

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.736:661

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВОГО π -КОМПЛЕКСА AgClO_4
С 1-АЛЛИЛ-5-(2-ПИРИДИЛ)-1Н-ТЕТРАЗОЛОМ СОСТАВА $[\text{Ag}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{N}_5)_2](\text{ClO}_4)_2$ Ю.И. Слывка¹, Н.Т. Походило¹, Е.А. Горешник², М.Г. Мыськив¹¹Львовский национальный университет им. И. Франко, Львов, Украина

E-mail: y_slyvka@franko.lviv.ua

²Институт им. Йозефа Штефана, Любляна, Словения

Статья поступила 13 марта 2013 г.

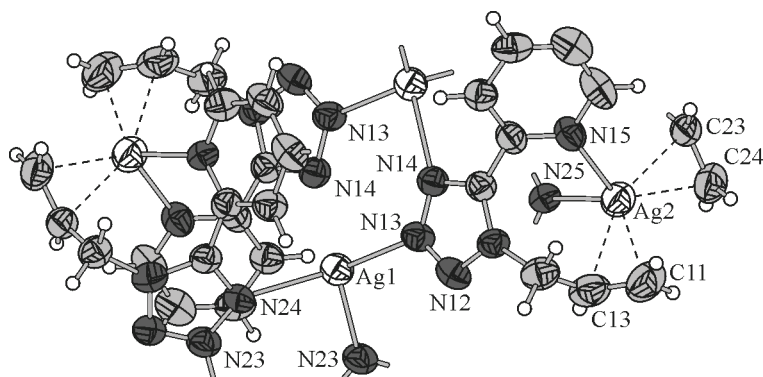
Взаимодействием AgClO_4 с 1-аллил-5-(2-пиридил)-1Н-тетразолом (1арут) в метанольном растворе получен и методом РСА исследован π -комплекс $[\text{Ag}_2(1арут)_2](\text{ClO}_4)_2$.

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

Среди немногочисленных π -координационных соединений *d*-металлов Ib группы с аллильными производными тетразолов синтезированы и структурно изучены 8 π -комплексов Cu(I) (с аллильными производными 5-пиридилтетразолов (арут) и 1-арилтетразол-5-тиолов (aatt)) и лишь 2 π -комплекса Ag(I) с aatt [1]. Для уменьшения этой диспропорции в данной работе приведены результаты синтеза и рентгеноструктурного исследования оригинального π -комплекса AgClO_4 с 1-аллил-5-(2-пиридил)-1Н-тетразолом (1арут) эквимольного состава.

Экспериментальная часть. Синтез. 5-(2-Пиридил)-1Н-тетразол получен по известной методике [2], исходя из 2-цианопиридина и азидата натрия. Полученное производное тетразола алкилировали бромистым аллилом в присутствии эквивалентного количества NaOH в этанольном растворе. Продукт состоял из смеси двух изомеров: 1-аллил-5-(2-пиридил)-1Н-тетразола (1-арут) и 2-аллил-5-(2-пиридил)-1Н-тетразола (2-арут) с мольным соотношением приблизительно 2:3. Общий выход — 93 %. 2-(1-Проп-2-ен-1-ил-1Н-тетразол-5-ил)пиридин: NMR ¹H (500 МГц, CDCl₃), δ , р.р.м. 8,76 (д, $J = 4,5$, 1H, H_{py-6}), 8,27 (д, $J = 7,9$, 1H, H_{py-3}), 8,10 (т, $J = 7,8$, 1H, H_{py-4}), 7,66 (дд, $J = 7,5$, 4,8, 1H, H_{py-5}), 6,12—6,06 (м, 1H, H^X_{CH=CH₂}), 5,59 (дд, $J = 5,5$, 1,3, 2H, H_{CH₂}), 5,24 (д, $J = 10,3$, 1H, H^B_{CH=CH₂}), 5,11 (д, $J = 17,1$, 1H, 1H, H^A_{CH=CH₂}). 2-(2-Проп-2-ен-1-ил-2Н-тетразол-5-ил)пиридин: NMR ¹H (500 МГц, CDCl₃), δ , р.р.м. 8,82 (д, $J = 4,5$ Гц, 1H, H_{py-6}), 8,15 (д, $J = 7,0$, 1H, H_{py-3}), 8,02 (т, $J = 7,7$, 1H, H_{py-4}), 7,57 (дд, $J = 7,5$, 4,8, 1H, H_{py-5}), 6,22—6,12 (м, 1H, H^X_{CH=CH₂}), 5,46 (дд, $J = 5,9$, 1,3, 2H, H_{CH₂}), 5,39 (д, $J = 9,2$, 1H, H^B_{CH=CH₂}), 5,37 (д, $J = 16,0$ ц, 1H, H^A_{CH=CH₂}).

