ISSN 2078-5615. Вісник Львівського університету. Серія хімічна. 2018. Випуск 59. Ч. 1. С. 164–171 Visnyk of the Lviv University. Series Chemistry. 2018. Issue 59. Pt. 1. P. 164–171

УДК 548.736:661

СИНТЕЗ ТА КРИСТАЛІЧНА БУДОВА π-КОМПЛЕКСУ АРГЕНТУМ(І) ПЕРХЛОРАТУ З 5-(2,4-ДИХЛОРОФЕНІЛ)-*N*-АЛІЛ-1,3,4-ТІАДІАЗОЛ-2-АМІНОМ СКЛАДУ [Ag₂(C₁₁H₉Cl₂N₃S)₂(ClO₄)₂]

Ю. Сливка¹*, Є. Горешнік², М. Миськів¹

¹Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна e-mail: yura_slyvka@ukr.net;

²Department of Inorganic Chemistry and Technology, "Jožef Stefan" Institute, Jamova, 39, 1000 Ljubljana, Slovenia

Одержано та рентгеноструктурно досліджено методом монокристала π -комплекс $[Ag_2(Phathia)_2(ClO_4)_2]$ (1) (де *Phathia* $(C_{11}H_9Cl_2N_3S) - 5-(2,4-дихлорофеніл)-$ *N*-аліл-1,3,4тіадіазол-2-амін). Якісні кристали сполуки 1 синтезовано безпосередньою взаємодієюаргентум(І) перхлорату (що утворюється*in situ*із Ag₂CO₃ і HClO₄) з*Phathia*в етанольному $розчині. <math>\pi$ -Комплекс кристалізується в центросиметричній групі $P2_1/n$: a = 7,822(3), b = 15,123(5), c = 13,459(4) Å, $\beta = 98,93(3)^\circ$, V = 1572,7(9) Å³, Z = 2. У структурі сполуки органічний ліганд *Phathia* виконує містково-хелатну функцію, координуючись з атомом металу зв'язком C=C алільної групи та двома атомами нітрогену гетероциклу, формуючи центросиметричний димер $[Ag_2(Phathia)_2(ClO_4)_2]$.

Ключові слова: аргентум(І), *п*-комплекс, 1,3,4-тіадіазол, кристалічна структура.

DOI: https://doi.org/10.30970/vch.5901.164

1,3,4-Тіадіазоли – відомий клас гетероциклічних сполук, які володіють широким спектром властивостей, що уможливлює їх застосування в сільському господарстві (пестициди, інсектициди, регулятори росту рослин), медицині (антиоксиданти, антидепресанти та ін.), для створення матеріалів з цікавими оптичними, магнітними чи люмінесцентними властивостями, а також є вельми придатними у кристалічній інженерії металокомплексів [1–7]. Недавно виявлено унікальну комплексоутворювальну роль алільних похідних гетероциклічних сполук, зокрема тіадіазолів, у формуванні рідкісних неорганічних фрагментів купруму(І) [9, 10], існування яких досі, згідно з теорією жорстких і м'яких кислот та основ, уважалось неможливе [11]. Серед олефінових π -комплексів з іонами перехідних металів, що містять у своєму складі 1,3,4-тіадіазольне ядро, досі структурно вивчено близько двадцяти сполук і лише одна із них – π -комплекс Ag(I) з алільними похідним

[©] Сливка Ю., Горешнік Є., Миськів М., 2018

тіадіазолу [12]. З метою подальшого дослідження координаційних особливостей алільних похідних 1,3,4-тіадіазолів щодо купруму(І) та аргентуму(І) ми одержали та рентгеноструктурного вивчили новий π -комплекс складу [Ag₂(*Phathia*)₂(ClO₄)₂] (1) (де *Phathia* (C₁₁H₉Cl₂N₃S) – 5-(2,4-дихлорофеніл)-*N*-аліл-1,3,4-тіадіазол-2-амін).

