

УДК 548.736:546.561

**ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ π -КОМПЛЕКСОВ CuCl И Cu_2SiF_6
С 2-АЛЛИЛАМИНО-5-ФЕНИЛ-1,3,4-ТИАДИАЗОЛОМ
СОСТАВА $[\text{CuCl}(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{S})]$ И $[\text{Cu}(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{S})(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{CN})]_2\text{SiF}_6 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$**

Ю.И. Слывка

Львовский национальный университет им. И. Франко, Украина

E-mail: y_slyvka@franko.lviv.ua

Статья поступила 26 июля 2014 г.

Методом переменного-токового электрохимического синтеза получены и рентгеноструктурно исследованы π -комплексы меди(I) с 2-аллиламино-5-фенил-1,3,4-тиадиазолом ($\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{S}$) состава $[\text{CuCl}(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{S})]$ (**1**) и $[\text{Cu}(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{S})(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{CN})]_2\text{SiF}_6 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (**2**). В обеих структурах молекула L координируется к атому Cu(I) связью C=C аллильной группы и атомом N3 1,3,4-тиадиазольного ядра. Координационное окружение атома металла дополнено до тригонального одним терминальным атомом галогена в **1**, а в **2** — до тетраэдрического ацетонитрильным атомом N и атомом O молекулы воды. Мостиковая функция органического лиганда в **1** приводит к образованию координационных цепей $\{\text{CuCl}(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{S})\}_\infty$, тогда как катионный π -комплекс **2** построен из мономерных катионов $\{\text{Cu}(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{S})(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{CN})\}^+$ и анионов SiF_6^{2-} . Разветвленная система H-связей O—H \cdots F, O—H \cdots N и N—H \cdots F в соединении **2** образует водородно-связанные слои.

DOI: 10.15372/JSC20150614

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

1,3,4-Тиадиазолы — хорошо известный класс гетероциклических соединений, нашедший широкое применение в фармакологической химии (проявляя антибактериальную, противораковую, противосудорожную, противотуберкулезную активность и др.), в аграрной отрасли (пестициды, регуляторы роста растений), а также в качестве люминофоров, ингибиторов коррозии и прекурсоров синтеза металлорганических соединений переходных металлов [1—3].

Полученные недавно результаты по структурному исследованию π -комплексов Cu(I) с аллильными производными гетероциклических соединений показали, что эти лиганды способствуют образованию ранее неизвестных неорганических фрагментов [4—6]. Оказывается, что одновременное присутствие нескольких гетероатомов разной нуклеофильности в одном ядре и связанной с ним лабильной аллильной группы (связь C=C которой выступает мягким основанием Пирсона [7]) благоприятно влияют на избирательное участие атомов неорганических анионов в координации меди(I). Однако, несмотря на широкое развитие синтетической и препаративной химии тиадиазолов, координационное поведение аллильных (или винильных) производных 1,3,4-тиадиазолов относительно переходных металлов практически не исследовано. В двух известных π -комплексах Cu(I) органическая молекула 2-аллиламино-5-метил-1,3,4-тиадиазола (L1) характеризуется способностью образовывать исключительно димерные фрагменты [8], которые весьма сходны с таковыми в соединениях меди(I) с 5-(аллилтио)-1-арилзамещенных 1*H*-тетразолом [9, 10].

С целью изучения координационных особенностей еще одного лиганда — 2-аллиламино-5-фенил-1,3,4-тиадиазола $C_{11}H_{11}N_3S$ (L2) (известного как органическое соединение с 1894 г. [11]) относительно солей Cu(I) проведен синтез и рентгеноструктурный анализ двух новых кристаллических π -комплексов состава $[CuCl(L2)]$ (1) и $[Cu(L2)(H_2O)(CH_3CN)]_2SiF_6 \cdot 2CH_3CN$ (2).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез. 2-Аллиламино-5-фенил-1,3,4-тиадиазол $C_{11}H_{11}N_3S$ (L2) получен по классической методике Г. Пульвермахера [11]. В круглодонную колбу емкостью 100 мл снабженную обратным холодильником с хлоркальцевой трубкой с 4,0 г (17 ммоль) *N*-аллил-2-бензоилгидразинкарботиоамида (синтезированного предварительно из бензгидразида и аллилизотиоцианата) медленно добавляли 12 мл хлористого ацетила. Смесь оставляли при комнатной температуре на 12 ч. Затем при охлаждении льдом осторожно приливали через холодильник 30 мл ледяной воды, полученный раствор нейтрализовали до pH $\sim 7,5$ с помощью концентрированного водного раствора аммиака. Продукт экстрагировали этилацетатом, который после высушивания экстракта безводным Na_2SO_4 отгоняли в вакууме. Выход 89 %. Полученный таким образом L2 дальше использовали для синтеза комплексов 1 и 2.

