

УДК 548.736:546.561

СИНТЕЗ ТА ОСОБЛИВОСТІ КРИСТАЛІЧНОЇ БУДОВИ ЗМІШАНОАНІОННОГО $\text{CF}_3\text{COO}^-/\text{Cl}^-$ π -КОМПЛЕКСУ КУПРУМУ(I) З 2,5-БІС(АЛІЛТІО)-1,3,4-ТІАДІАЗОЛОМ

М. Лук'янов*, Б. Ардан, Ю. Сливка, М. Миськів

Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: mykhailo.lukyanov@lnu.edu.ua

Змішаноаніонний π -комплекс купруму(I) складу $[\text{Cu}_2\text{LCICF}_3\text{COO}]\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (**1**) (де L ($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}_3$) – 2,5-біс(алілтїо)-1,3,4-тіадіазол) одержано методом змінно-струмного електрохімічного синтезу та досліджено рентгеноструктурно його будову методом монокристала. Комплекс кристалізується у ромбічній сингонії у просторовій групі $Fdd2$: $a = 43,335(8)$, $b = 18,529(4)$, $c = 8,235(3)$ Å; $V = 6612(3)$ Å³; $Z = 16$. Органічний ліганд L у сполуці **1** виконує містково-хелатну функцію, координуючись одразу до двох незалежних атомів металу атомами N гетероциклічного ядра та подвійними зв'язками двох алільних груп. Обидва атоми Cu(I) поєднані містковим атомом Cl й атомами O аніона CF_3COO^- по різні боки від площини зв'язування металоорганічного фрагмента сполуки. Комплекс **1** є першим прикладом одночасної участі $\text{CF}_3\text{COO}^-/\text{Cl}^-$ у формуванні π -комплексів купруму(I).

Ключові слова: купрум(I), змішаноаніонний комплекс, π -комплекс, 1,3,4-тіадіазол, кристалічна структура.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6001.163>

1. Вступ

1,3,4-Тіадіазол та його похідні – це відомий клас гетероциклічних сполук, якому властиво чимало цінних властивостей, завдяки чому ці сполуки застосовують як у медицині (для виготовлення медичних препаратів, хімічній промисловості, сільському господарстві), так і в кристалічній інженерії металокомплексів перехідних металів [1–7].

Для розширення знань про реакції комплексоутворення солей Cu(I) з алільними похідними 1,3,4-тіадіазолів з метою пошуку сполук із перспективними властивостями, ми отримали та рентгеноструктурно дослідили новий π -комплекс складу $[\text{Cu}_2\text{LCICF}_3\text{COO}]\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (**1**) (де L ($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}_3$) – 2,5-біс(алілтїо)-1,3,4-тіадіазол).

2. Матеріали та методика експерименту

2,5-Біс(алілтїо)-1,3,4-тіадіазол (L) отримано алілюванням 1,3,4-тіадіазол-2,5-дитіолу в етанольному розчині алілом хлористим у присутності NaHCO_3 . Вихід продукту становив 96 %. 2,5-Біс(алілтїо)-1,3,4-тіадіазол за кімнатної температури – рідина жовтого кольору. L : ^1H NMR (спектрометр Bruker Avance, 500 MHz, MeOD)

δ 5,97 p.p.m. (ddt, $J = 17,0, 10,0, 7,0$ Hz, 2H, =CH), 5,32 p.p.m. (dd, $J = 16,9, 1,2$ Hz, 2H, CH₂=), 5,19 p.p.m. (dd, $J = 10,0, 0,5$ Hz, 2H, CH₂=), 3,89 p.p.m. (d, $J = 7,0$ Hz, 4H, CH₂). ¹³C NMR (126 MHz, MeOD) δ , 167,23 p.p.m. (C-ring), 133,53 p.p.m. (=CH), 119,91 p.p.m. (CH₂=), 38,16 p.p.m. (CH₂).

Монокристали сполуки [Cu₂LCICF₃COO]·0,5H₂O (**1**) отримано на мідних електродах протягом шести днів за умов змінно-струмного електрохімічного синтезу [9] у вигляді жовтих призм, виходячи з 4 мл етанольного розчину 0,3 г (1 ммоль) Cu(CF₃COO)₂·xH₂O, 0,08 г (0,5 ммоль) CuCl₂·2H₂O і 0,25 г (1,1 ммоль) *L*, за напруги змінного струму 0,6 В.