2,4-Дихлоробензогідразид отримано за відомою методикою на основы етилового естеру 2,4-дихлоробензойної кислоти та гідразингідрату [13]. Реакцією 2,4дихлоробензогідразиду з алілізотіоціанатом в етанольному розчині одержаний 2-[(2,4-дихлорофеніл)карбоніл]-*N*-(аліл)гідразинкарботіоамід. Останній циклізується під дією хлористого ацетилу у відповідний 5-(2,4-дихлорофеніл)-*N*-аліл-1,3,4тіадіазол-2-амін) (*Phathia*) [10, 14].

Кристали сполуки $[Ag_2(Phathia)_2(ClO_4)_2]$ (1) синтезовано безпосередньою взаємодією аргентум(I) перхлорату (що утворюється *in situ* із Ag₂CO₃ і HClO₄) з *Phathia* в етанольному розчині. До розчину *Phathia* в етиловому спирті за кімнатної температури додавали еквімольну кількість свіжоодержаного Ag₂CO₃. Отриману суспензію підкислювали концентрованою HClO₄ до pH~2. Кристали сполуки 1 утворились із розчину впродовж трьох днів.

Масив інтегральних інтенсивностей відбить для монокристала комплексу 1 отримано на монокристальному дифрактометрі Agilent Gemini A, оснащеному детектором Atlas CCD. Дифракційні дані опрацьовано за допомогою програми CrysAlisPro [15]. Структуру розв'язано й уточнено за допомогою програм SHELXT та SHELXL-2014 з використанням відповідного графічного інтерфейсу програми OLEX² [16-18]. Позиції більшості негідрогенових атомів знайдено прямими методами, а решти – з різницевих синтезів Фур'є. Атоми карбону алільних груп ліганду, як й атомами аргентуму, розвпорядковані у двох позиціях із коефіцієнтами заповнення позицій, відповідно, 0,553(13) та 0,447(13). Атоми карбону та один атом хлору дихлорофенільного замісника ліганду також розвпорядковані (внаслідок ротації фенільного ядра відносно тіадіазольного циклу) з коефіцієнтами заповнення позицій, відповідно, 0.591(6) та 0,409(6). Перхлорат аніон розвпорядкований у двох позиціях з коефіцієнтами заповнення позицій, відповідно, 0,635(14) та 0,365(14). Координати та параметри теплових зміщень негідрогенових атомів (крім атомів карбону алільних груп) уточнено повноматричним анізотропним методом на основі масиву $F^{2}(hkl)$. Позиції атомів гідрогену в **1** знайдено з геометричних міркувань й уточнено в моделі "вершника". Умови рентгенівського експерименту та кристалографічні характеристики комплексу 1 наведено в табл. 1.

π-Комплекс 1 кристалізується в моноклінній сингонії, просторова група $P2_1/n$. Хелатно-місткова молекула *Phathia* координована до атома аргентуму(I) двома атомами нітрогену тіадіазольного ядра та ненасиченим зв'язком алільної групи (рис. 1, 2, табл. 2). Отже, в координаційне оточення атома Ag(I) входять атом N3 та зв'язок C=C алільної групи однієї молекули органічного ліганду, а також атом N4 сусіднього 1,3,4-тіадіазольного ядра та два атома оксигену двох аніонів ClO₄⁻. Два атома металу об'єднують дві молекули *Phathia* в центросиметричний фрагмент {Ag₂(*Phathia*)₂}²⁺, до якого симетрично прикріплені через зв'язки Ag–O два аніона ClO₄⁻. У межах димеру {Ag₂(*Phathia*)₂}²⁺ можна виокремити три шестичленні цикли: один шестичленний цикл – Cu₂N₄, тоді як інші два – CuN₂C₂*m* (*m* – це середина олефінового зв'язку C=C, який посідає одне місце в координаційному оточенні аргентуму). Атом оксигену O1 перхлорат-аніона виконує роль додаткового містка між металічними центрами в межах димерного фрагмента [Ag₂(*Phathia*)₂(ClO₄)₂] (1).

