

Посвящается академику Б. А. Трофимову

Е. К. Белоглазкина, А. В. Шиморский, А. Г. Мажуга, Н. В. Зык

**КООРДИНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА 1,3-БЕНЗОТИАЗОЛОВ.
ОБРАЗОВАНИЕ ПОЛИМЕРНОГО КОМПЛЕКСА
С ПЛОСКО-КВАДРАТНОЙ ГЕОМЕТРИЕЙ КООРДИНАЦИОННОГО
ОКРУЖЕНИЯ ИОНА МЕДИ(II) В РЕАКЦИИ $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ С
1,2-БИС[2-(1,3-БЕНЗОТИАЗОЛ-2-ИЛ)ФЕНИЛТИО]ЭТАНОМ**

Показано, что в реакции 1,2-бис[2-(1,3-бензотиазол-2-ил)фенилтио]этана с хлоридом меди(II) в смеси этанол–хлороформ при комнатной температуре происходит образование координационного полимера, структура которого доказана методом РСА. Атом меди в координационном полимере имеет плоско-квадратное лигандное окружение и координирован атомами азота бензотиазольных циклов двух различных молекул лиганда и двумя хлорид-анионами.

Ключевые слова: 1,3-бензотиазолы, координационные соединения, медь(II).

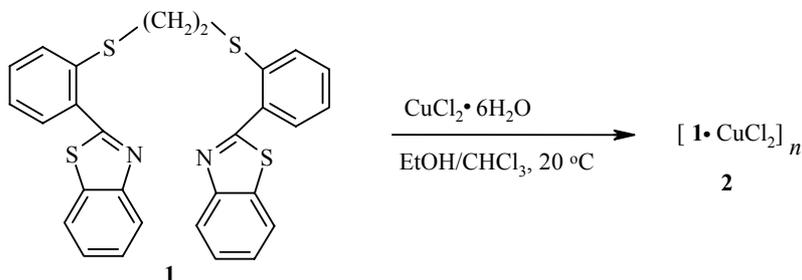
Металлсодержащие полимеры представляют интерес в качестве гибридных материалов, сочетающих такие свойства, как огромное разнообразие возможных геометрических и функциональных характеристик органического лиганда, технологические достоинства полимеров и электронные свойства, придаваемые ионом металла [1]. В литературе имеется несколько примеров образования полимерных комплексов меди(II) с плоско-квадратным координационным окружением иона металла [2–4]. Однако обычно при образовании таких комплексных соединений в координации иона металла участвуют пиридиновые атомы азота органических лигандов. Продолжая наши исследования комплексообразующих свойств лигандов N_2S_2 -типа, содержащих донорные сульфидные и бензотиазольные фрагменты [5, 6], мы изучили реакцию комплексообразования 1,2-бис[2-(1,3-бензотиазол-2-ил)фенилтио]этана **1** с гексагидратом хлорида меди(II).

Ранее мы установили, что при взаимодействии 1,3-бис[2-(1,3-бензотиазол-2-ил)фенилтио]пропана с хлоридом или перхлоратом меди образуются комплексные соединения, в которых координация осуществляется четырьмя донорными атомами дииминобис(сульфидной) системы [7].

В настоящей работе нами установлено, что продуктом реакции 1,2-бис-

1576

[2-(1,3-бензотиазол-2-ил)фенилтио]этана **1** с хлоридом меди(II) в смеси этанол–хлороформ при комнатной температуре является принципиально новое координационное соединение: комплекс полимерного строения **2**.



Структура координационного полимера **2** доказана методом РСА. Кристаллографические данные, детали эксперимента и параметры уточнения структуры приведены в табл. 1 и 2, структура соединения **2** показана на рисунке. Атом меди в комплексе имеет плоско-квадратное лигандное окружение и координирован атомами азота бензотиазольных циклов двух различных молекул лиганда и двумя хлорид-анионами. В кристалле наблюдаются бесконечные цепи, в которых чередуются фрагменты лиганда и CuCl_2 , где лиганд занимает частное положение [центр симметрии, расположенный на середине связи $\text{C}(16)\text{--}\text{C}(16\text{A})$ (рисунок)] и атом меди также занимает частное положение, являясь центром симметрии.