Дифракційний масив для кристалів π -комплексу **1** одержано на монокристалічному дифрактометрі Kuma KM-4-CCD (графітовий монохроматор, MoK α -випромінювання, ω -сканування, низькотемпературна приставка) при 150 К. Отримані дані опрацьовано за допомогою програми CrysAlisPro [10]. Структуру розв'язано та уточнено за допомогою програм ShelXT і ShelXL з використанням графічного інтерфейсу програми OLEX² [11–13]. Позиції негідрогенових атомів знайдено прямими методами. Два атоми карбону подвійного зв'язку C=C алільної групи, координовані до Cu(1), розвпорядковані на два рівноцінні положення C11A=C12A і C11B=C12B із к.з.п. по 0,5. Атоми флюору трифлюороацетат-аніона розвпорядкований у двох позиціях з коефіцієнтами заповнення позицій, відповідно, 0,64(2) та 0,36(2). Координати та параметри теплових зміщень негідрогенових атомів уточнено повноматричним анізотропним методом на основі масиву $F^2(hkl)$. Позиції атомів гідрогену знайдено з геометричних міркувань й уточнено в моделі "вершника". Деталі рентгенівського експерименту та кристалографічні характеристики комплексу **1** наведено в табл. 1.

3. Результати досліджень та їх обговорення

Змішаноаніонний π -комплекс **1** кристалізується у ромбічній сингонії, просторова група *Fdd2*. У структурі **1** два кристалографічно незалежні атоми Cu(1) мають схоже деформовано-тетраедричне координаційне оточення. Два атоми карбону подвійного зв'язку C=C алільної групи, координовані до Cu(1), розвпорядковані на два рівноцінні положення C11A=C12A і C11B=C12B із к.з.п. по 0,5. Координаційний поліедр металу містить містковий атом C11 (який з'єднує два сусідні атоми купруму під кутом Cu2–C11–Cu1 84,46(4)°), атом оксигену трифлюороацетат-аніона та один із атомів нітрогену органічного гетероциклічного ліганду (рис. 1, табл. 2).

Хелатно-містковий характер 2,5-біс(алілітіо)-1,3,4-тіадіазолу сприяє утворенню у структурі **1** одного семичленного Cu₂N₂CO₂, двох шестичленних CuC₄N₂ (розглядаючи зв'язок C=C як одне координаційне місце) та одного п'ятичленного Cu₂CIN₂ фрагментів. Подібні деформовані тетраедри для атомів Cu(I) вже простежувалися для галогенідних π -комплексів складу [Cu₃Cl₃(*L*)] та [Cu₂Cl₂(*L*)] із цим лігандом [14]. Характерною відмінністю **1** від раніше вивчених галогенідних сполук є присутність координованого аніона CF₃COO⁻.

Варто зазначити, що одночасну участь CF₃COO⁻ та Cl⁻ у формуванні π -комплексів купруму(I) виявлено вперше.

Таблиця 1

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

Table 1

Selected crystal data and structure-refinement parameters of **1**

Параметр	Значення
Емпірична формула	$C_{10}H_{10}ClCu_2F_3N_2O_2S_3 \cdot 0,5(H_2O)$
Номер CCDC*	1875409
M , г/моль	514,92
Розмір кристала, мм	$0,94 \times 0,39 \times 0,30$
T , К	150
Колір, форма	Жовті призми
Дифрактометр	Кума КМ-4-CCD
Довжина хвилі випромінювання, Å	0,71073
Просторова група	$Fdd2$
Параметри елементарної комірки:	
a , Å	43,335(8)
b , Å	18,529(4)
c , Å	8,235(3)
V , Å ³	6612(3)
Z	16
D_x , г/см ³	2,069
μ , мм ⁻¹	3,153
$F(000)$	4080
hkl	$-51 < h < 51; -22 < k < 22; -7 < l < 9$
Параметр Флека	0,004(17)
Усього відбить	12893
Незалежних відбить	2337
Відбить з $F \geq 4\sigma(F_0)$	2323
Кількість уточнених параметрів	266
$2\theta_{\max}$, °	73,2
$R(F)$ ($F_0^2 > 2\sigma(F_0^2)$); $R_w(F)$	0,0258; 0,0697
Goof	1,121
Макс. і мін. залишкова ел. густина, е ⁻ Å ⁻³	0,453 і -0,565