Таблиця 1

Деталі рентгеноструктурного аналізу та кристалографічні характеристики сполуки **1**

Salacted crystal data and structure refinement parameters of 1

Table 1

Параметр	Значення	
Homep CCDC*	1581007	
Емпірична формула	$C_{22}H_{18}Ag_2Cl_6N_6O_8S_2$	
М, г/моль	986,98	
Т, К	150(2)	
Довжина хвилі	0,71073,	
випромінювання, Å	MoK_{lpha}	
Сингонія,	моноклінна,	
Просторова група	$P2_{1}/n$	
Параметри комірки,	-	
a, Å	7,822(3)	
b, Å	15,123(5)	
c, Å	13,459(4)	
<i>β</i> , град.	98,93(3)	
$V, Å^3$	1572,7(9)	
Z	2	
$\rho_{\text{reop}}, \Gamma/cM^3$	2,08	
μ , MM ⁻¹	1,945	
F(000)	968	
Розмір кристала, мм	0,32×0,21×0,18	
$2\theta_{\text{MAKC}}$ °	59,8	
Усього відбить	4316	
Використаних в уточненні,		
відбить з $F > 4\sigma(F_0)$	3192	
Кількість уточнюваних параметрів	302	
GooF	1,072	
$R(F)(F_0^2 > 2\sigma(F_0^2))$	0,0793	
$R_{\omega}(F)$	0,1846	
Макс, і мін. залишкова ел. густина, е Å ⁻³	1,16 i-0,63	

* Відповідний запис ССDС містить додаткові кристалографічні та інші дані, в тім числі координати та параметри теплових зміщень атомів, для структури, поданої у статті. Копію цих даних можна отримати заповнивши аплікаційну форму на сторінці https://summary.ccdc.cam.ac.uk/structure-summary-manual-request-form сайту Кембріджського Банку Структурних Даних, ССDС, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (Fax: int.code +(1223)336–033; e-mail for inquiry: fileserv@ccdc.cam.ac.uk).

Можливість координації атома Ag(I) одночасно до двох аніонів зумовлює розвпорядкування іона металу (отже, і координованого до нього алільної групи) у двох позиціях Ag1A та Ag1B з коефіцієнтами заповнення позицій, відповідно, 0,553(13) та 0,447(13). Відстань Ag1A–O1^{*i*} (3,165(8) Å, *i* = 1–х, 1–у, 1–z) є помітно довшою за відстань Ag1A–O1 (2,788(8) Å), однак залишається меншою, ніж сума Ван-дер-Ваальсових радіусів аргентуму та оксигену 3,24 Å згідно з *A. Bondi*, та значно меншою за суму відповідних радіусів 4,03 Å згідно з *S. Alvarez* [21]. Натомість, розвпорядкування атома аргентуму приводить до появи значно сильнішого зв'язку Ag1B–O1^{*i*} з довжиною 2,853(8) Å, що є близькою до довжини зв'язку Ag1A–O1.



Рис. 1. Модель розвпорядкування фрагмента [Ag₂(*Phathia*)₂(ClO₄)₂] у структурі **1** Fig. 1. Disordered model of [Ag₂(*Phathia*)₂(ClO₄)₂] fragment in the structure **1**



Рис. 2. Центросиметричний димерний фрагмент [Ag₂(*Phathia*)₂(ClO₄)₂] у структурі **1** для атомів з K3П > 0,5 Fig. 2. Centrosymmetric dimeric [Ag₂(*Phathia*)₂(ClO₄)₂] fragment in **1** for atoms with S.O.F. > 0,5

Таблиця 2

Вибрані довжини зв'язків та валентні кути у структурі 1 *Table 2* Selected bond length and angle values in the structure 1