Соединение $[CuCl(L2)]$ (1) получено на медных электродах методом переменного-токового электрохимического синтеза [12], исходя из 5 мл *n*-пропанольного раствора 0,17 г (1,0 ммоль) $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ и 0,24 г (1,1 ммоль) L2 при напряжении переменного тока 0,45 В в течение 6 дней. При стоянии реактора в холодильнике при температуре $-18^\circ C$ на протяжении 5 дней на медных электродах образовались бесцветные кристаллы соединения 1.

Монокристаллы соединения $[Cu(L2)(H_2O)(CH_3CN)]_2SiF_6 \cdot 2CH_3CN$ (2) синтезированы также методом переменного-токового электрохимического синтеза из двухфазной смеси реагентов (раствор 0,24 г (1,1 ммоль) L2 в 3,0 мл ацетонитрила, 0,7 мл бензола, 0,5 мл метанола и 0,6 мл насыщенного водного раствора $CuSiF_6$). Бесцветные кристаллы соединения 2 образовались на медных электродах (в ацетонитрильном слое) в течение 5 дней при переменном токе и напряжении 0,6 В.

РСА. Массив интегральных интенсивностей отражений для кристалла соединения 1 получен на монокристалльном дифрактометре Agilent Gemini A (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, детектор Atlas CCD), а для кристалла комплекса 2 — Kuma KM4 (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, детектор Mercury CCD). Обе структуры решены и уточнены с использованием программ SHELXS-97 и SHELXL-97 [13]. Координаты всех неводородных атомов определены прямыми методами. Полноматричным методом наименьших квадратов с использованием F^2 для 1 и 2 уточнены позиционные и температурные параметры всех неводородных атомов в анизотропном варианте. Атомы водорода рассчитаны геометрически и уточнены с фиксированным расстоянием $E-H$ ($E = C, N, O$) и значением $U_{iso}(H) = 1,2U_{eq}(E)$. Детали РСА и основные кристаллоструктурные данные для соединений 1 и 2 приведены в табл. 1.

Координаты атомов и другие параметры соединений 1 и 2 депонированы в Кембриджском банке структурных данных (соответственно № CCDC 1016034 и № CCDC 1016035) www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллическая структура π -комплекса $[CuCl(L2)]$ (1) построена из бесконечных цепей (рис. 1). π, σ -Бидентатно-мостиковый характер органического лиганда, осуществляемый в 1 посредством связи $C=C$ аллильной группы и атома N3 тиадиазольного ядра с соседними фрагментами $\{CuCl\}$, является отличительной чертой координационного поведения L2 в сравнении с таковым недавно исследованного тридентатного 2-аллиламино-5-метил-1,3,4-тиадиазола (L1) в структурах димерных соединений $[Cu_2(L1)_2(CF_3SO_3)_2]$ [8] и $[Cu_2(L1)_2(H_2O)_2](SiF_6)_2 \cdot 2,5H_2O$ [8]. По-видимому, присутствие фенильного заместителя в положении 5 тиадиазольного цикла специфически воздействует на координационную способность L2, создавая как существенные