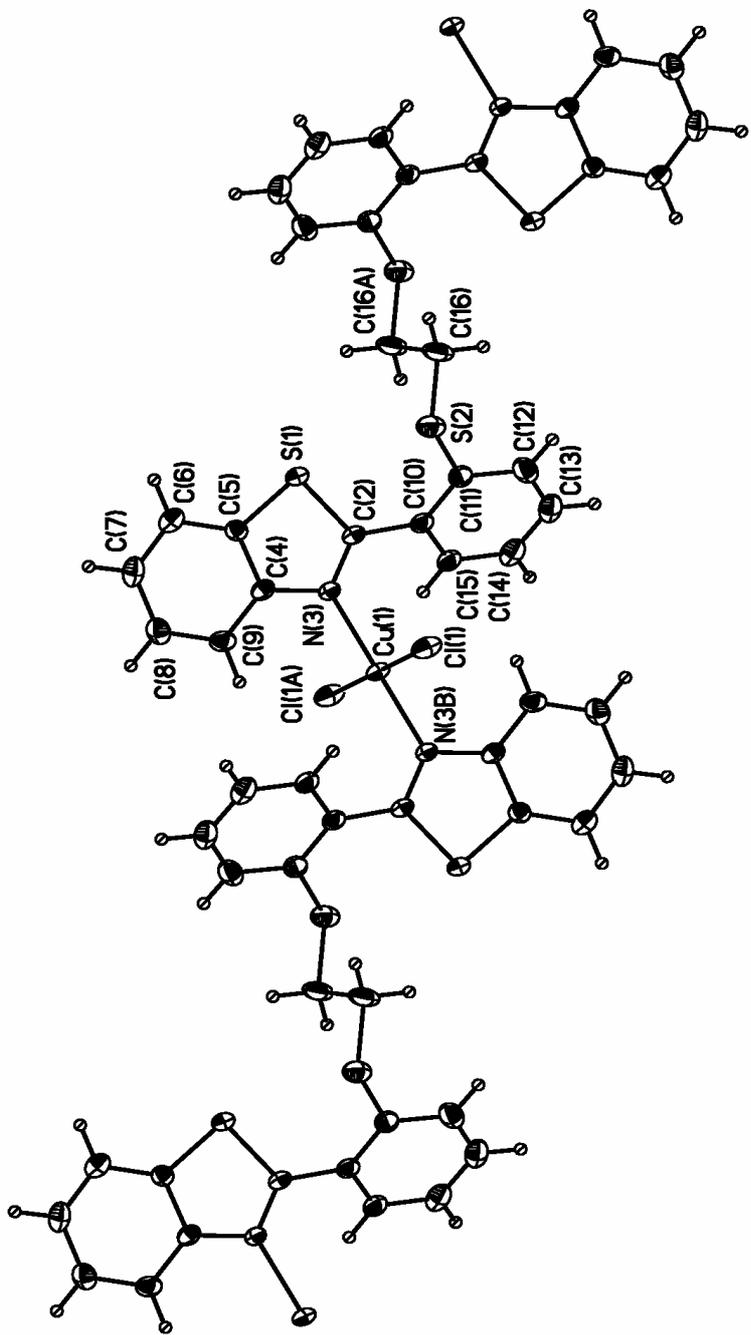
Данные электронной спектроскопии в видимой области для соединения **2** (см. экспериментальную часть) согласуются с плоско-квадратной структурой комплекса [3], позволяя предположить, что такая геометрия координационного окружения иона меди(II) сохраняется и в растворе.

Насколько нам известно, исследованная реакция представляет собой первый пример образования полимерного комплекса меди(II) с плоско-квадратной геометрией координационного окружения иона металла в реакции с лигандом, содержащим донорные 1,3-бензотиазольные фрагменты.

Т а б л и ц а 1

Некоторые межатомные расстояния (l) и валентные углы (ω) в молекуле соединения **2**

Связь	$l, \text{ \AA}$	Угол	$\omega, \text{ град.}$
Cu(1)–N(3)	2.008(3)	N(3)–Cu(1)–N(3B)	180.00(14)
Cu(1)–Cl(1)	2.2501(8)	N(3)–Cu(1)–Cl(1A)	89.81(8)
S(1)–C(5)	1.731(3)	N(3)–Cu(1)–Cl(1)	90.19(8)
S(1)–C(2)	1.733(3)	Cl(1A)–Cu(1)–Cl(1)	180.00(5)
N(3)–C(2)	1.310(4)		
N(3)–C(4)	1.393(4)		