Selected bolid length and angle values in the structure 1			
Зв'язок	<i>d</i> , Å	Кут	<i>ω</i> , град.
Ag1A–N3	2,212(8)	N3–Ag1A–N4 ⁱ	124,9(3)
Ag1A–N4 i *	2,278(8)	N3-Ag1A-O1	73,6(3)
Ag1B–N3	2,358(8)	N3–Ag1A–O1 ⁱ	74,6(3)
Ag1B–N4 ^{i} *	2,121(8)	$O1-Ag1A-O1^i$	108,8(3)
Ag1A– <i>m</i> 1A **	2,285(9)	N3–Ag1A–m1A	101,1(4)
Ag1B-m1B **	2,283(9)	N3–Ag1B–N4 ⁱ	124,9(3)
Ag1A–O1	2,788(8)	N3-Ag1B-O1	66,1(3)
Ag1A–O1 ⁱ	3,165(8)	N3–Ag1B–O1 ⁱ	79,3(3)
Ag1B-O1	2,853(8)	O1–Ag1B–O1 ⁱ	109,3(3)
$Ag1B-O1^{i}$	3,086(8)	N3–Ag1B–m1A	97,3(4)

* Код симетрії: *i* =1-*x*, 1-*y*, 1-*z*.

** *m*1А та *m*1В – середини зв'язків С7А=С8А та С7В=С8В, відповідно.



Рис. 3. Упакування окремих структурних одиниць (з КЗП > 0,5) у кристалічній гратці комплексу 1 (проекція y_2) Fig. 3. Packing mode of 1 on y_2 plane. Plain stick model is used for clarity

Отже, тіадіазольний ліганд *Phathia* в π -комплексі **1** виявляє типову поведінку алільних похідних 1,3,4-тіадіазолів щодо формування центросиметричних димерних фрагментів [Me₂(*L*)₂(An)₂] (де Me – Cu(I) або Ag(I); An – аніон), у структурах π -комплексів купруму(I) та аргентуму(I).