Кристаллы соединения $[\text{Ag}_2(1арут)_2](\text{ClO}_4)_2$ (**1**) синтезированы прямым взаимодействием перхлората серебра(I) (образующегося *in situ* из Ag_2CO_3 и HClO_4) с арут в метанольном растворе. К раствору смеси изомеров 0,16 ммоль (0,03 г) арут в 0,5 мл метилового спирта при комнатной температуре добавляли 0,36 ммоль (0,1 г) свежеполученного Ag_2CO_3 . Суспензию подкисляли концентрированной HClO_4 до pH ~ 4,5, и вновь образовавшуюся белую, слегка розоватую суспензию оставляли на 48 ч в темноте при комнатной температуре. На поверхности осадка из раствора образовались бесцветные кристаллы соединения **1** призматического габитуса.



Фрагмент полимерного катиона $\{Ag_2(1-apyt)_2\}_n^{2n+}$ в **1**

РСА. Массив интегральных интенсивностей рефлексов для кристаллов соединения **1** получен на монокристалльном дифрактометре Rigaku AFC7, оснащенном координатным детектором Mercury CCD (MoK α -излучение, графитовый монохроматор). Структура решена по программе SIR-92 [3] и уточнена с использованием программы SHELXL-97 [4]. Детали РСА и основные кристаллоструктурные данные **1**: состав C₁₈H₁₈N₁₀Ag₂(ClO₄)₂, M = 789,06 г/моль, моноклинные кристаллы, пр. гр. P2₁/n, a = 9,0631(4), b = 23,1159(9), c = 12,9050(5) Å, β = 109,4439(18)°, Z = 4, ρ_{выч} = 2,06 г/см³, μ(MoK α) = 1,812 мм⁻¹, S = 1,164, R(F) = 0,0742 для 4372 рефлексов с I ≥ 2σ(I), R_w = 0,2454 для всех независимых 5845 рефлексов. Координаты атомов и другие параметры соединения **1** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ CCDC 928380) www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Результаты и их обсуждение. В структуре **1** молекула 1-apyt действует как мостиково-хелатный π,σ-лиганд и координирована к двум кристаллографически независимым атомам Ag(I). Один из атомов серебра имеет тетраэдрическое окружение, состоящее из двух π-координированных связей C=C и двух пиридинильных атомов N соседних молекул 1-apyt, образуя оригинальный фрагмент {Ag(1-apyt)₂} глобулярной формы (см. рисунок). Соответствующие расстояния Ag—m (где m — середина связи C=C) равны 2,322(8) и 2,344(7) Å. Второй атом Ag(I) тетраэдрически окружен четырьмя атомами N (N13, N14, N23, N24) тетразольных ядер четырех соседних молекул 1-apyt, объединяя отдельные фрагменты {Ag(1-apyt)₂} в полимерный катион {Ag₂(1-apyt)₂}_n²ⁿ⁺. В результате 1-apyt, подобно ранее исследованным π-комплексам Cu(I) и Ag(I) с aatt [1], не полностью реализует свои координационные возможности, оставляя свободным наименее донорный атом тетразола N2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Slyvka Yu., Pavlyuk O., Pokhodylo N. et al. // Acta. Chim. Slov. – 2011. – **58**. – P. 134.
2. Походьло Н.Т., Шийка О.Я., Матийчук В.С., Обушак Н.Д. // Журн. орган. хим. – 2010. – **46**. – С. 423.
3. Altomare A., Casciarano G., Giacovazzo C. et al. // J. Appl. Cryst. – 1994. – **27**. – P. 435.
4. Sheldrick G.M. SHELXS-97, SHELXL-97, Programs for the solution and refinement of crystal structures. – Germany, University of Göttingen, 1997.