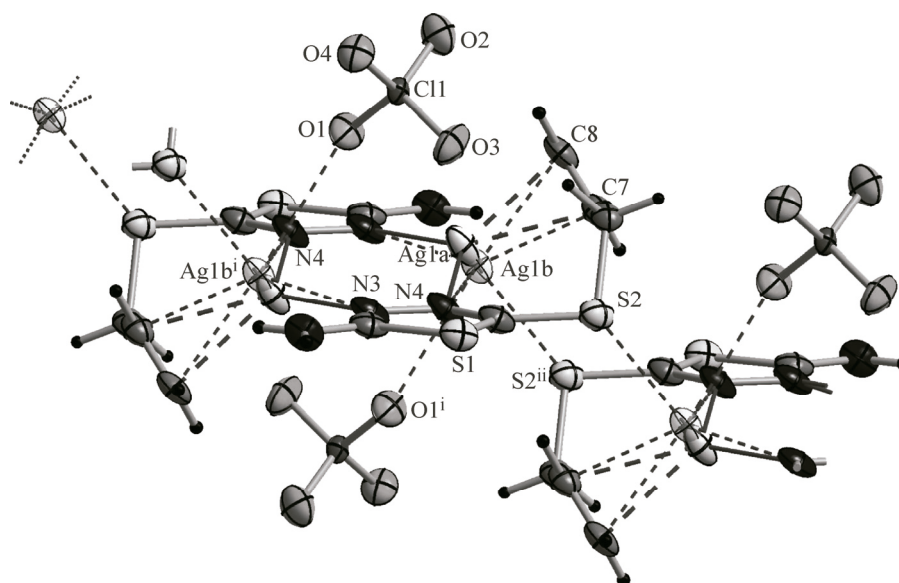
Ключевые слова: синтез, серебро(I), π -комплекс, 1,3,4-тиадиазол, кристаллическая структура.

Производные 1,3,4-тиадиазола обладают широким спектром свойств, способствующих использованию их в качестве биологически активных субстратов, регуляторов роста растений, оптически активных материалов, а также эффективных инструментов в кристаллической инженерии металлокомплексов [1–3]. Среди олефиновых π -комплексов с ионами переходных металлов, содержащих в своем составе 1,3,4-тиадиазольное ядро, до сих пор структурно исследованы около полутора десятка соединений, пять из них — π -комплексы Cu(I) с аллильными производными тиадиазола [4, 5]. С целью изучения координационных возможностей и поведения аллильных производных 1,3,4-тиадиазола относительно Ag^+ в данной работе представлены результаты синтеза и рентгеноструктурного анализа нового π -комплекса $[\text{Ag}(\text{Aatd})(\text{ClO}_4)]$ (**1**) с 2-амино-5-аллилтио-1,3,4-тиадиазолом (Aatd).

Экспериментальная часть. Синтез. 5-Амино-1,3,4-тиадиазол-2-тиол был получен по известной методике [6], а его аллильное производное Aatd — аллилированием 5-амино-1,3,4-тиадиазол-2-тиола с помощью хлористого аллила в присутствии NaHCO_3 в этанольном растворе. Выход — 92 %.

Кристаллы соединения $[\text{Ag}(\text{Aatd})(\text{ClO}_4)]$ (**1**) синтезированы прямым взаимодействием перхлората серебра(I) (образующегося *in situ* из Ag_2CO_3 и HClO_4) с Aatd в этанольном растворе. К раствору Aatd в этиловом спирте при комнатной температуре добавляли эквимолярное количество свежеполученного Ag_2CO_3 и образовавшуюся суспензию подкисляли концентрированной HClO_4 до pH ~ 3. На протяжении двух дней из раствора образовались бесцветные кристаллы соединения **1**.