- 1. *Hu Y., Li C.-Y., Wang X.-M.* et al. 1,3,4-Thiadiazole: synthesis, reactions, and applications in medicinal, agricultural, and materials chemistry // Chem. Rev. 2014. Vol. 114. P. 5572–5610. DOI: https://doi.org/10.1021/cr400131u
- Dai H., Li G., Chen J. et al. Synthesis and biological activities of novel 1,3,4thiadiazole-containing pyrazole oxime derivatives // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2016. Vol. 26. P. 3818–3821. DOI: https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2016.04.094
- Granadino-Roldán J. M., Garzón A., García G. J. et al. Theoretical study of the effect of alkyl and alkoxy lateral chains on the structural and electronic properties of πconjugated polymers consisting of phenylethynyl-1,3,4-thiadiazole // Phys. Chem. C. 2011. Vol. 115. P. 2865–2873. DOI: https://doi.org/10.1021/jp108910j
- Yuheng Deng, Juan Liu, Qingjuan Zhang, Fengge Li. et al. Transition metal-induced reductive coupling of 2-amino-1,3,4-thiadiazole with acetonitrile: Synthesis and structural characterization of two Co(III) complexes with amidine // Inorg. Chem. Comm. 2008. Vol. 11. P. 433–437. DOI: https://doi.org/10.1016/j.inoche.2008.01.007
- 5. Ardan B., Słyvka Yu., Goreshnik E., Mys'kiv M. First N-allyl-thiadiazole copper(I) π complexes: synthesis and structural peculiarities of [Cu(L)CF₃SO₃] and
 [Cu₂(L)₂(H₂O)₂](SiF₆)·2.5H₂O compounds (L = 2-(allyl)-amino-5-methyl-1,3,4thiadiazole) // Acta Chim. Slov. 2013. Vol. 60. P. 484–490.
 DOI: http://acta-arhiv.chem-soc.si/60/60-3-484.pdf
- Goreshnik E. A., Veryasov G., Morozov D. et al. Solvated copper(I) hexafluorosilicate π-complexes based on [Cu₂(amtd)₂]²⁺ (amtd = 2-allylamino-5methyl-1,3,4-thiadiazole) dimer // J. Organomet. Chem. 2016. Vol. 810. P. 1–11. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2016.03.001
- Cressier D., Prouillac C., Hernandez P. et al. Synthesis, antioxidant properties and radioprotective effects of new benzothiazoles and thiadiazoles // Bioorg. Med. Chem. 2009. Vol. 17. P. 5275-5284. DOI: https://doi.org/10.1016/j.bmc.2009.05.039
- 8. Slyvka Yu. I. Structural features of CuCl and Cu₂SiF₆ π -complexes with 2-allylamino-5-phenyl-1,3,4-thiadiazole of the composition [CuCl(C₁₁H₁₁N₃S)] and [Cu(C₁₁H₁₁N₃S)(H₂O)(CH₃CN)]₂SiF₆·2CH₃CN // J. Struct. Chem. 2015. Vol. 56. P. 1118–1123. DOI: https://doi.org/10.1134/S0022476615060141
- Goreshnik E. A., Slyvka Yu. I., Mys'kiv M. G. The first example of a direct Cu⁺-SiF₆²⁻ 9. bond. Synthesis and crystal structure of two closely related copper(I) hexafluorosilicate π -complexes with 1-allylbenzotriazole of $[Cu_2(C_6H_4N_3(C_3H_5))_2(H_2O)_2SiF_6]$ H_2O and $[Cu_2(C_6H_4N_3(C_3H_5))_2(H_2O)_2]$ SiF_6 // Inorg. Acta. Vol. 377. P. 177-180. Chim. 2011. DOI: https://doi.org/10.1016/i.ica.2011.08.008
- Ardan B., Slyvka Yu., Kinzhybalo V. et al. Ligand forced dimerization of copper(I)olefin complexes bearing 1,3,4-thiadiazole core // Acta Cryst. C. 2017. Vol. C73. P. 36–46. https://doi.org/10.1107/S2053229616018751
- Slyvka Y., Goreshnik E., Pavlyuk O., Mys'kiv M. Copper(I) π-complexes with allyl derivatives of heterocyclic compounds: structural survey of their crystal engineering // Cent. Eur. J. Chem. 2013. Vol. 11. P. 1875–1901. DOI: https://doi.org/10.2478/s11532-013-0323-3
- 12. *Slyvka Yu. I.* Crystal structure of an AgClO₄ π -complex with 2-amino-5-allylthio-1,3,4-thiadiazole of the composition [Ag(C₅H₇N₃S₂)(ClO₄)] // J. Struct. Chem. 2017. Vol. 58. No. 2. P. 356–357. DOI: https://doi.org/10.1134/S0022476617020184

- Obushak N. D., Pokhodylo N. T., Krupa I. I., Matiichuk V. S. Synthesis of substituted 4-([1,2,4]triazolo[3,4-b]-[1,3,4]thiadiazol-6-yl)quinolines // Russ. J. Org. Chem. 2007. Vol. 43 P. 1223–1227. DOI: https://doi.org/10.1134/S1070428007080246
- Pulvermacher G. Ueber einige abkömmlinge des thiosemicarbazids und umsetzungsproducte derselben // Chem. Ber. 1894. Vol. 27. P. 613–630. DOI: https://doi.org/10.1002/cber.189402701123
- 15. Agilent (2011). CrysAlis PRO. Agilent Technologies. Yarnton. England.
- 16. *Sheldrick G. M.* SHELXT Integrated space-group and crystal-structure determination // Acta Cryst. 2015. Vol. A71. P. 3–8. DOI: https://doi.org/10.1107/S2053273314026370.
- 17. *Sheldrick G. M.* Crystal structure refinement with SHELXL // Acta Cryst. 2015. Vol. C71. P. 3–8. DOI: https://doi.org/10.1107/S2053229614024218
- Dolomanov O. V., Bourhis L. J., Gildea R. J. et al. OLEX²: a complete structure solution, refinement and analysis program // J. Appl. Cryst. 2009. Vol. 42. P. 339–341.
- Desiraju G. R. Hydrogen bridges in crystal engineering: interactions without borders // Acc. Chem. Res. 2002. Vol. 35. P. 565–573. DOI: https://doi.org/10.1107/S0021889808042726
- Steiner T. The hydrogen bond in the solid state // Angew. Chem. Int. Ed. 2002. Vol. 41. P. 48–76. DOI: https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020104)41:1<48::AID-ANIE48>3.0.CO;2-U
- Alvarez S. A cartography of the van der Waals territories // Dalton Trans. 2013. Vol. 42. P. 8617–8636. DOI: https://doi.org/10.1039/C3DT50599E

SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF SILVER(I) PERCHLORATE π-COMPLEXE WITH 5-(2,4-DICHLOROPHENYL)-N-ALLYL-1,3,4-THIADIAZOL-2-AMINE OF [Ag₂(C₁₁H₉Cl₂N₃S)₂(ClO₄)₂] COMPOSITION

Yu. Slyvka¹, E. Goreshnik², M. Mys'kiv¹

¹Ivan Franko National University of Lviv, Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine e-mail: yura_slyvka@ukr.net;

²Department of Inorganic Chemistry and Technology, "Jožef Stefan" Institute, Jamova, 39, 1000 Ljubljana, Slovenia

Crystalline π -complex [Ag₂(*Phathia*)₂(ClO₄)₂] (1) (*Phathia* (C₁₁H₉Cl₂N₃S) – 5-(2,4dichlorophenyl)-*N*-allyl-1,3,4-thiadiazol-2-amine) has been obtained and characterized by X-ray single crystal diffraction. High-quality crystals of 1 have been synthesized by the interaction of AgClO₄ (formed *insitu* from Ag₂CO₃ and HClO₄) with *Phathia* in the ethanol solution. Diffraction data for 1 crystal have been collected on an Agilent Gemini A four-circle diffractometer with an Atlas CCD detector using Mo K_a radiation ($\lambda = 0.71073$ Å). The collected diffraction data have been processed using CrysAlis PRO program. The structure has been solved by ShelXT and refined by least squares method on F^2 by ShelXL with thegraphical user interfaces of OLEX². π -complex 1 crystallizes in the centrosymmetric space group P_2_1/n : a = 7,822(3), b = 15,123(5), c = 13,459(4) Å, $\beta = 98,93(3)^\circ$, V = 1572,7(9) Å³, Z = 2. Organic ligand *Phathia* possess a chelate-bridging function, being coordinated to the metal by means of unsutureted bond and by two nitrogen atoms of heterocyclic moieties, resulting in the centrosymmetric $[Ag_2(Phathia)_2(ClO_4)_2]$ dimer. Silver(I) polyhedron is arranged by allylic C=C bond, thiadiazole N3 atom of one *Phathia* molecule and by heterocyclic N4 atom of neighbouring organic ligand, as well as by two O atom of the two ClO_4^- anions. In the structure, perchlorate anion, silver atoms as well as allyl group carbon atoms are disordered. 2,4-Dichlorophenyl ring is also disordered due to rotating of the phenyl ring relative to 1,3,4-thiadiazole core. The Ag1A–O1^{*i*} distance of 3,165(8) Å (*i*=1–x, 1–y, 1–z) is significantly longer than the Ag1A–O1 one of 2,788(8) Å, but still shorter than the sum of van-der-Vaals radii of silver and oxygen. The metal site disordering causes an appearance of Ag1B–O1^{*i*} bond of 2,853(8) Å, which is closer to the Ag1A–O1 bond length.

Keywords: silver (I), π -complex, 1,3,4-thiadiazole, crystal structure.

Стаття надійшла до редколегії 20.10.2017 Прийнята до друку 11.04.2018