**Кристаллографические данные, детали эксперимента и параметры уточнения
структуры соединения 2**

Брутто-формула	$C_{28}H_{20}Cl_2CuN_2S_4$
Молекулярная масса	647.14
Температура, К	100(2)
Длина волны, Å	0.71073
Вид кристалла	Черные призмы
Размер кристалла, мм	$0.32 \times 0.24 \times 0.23$
Сингония	Моноклинная
Пространственная группа	$P-21/c$
Параметры элементарной ячейки	
<i>a</i> , Å	8.8381(14)
<i>b</i> , Å	10.8914(18)
<i>c</i> , Å	13.533(2)
β, град.	97.940(5)°
<i>V</i> , Å ³	1290.2(4)
<i>Z</i>	2
Рассчитанная плотность, г·см ⁻³	1.666
Коэффициент абсорбции, мм ⁻¹	0.401
<i>F</i> (000)	658
Диапазон θ, град.	2.41–27.5
Диапазоны индексов отражений	$-11 \leq h \leq 11, -140 \leq k \leq 13,$ $-13 \leq l \leq 17$
Число измеренных / независимых отражений	6619 / 2965 ($R_{int} = 0.0418$)
Число переменных уточнения	169
Добротность по F^2	0.997
<i>R</i> -факторы ($I > 2\sigma(I)$)	
<i>R</i> ₁	0.0425
<i>wR</i> ₂	0.1000
<i>R</i> -факторы (по всем данным)	
<i>R</i> ₁	0.0684
<i>wR</i> ₂	0.1122

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Лиганд **1** получали по методике [7]. Электронный спектр записывали на приборе Specord-M40 (200–900 нм) в кварцевой кювете толщиной 0.1 см при 20–22 °С в ДМФА. Черно-коричневые монокристаллы соединения **2** выращивали из смеси EtOH и CHCl₃ и исследовали на автоматическом монокристалльном дифрактометре Bruker APEX II (MoKα = 0.71073, графитовый монохроматор). Поправку на поглощение вводили с использованием ω-сканирования [8]. Массив экспериментальных данных обрабатывали, используя комплекс программ [9]. Все последующие расчеты выполняли в рамках комплекса программ SHELX97 [10]. Кристаллическую структуру определяли прямым методом с последующим уточнением пол-номатричным МНК позиционных и тепловых параметров в анизотропном приближении для всех неводородных атомов.

Комплекс 1,2-бис[2-(1,3-бензотиазол-2-ил)фенилтио]этана с дихлоридом меди (II) (2). К раствору 100 мг (0.02 ммоль) лиганда **1** в 1 мл CHCl_3 медленно по стенке сосуда приливают раствор 48.5 мг (0.02 ммоль) $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 1 мл EtOH таким образом, чтобы образовалась двухфазная система. Реакционную смесь плотно закрывают и оставляют на 3 сут до образования кристаллов. Полученный осадок отфильтровывают, промывают Et_2O , сушат на воздухе. Получают 84 мг (65%) черно-коричневых кристаллов соединения **2**. Т. пл. >250 °С. Электронный спектр, λ_{max} , нм: 545, 600, 680. Найдено, %: С 51.31; Н 2.84; N 4.21. $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{CuN}_2\text{S}_4$. Вычислено, %: С 51.97; Н 3.09; N 4.33.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 07-03-00584-а), Фонда содействия отечественной науке и Гранта поддержки талантливых студентов, аспирантов и молодых ученых МГУ им. М. В. Ломоносова 2007 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. C. Janiak, *Dalton Trans.*, 2781 (2003).
2. H. Ohi, Y. Tachi, S. Itoh, *Inorg. Chem.*, **43**, 4561 (2004).
3. D. M. L. Goodgame, D. A. Grachvogel, M. A. Hitchman, N. J. Long, H. Stratemeier, A. J. P. White, J. L. M. Wicks, D. J. Williams, *Inorg. Chem.*, **37**, 6354 (1998).
4. R. Murugavel, M. Sathiyendrian, R. Pothiraja, M. C. Walawalkar, T. Mallah, E. Riviere, *Inorg. Chem.*, **43**, 945 (2004).
5. Е. К. Белоглазкина, И. В. Юдин, А. Г. Мажуга, А. А. Моисеева, А. И. Турзина, Н. В. Зык, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1738 (2006).
6. Е. К. Белоглазкина, И. В. Юдин, А. Г. Мажуга, А. А. Моисеева, С. В. Затонский, Н. В. Зык, *Изв. АН, Сер. хим.*, 565 (2008).
7. Е. К. Белоглазкина, А. В. Шиморский, А. Г. Мажуга, А. А. Моисеева, Н. В. Зык, *Изв. АН, Сер. хим.*, 2115 (2007).
8. C. T. North, D. C. Philips, F. S. Mathews, *Acta Crystallogr.*, **A24**, 351 (1968).
9. L. A. Farrugia, *WinGX. X-Ray Crystallographic Programs for Windows*, Univ. of Glasgow, Glasgow (UK), 2003.
10. G. M. Sheldrick, *SHELX97. Program for the Solution and Refinement of Crystal Structures*, Univ. of Göttingen, Göttingen (Germany), 1997.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова, химический факультет,
Москва 119992, Россия
e-mail: bel@org.chem.msu.ru
e-mail: beloglazki@mail.ru

Поступило 16.06.2008