Т а б л и ц а 1

Детали РСА и основные кристаллоструктурные данные для соединений **1** и **2**

Параметр	1	2
Эмпирическая формула	C ₁₁ H ₁₁ ClCuN ₃ S	2(C ₁₃ H ₁₆ CuN ₄ OS)·F ₆ Si·2(C ₂ H ₃ N)
<i>M</i> , г/моль	316,28	904,03
<i>T</i> , К	150(2)	100(2)
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Излучение	MoK _α	MoK _α
Пространственная группа	<i>I2/a</i>	<i>C2/c</i>
Параметры ячейки: <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å; β, град.	13,9285(10), 12,4469(7), 14,2634(10); 102,099(6)	14,772(5), 24,276(7), 11,309(3); 112,56(4)
<i>V</i> , Å ³	2417,9(3)	3745,1(19)
<i>Z</i>	8	4
ρ(выч.), г/см ³	1,74	1,60
μ(MoK _α), мм ⁻¹	2,18	1,35
<i>F</i> (000)	1280	1848
Размер кристалла, мм	0,32×0,20×0,17	0,43×0,42×0,10
θ _{min} ÷θ _{max} , град.	3,4÷29,9	2,6÷33,3
Граничные значения индексов Миллера	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 18, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 10, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 14	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 21, -37 ≤ <i>k</i> ≤ 26, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Количество рефлексов: измер. / независ. / использованных при уточнении, <i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)	6165 / 2884 / 2494	11259 / 6113 / 4081
Количество независимых параметров <i>S</i> по <i>F</i> ² / <i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)] / <i>wR</i> (<i>F</i> ²)	154 1,14 / 0,039 / 0,111	243 0,95 / 0,035 / 0,078
Макс. и мин. остаточной эл. плотности, е/Å ⁻³	1,08 и -0,49	0,88 и -0,51

стерические препятствия, так и влияя на электронно-донорные функции гетероатомов тиадиазола. Кроме этого особое состояние одного из атомов N тиадиазольного ядра, координированного атомом Cu(I) в **1**, подтверждается возможностью существования двух таутомерных форм N—N(H)—C=N—C и N=N=C—N(H)—C у 2-амино-1,3,4-тиадиазолов [14]. Это влияет на спо-

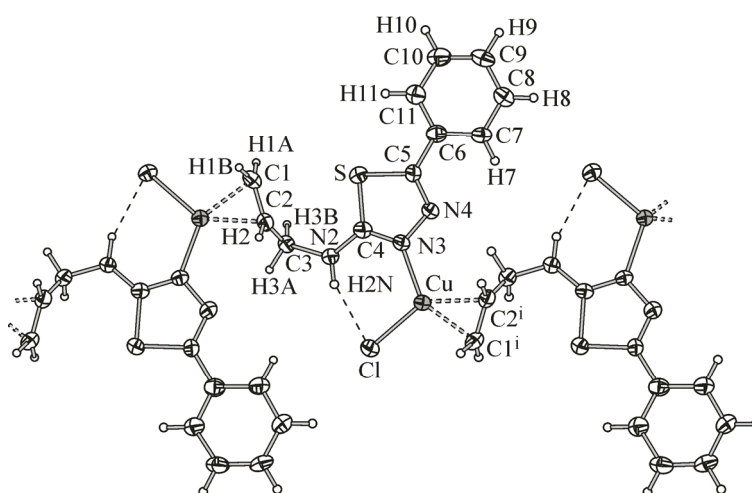


Рис. 1. Фрагмент полимерной цепи структуры [CuCl(L2)] (**1**).
Код симметрии: ⁱ *x*+1/2, -*y*, *z*

Основные длины связей d , Å и валентные углы ω , град. в структуре комплекса **1**

Связь	d	Связь	d	Угол	ω	Угол	ω
Cu—N3	1,970(3)	Cu—Cl	2,2338(8)	N3—Cu—Cl ⁱ	145,0(1)	Cl ⁱ —Cu—C2 ⁱ	39,2(1)
Cu—Cl ⁱ	2,042(3)	C1=C2	1,373(4)	N3—Cu— <i>m</i> ⁱ	125,4(1)	N3—Cu—Cl	110,80(7)
Cu—C2 ⁱ	2,053(3)	C4—N2	1,333(4)	C1 ⁱ —Cu—Cl	104,23(9)	C1—C2—C3	123,0(3)
Cu— <i>m</i>	1,929(3)			<i>m</i> ⁱ —Cu—Cl	123,82(9)		

m — середина связи C1=C2. Код симметрии: ⁱ $x+1/2, -y, z$.

способность аминогруппы образовывать водородные связи (и даже вступать в реакции конденсации с органическими нитрилами) [15].