РСА. Массив интегральных интенсивностей отражений для кристалла соединения **1** получен на монокристалльном дифрактометре Kuma KM-4-CCD (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор). Структура решена и уточнена с помощью программ ShelXT и ShelXL с использованием интерфейса OLEX² [7, 8]. Детали РСА и основные кристаллоструктурные данные **1**: состав $\text{C}_5\text{H}_7\text{AgClN}_3\text{O}_4\text{S}_2$, $M = 380,58$ г/моль, моноклинные, пр. гр. $P2_1/c$, $a = 9,517(3)$, $b = 7,900(3)$, $c = 14,752(4)$ Å, $\beta = 102,79(3)^\circ$, $V = 1081,6(6)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{выч}} = 2,337$ г/см³, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 2,497$ мм⁻¹, $S = 1,053$, $R(F) = 0,0557$ для 2014 рефлексов с $I \geq 2\sigma(I)$, $R_w = 0,1514$ для всех неза-



Фрагмент структуры $[\text{Ag}(\text{Aatd})(\text{ClO}_4)]$ (**1**).
Коды симметрии: ⁱ 1-x, 1-y, 1-z; ⁱⁱ 1-x, 2-y, 1-z

висимых 2526 отражений. Координаты атомов и другие параметры соединения **1** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ CCDC 1495708) www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Результаты и их обсуждение. В структуре **1** молекула органического лиганда Aatd действует как мостиково-хелатный π, σ -лиганд, координируясь к атому Ag(I) олефиновой связью C=C S-аллильной группы и двумя атомами N3 и N4 1,3,4-тиадиазольного ядра (см. рисунок). Атом серебра(I) разупорядочен в двух позициях с соответствующими заполнениями позиций 0,76(3) (Ag1a) и 0,24(3) (Ag1b). Практически тригональное окружение Ag1a состоит из упомянутых активных центров двух соседних молекул Aatd: расстояния Ag1a— m^i (где m — середина связи C=C, ⁱ 1-x, 1-y, 1-z), Ag1a—N4, Ag1a—N3ⁱ соответственно равны 2,337(5), 2,267(5) и 2,188(5) Å. Таким образом, два ближайших атома Ag1a объединяют две молекулы Aatd в центросимметрический димер $\{[\text{Ag}(\text{Aatd})_2]^{2+}$.

Координационное окружение атома Ag1b возрастает до пяти благодаря возникновению двух дополнительных связей: Ag1b—O1 (2,956(5) Å) с атомом кислорода перхлорат-аниона и Ag1b—S2ⁱⁱ (3,002(5) Å, ⁱⁱ 1-x, 2-y, 1-z) с атомом серы аллилтиольной группы соседнего димера $\{[\text{Ag}(\text{Aatd})_2]^{2+}$. Оба расстояния Ag1b—O1 и Ag1b—S2 существенно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих атомов [9]. Расстояния Ag1b— m^i , Ag1b—N4 и Ag1b—N3ⁱ равны 2,35(1), 2,344(9) и 2,36(1) Å соответственно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hu Y., Li C.-Y., Wang X.-M. et al. // Chem. Rev. – 2014. – **114**. – 5572.
2. Dai H., Li G., Chen J. et al. // Bioorg. Med. Chem. Lett. – 2016. – **26**. – P. 3818.
3. Granadino-Roldán J.M., Garzón A., García G.J. et al. // Phys. Chem. C. – 2011. – **115**. – P. 2865.
4. Ardan B., Slyvka Yu., Goresnik E., Mys'kiv M. // Acta Chim. Slov. – 2013. – **60**. – P. 484.
5. Goresnik E.A., Veryasov G., Morozov D. et al. // J. Organomet. Chem. – 2016. – **810**. – P. 1.
6. Guha P.C. // J. Am. Chem. Soc. – 1922. – **44**. – P. 1510.
7. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. – 2015. – **C71**. – P. 3.
8. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. – 2009. – **42**. – P. 339.
9. Alvarez S. // Dalton Trans. – 2013. – **42**. – P. 8617.