

СИНТЕЗ ТА КРИСТАЛІЧНА БУДОВА π -КОМПЛЕКСІВ Ag(I)

З АЛІЛЬНИМИ ПОХІДНИМИ 1,3,4-ТІАДІАЗОЛУ

Сливка Ю. І., Лук'янов М. Ю., Павлюк О. В., Миськів М. Г.

Львівський національний університет імені Івана Франка,

вул. Кирила і Мефодія, 8, 79005 Львів, Україна

yura_slyvka@ukr.net

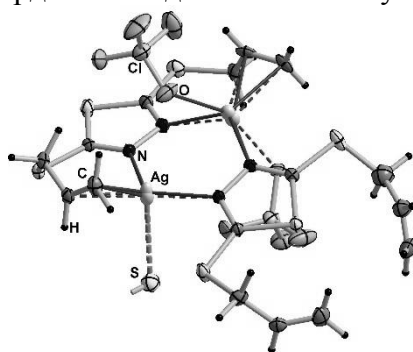
Алільні похідні гетероциклічних сполук відіграють важливу роль у кристалічній інженерії купрум(I)-олефінових комплексів, сприяючи формуванню рідкісних і досі невідомих неорганічних фрагментів. У зв'язку з меншою ефективністю π -взаємодії Ag-(C=C), у порівнянні з Cu-(C=C), аргентум(I)-олефінові сполуки є менш численними, мало вивченими або і зовсім не дослідженими у випадку алільних похідних деяких гетероциклічних сполук. Вперше з метою вивчення координаційної поведінки алілламінованих 1,3,4-тіадіазолів щодо Ag(I) синтезовано та структурно досліджено три π -комплекси аргентуму(I) з такими лігандами, як 2-алілламіно-5-феніл-1,3,4-тіадіазол (L1), 2-алілламіно-5-(2,4-дихлорфеніл)-1,3,4-тіадіазол (L2) та 2,5-ди(алілтіо)-1,3,4-тіадіазол (L3). Отримані сполуки **1-3** (таблиця 1) досліджено рентгеноструктурно – методом монокристалу.

Таблиця 1. Деякі кристалографічні дані π -комплексів Ag(I) з лігандами L1–L3

	Склад комплексу	Пр. гр.	$V, \text{Å}^3$	Z	Густина, г/см ³	Тип к-ції
1	$[\text{Ag}_2(\text{L1})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$	<i>P</i> -1	1427(1)	2	1.46	π, σ
2	$[\text{Ag}_2(\text{L2})_2(\text{ClO}_4)_2]$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	1573(1)	2	1.62	π, σ
3	$[\text{Ag}_2(\text{L3})_2(\text{ClO}_4)_2] \cdot 0.5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	2923(2)	4	2.04	π, σ

У всіх трьох структурах молекула 1,3,4-тіадіазолу L виконує функцію містково-хелатного π, σ -ліганду, координуючись до атома металу подвійним зв'язком C=C алільної групи та двома атомами нітрогену гетероциклічного ядра. В структурах **1** та **2** атоми аргентуму(I) зв'язують дві молекули L в центросиметричні димери $\{\text{Ag}_2(\text{L})_2\}^{2+}$ з додатковими відповідними молекулами води або аніонами NO_3^- в **1** та ClO_4^- в **2**.

На відміну від **1** та **2**, в структурі комплексу **3** наявні дві різні молекули L3. Одна з них виконує роль чотиридентатного ліганду, зв'язуючись з Ag^+ атомами N3 та N4 тіадіазольного ядра та двома зв'язками C=C двох S-алільних груп. Інша молекула L3 координована до атомів металу виключно двома атомами нітрогену гетероциклу.

Рис. 1. Фрагмент $[\text{Ag}_2(\text{L3})_2(\text{ClO}_4)_2]$ в структурі **3**

Два атома аргентуму(I) в **3** доповнюють своє координаційне оточення до чотирьох або атомом оксигену перхлорат аніону, або атомом сульфуру алілтіольної групи сусіднього металоорганічного фрагменту (Рис. 1). Як наслідок, одиниці $[\text{Ag}_2(\text{L3})_2(\text{ClO}_4)_2]$ об'єднуються двома містками Ag-S у центросиметричні фрагменти $\{\text{Ag}_2(\text{L3})_2(\text{ClO}_4)_2\}_2$.

Спільним для сполук **1-3** є формування стабільних шестичленних циклів $\{\text{Ag}_2\text{N}_4\}$, утворених двома атомами металу та атомами нітрогену двох сусідніх 1,3,4-тіадіазольних ядер. Топологічно схожі металоорганічні фрагменти раніше були виявлені у π -комплексах купруму(I) з алільними похідними 1,3,4-тіадіазолу, тетразол-5-тіолу та 1,2,4-тріазол-2-тіолу.