Таким образом, в структуре исследуемого соединения **1** атом меди(I) имеет тригональное окружение, образованное олефиновой связью C=C аллильной группы одной молекулы L2, атома N3 1,3,4-тиадиазольного ядра соседней молекулы L2 и одного терминального атома Cl (см. рис. 1, табл. 2). Необходимо отметить, что среди комплексов Cu(I) с аллильными производными гетероциклических соединений структура **1** является всего третьим примером среди π, σ -купрокомплексов [16, 17], в которых неорганическая частица CuCl не образует каких-либо контактов Cu...Cl с соседними такими же единицами: расстояние Cu—Cl между ближайшими неорганическими фрагментами равно 4,1 Å.

В пределах цепей $\{[CuCl(L2)]\}_n$ (**1**) можно также выделить специфические шестичленные циклы CuNCNH...Cl, которые замыкаются с помощью водородной связи, образованной атомом хлора и атомом H аминогруппы L2 (табл. 4).

Иначе построена структура ионного π -комплекса **2**. Молекула L2 в **2**, выполняя исключительно хелатно-бидентатную функцию, с атомом металла формирует изолированные катионные фрагменты $\{Cu(L2)(H_2O)(CH_3CN)\}^+$, в которых атом Cu(I) характеризуется деформированным тетраэдрическим окружением из связи C=C аллильной группы, атома N3 тиадиазольного кольца, атома N молекулы ацетонитрила и атома O молекулы воды (рис. 2, табл. 3). Присутствие воды в координационном окружении металла носит общий характер для π -комплексов с $Cu_2^1SiF_6$, вследствие значительной "жесткости" аниона SiF_6^{2-} [18, 19]. В общем, строение π -комплексов ионных солей Cu(I) с производными 2-аллиламино-1,3,4-тиадиазолов топологически очень сходны, поскольку L2 и L1 хелатным способом с помощью аллильной группы

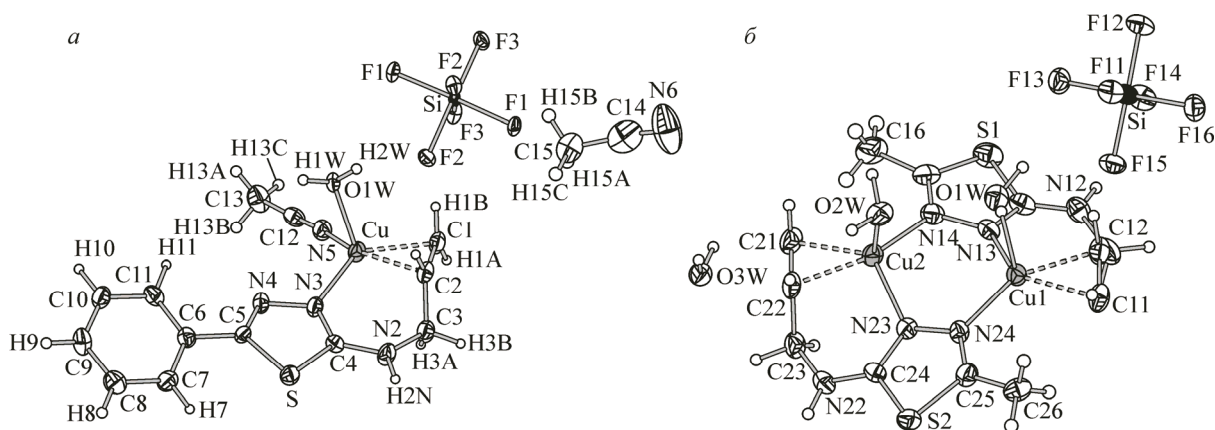


Рис. 2. Фрагменты соединений $[Cu(L2)(H_2O)(CH_3CN)]_2SiF_6 \cdot 2CH_3CN$ (**2**) (а) и $[Cu_2(L1)_2(H_2O)_2](SiF_6)_2 \cdot 2,5H_2O$ (б) с различным способом координации лигандов

Т а б л и ц а 3

Основные длины связей d , Å и валентные углы ω , град. в структуре комплекса **2**