*Відповідний запис CCDC містить додаткові кристалографічні та інші дані, у тім числі координати та параметри теплових зміщень атомів, для структури, описаної 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, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (Fax: int.code +(1223)336-033; e-mail for inquiry: fileserv@ccdc.cam.ac.uk).

Унаслідок одночасної координації зазначених аніонів простежується скорочення відстані між Cu(1) і Cu(2) до 3,146(1) Å порівняно з 3,408(9) і 3,336(9) Å у сполуках $[Cu_3Cl_3(L)]$ та $[Cu_2Cl_2(L)]$. Однак відстань Cu(1)–Cu(2) є більшою за значення відстані Cu–Cu 2,74 Å у випадку металофільної взаємодії, описаної *Lake i Willans* [15].

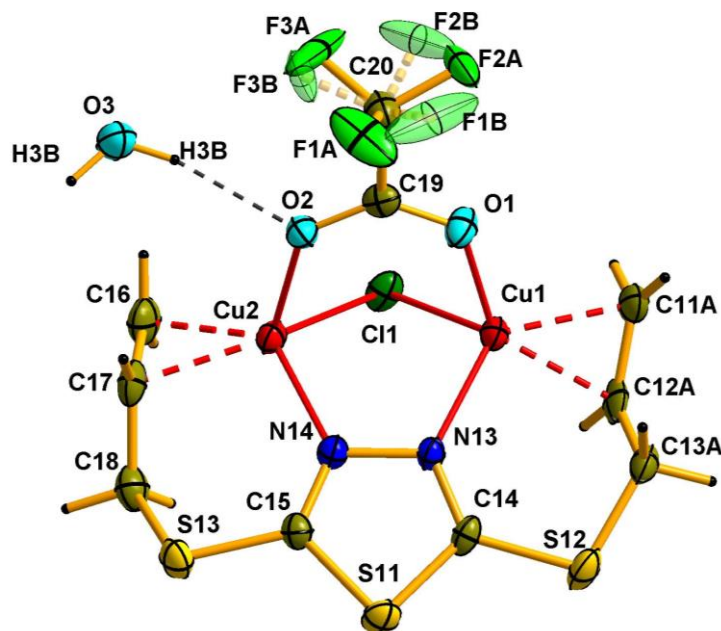
Таблиця 2

Вибрані довжини зв'язків та валентні кути у структурі **1**

Table 2

Selected bond length and angle values in the structure **1**

Зв'язок	<i>d</i> , Å	Кут	ω , град.
Cu1–N13	2,013(4)	<i>mA</i> –Cu1–N13	113,1(3)
Cu1–Cl1	2,360(1)	<i>mB</i> –Cu1–N13	116,8(3)
Cu1–O1	2,066(3)	<i>mA</i> –Cu1–O1	119,8(3)
Cu1– <i>mA</i> *	1,942(6)	<i>mB</i> –Cu1–O1	107,7(3)
Cu1– <i>mB</i>	1,906(6)	<i>mA</i> –Cu1–Cl1	117,3(3)
Cu2–O2	2,167(3)	<i>m</i> –Cu2–N14	114,5(3)
Cu2–N14	2,011(5)	<i>m</i> –Cu2–O2	115,2(3)
Cu2–Cl1	2,322(1)	<i>m</i> –Cu2–Cl1	122,9(2)
Cu2– <i>m</i>	1,952(5)	O1–Cu1–Cl1	97,1(1)
C11A–C12A	1,39(2)	N13–Cu1–Cl1	98,2(1)
C11B–C12B	1,39(2)	N13–Cu1–O1	108,4(1)
C16–C17	1,354(9)	O2–Cu2–Cl1	98,01(9)
		N14–Cu2–Cl1	101,6(1)
		N14–Cu2–O2	101,2(2)
		Cu2–Cl1–Cu1	84,46(4)
		C12A–Cu1–C11A	39,6(8)
		C11B–Cu1–C12B	39,7(9)
		C16–Cu2–C17	38,3(2)