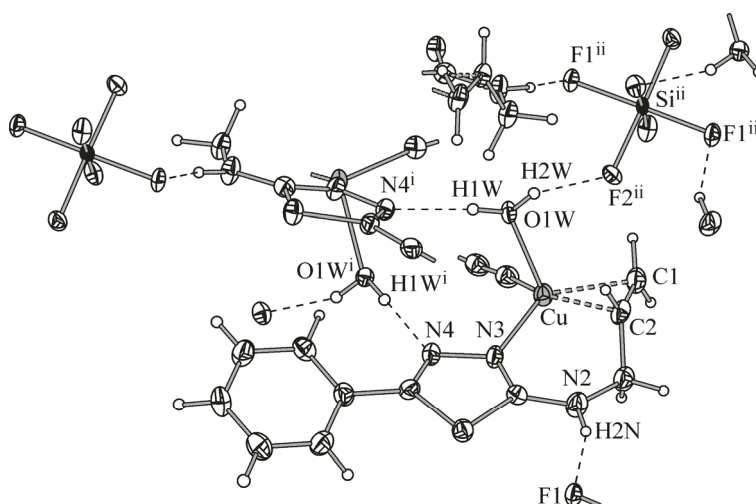
Связь	d	Связь	d	Угол	ω	Угол	ω
Cu—N5	1,940(2)	Cu— m	1,943(2)	N5—Cu—N3	109,77(6)	N5—Cu—O1W	94,81(6)
Cu—N3	1,993(2)	Cu—O1W	2,233(2)	N5—Cu— m	129,77(7)	N3—Cu—O1W	99,56(6)
Cu—C2	2,048(2)	C2=C1	1,368(3)	N3—Cu— m	112,76(7)	m —Cu—O1W	103,14(7)
Cu—C1	2,072(2)	C4—N2	1,339(2)	C2—Cu—C1	38,78(8)	C1—C2—C3	123,6(2)

 m — середина связи C1=C2.

и ближайшего атома N гетероцикла образуют шестичленные циклы $\{\text{CuC}_2\text{N}_2m\}$ (m — середина связи C=C рассматривается как одно координационное место) (см. рис. 2). Хотелось бы отметить, что в недавно исследованных комплексах меди(I) с L1 в пределах димерного фрагмента $\{\text{Cu}_2(\text{L}1)_2\}^{2+}$ образуются по два таких цикла $\{\text{CuC}_2\text{N}_2m\}$, которые в зависимости от аниона связаны или не связаны центром симметрии.

Так, например, в структуре ранее исследованного π -комплекса $[\text{Cu}_2(\text{L}1)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{SiF}_6)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ [8] атом Cu(I), образуя димерные фрагменты $\{\text{Cu}_2(\text{L}1)_2(\text{H}_2\text{O})_2\}^{2+}$ (см. рис. 2, б), имеет тригонально-пирамидальное координационное окружение (близкое к таковому в соединении **2**), состоящее из апикальной молекулы воды, а также находящихся в основании пирамиды атома N3 и связи C=C одной молекулы L1 и атома N4 из соседней молекулы лиганда L1. Пассивация одного из атомов азота (а именно N4) гетероциклического ядра лиганда L2 в структуре **2** ведет к образованию только половины упомянутого димера, а именно $\{\text{Cu}(\text{L}2)(\text{H}_2\text{O})\}^+$, с дополнением окружения металла до четырех ($\{\text{Cu}(\text{L}2)(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{CN})\}^+$) с помощью молекулы ацетонитрила. Фенильное кольцо в соединениях **1** и **2** повернуто относительно тиадiazольного цикла на угол 1,0 и 11,0° соответственно.

В отличие от 1D полимерной структуры **1**, в которой реализуется только внутримолекулярная водородная связь N—H...Cl, в соединении **2** система связей O—H...F, O—H...N и N—H...F между анионами SiF_6^{2-} , молекулами координированной воды и аминогруппой лиганда [20—22] ведет к образованию водородно-связанных слоев (рис. 3, табл. 4).

Рис. 3. Система водородных связей в структуре (**2**).Коды симметрии: ⁱ 1-x, y, 1/2-z; ⁱⁱ 1/2-x, 1/2-y, 1-z

Геометрия водородных связей в структурах **1** и **2**

Связь D—H...A	Код симметрии	Расстояние, Å			Угол, град.
		D...H	H...A	D...A	D—H...A
1					
N(3)—H(3)···Cl(1)	$-1/2+x, 1-y, z$	0,88	2,30	3,141(3)	161
2					
O(1W)—H(1W)···N(4)	$1-x, y, 1/2-z$	0,86	2,16	3,015(2)	176
N(2)—H(2N)···F(1)		0,91	1,92	2,775(2)	157
N(2)—H(2N)···F(2)		0,91	2,33	3,047(2)	136
O(1W)—H(2W)···F(2)	$1/2-x, 1/2-y, 1-z$	0,86	1,94	2,758(2)	159

Таким образом, характер исходной неорганической соли, как, например, CuCl (с ковалентным типом связи) либо ионных Cu₂SiF₆ и CuCF₃SO₃, способствует образованию π-комплексов полимерного строения (в случае CuCl) либо островных (мономерного или димерного) π-соединений. В то же время исследуемые производные 2-аллиламино-1,3,4-тиадиазола сохраняют в этих соединениях хелатную π,σ-функцию.

Автор выражает благодарность д-ру Е. Горешнику (Институт им. Йозефа Штефана, г. Любляна, Словения) за съемку на дифрактометре кристаллов соединения **1** и д-ру В. Кинжыбало (Институт низкотемпературных и структурных исследований им. В. Тшебатовского ПАН, г. Вроцлав, Польша) за съемку кристаллов соединения **2**.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yang Hu, Cui-Yun Li, Xiao-Ming Wang et al. // Chem. Rev. – 2014. – **114**. – P. 5572.
2. Abhishek Kumar Jain, Simant Sharma, Ankur Vaidya et al. // Chem. Biol. Drug. Des. – 2013. – **81**. – P. 557.
3. Ahmad S. Shawali // J. Adv. Res. – 2014. – **5**. – P. 1.
4. Slyvka Y., Goreschnik E., Pavlyuk O., Mys'kiv M. // Cent. Eur. J. Chem. – 2013. – **11**. – P. 1875.
5. Goreschnik E.A., Slyvka Yu.I., Mys'kiv M.G. // Inorg. Chim. Acta. – 2011. – **377**. – P. 177.
6. Goreschnik E.A., Vakulka A.A., Slyvka Yu.I., Mys'kiv M.G. // J. Organomet. Chem. – 2012. – **710**. – P. 1.
7. Pearson R.G. // J. Am. Chem. Soc. – 1963. – **85**. – P. 3533.
8. Ardan B., Slyvka Yu., Goreschnik E., Mys'kiv M. // Acta Chim. Slov. – 2013. – **60**. – P. 484.
9. Slyvka Yu., Pokhodylo N., Savka R. et al. // Chem. Met. Alloys. – 2009. – **2**. – P. 130.
10. Slyvka Yu., Pokhodylo N., Savka R. et al. // Chem. Met. Alloys. – 2010. – **3**. – P. 201.
11. Pulvermacher G. // Chem. Ber. – 1894. – **27**. – P. 613.
12. Мыхаличко Б.М., Мыськив М.Г. Патент Украины № UA 25450 А/Бюл. – 1998. – № 6.
13. Sheldrick G.M. SHELXS-97, SHELXL-97, Programs for the solution and refinement of crystal structures. – Germany, University of Göttingen, 1997.
14. Yuheng Deng, Juan Liu, Qingjuan Zhang et al. // Inorg. Chem. Com. – 2008. – **11**. – P. 433.
15. Goreschnik E.A., Velyasova G.S., Morozov D.I., Mys'kiv M.G. // J. Mol. Struct. – 2013. – **1038**. – P. 200.
16. Goreschnik E.A., Mys'kiv M.G. // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2007. – **633**. – P. 1723.
17. Pang J., Wang G.-X., Xiong R.-G. // Chin. J. Inorg. Chem. – 2007. – **23**. – P. 1227.
18. Шкуренко А.А., Давыдов В.Н., Мыськив М.Г. // Координац. химия. – 2006. – **32**. – С. 282.
19. Goreschnik E.A., Mys'kiv M.G. // J. Chem. Cryst. – 2010. – **40**. – P. 381.
20. Michael Meot-Ner // Chem. Rev. – 2012. – **112**. – P. PR22.
21. Steiner T. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2002. – **41**. – P. 48.
22. Desiraju G.R. // Acc. Chem. Res. – 2002. – **35**. – P. 565.