* *m* – середина кратного зв'язку C=C (C11A=C12A, C11B=C12B, C16=C17).Рис. 1. Незалежний фрагмент у кристалічній структурі **1**. (Одну з розпорядкованих алільних груп (C11B=C12B) не показано на рисунку)Fig. 1. Independent fragment of crystal structure **1**
(One of the disordered allyl group (C11B=C12B) is omitted on the picture)

Унаслідок π -координації Cu-(C=C) зв'язки C=C у комплексі **1** є незначно видовжені (порівняно з некоординованим зв'язком C=C у вільному етилені з довжиною 1,338(1) Å [16]) до 1,39(2), 1,39(2) та 1,354(9) Å, відповідно. Значення валентних кутів C11A–Cu–C12A (39,6(8)°), C11B–Cu–C12B (39,7(9)°) та C16–Cu–C17 (38,3(2)°) є співмірними з відповідними значеннями в раніше досліджених структурах π -комплексів купруму(I) з аліфними похідними тіадіазолу [17].

Молекули води не координуються з атомами купруму, однак беруть участь у формуванні водневих зв'язки O–H...O і O–H...F з аніонами CF₃COO[–] [18–19]. Упакування фрагментів у структурі сполуки **1** зображено на рис. 2.

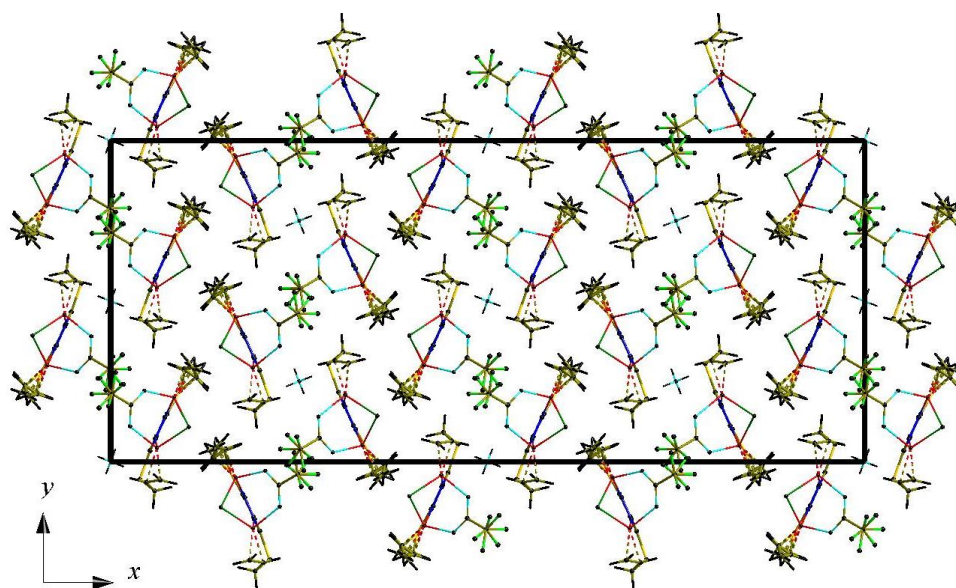


Рис. 2. Упакування фрагментів у кристалічній структурі π -комплексу **1** (проекція xy)

Fig. 2. Packing mode of **1** on xy plane. Plain stick model is used for clarity

1. Flefel E. M., El-Sayed W. A., Mohamed A. M. et al. Synthesis and anticancer activity of new 1-thia-4-azaspiro[4.5]decane, their derived thiazolopyrimidine and 1,3,4-thiadiazole thioglycosides // *Molecules* 2017. Vol. 22. P. 170–183. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules22010170>
2. Jain A. K., Sharma S., Vaidya A. et al. 1,3,4-Thiadiazole and its derivatives: a review on recent progress in biological activities // *Chemical Biology & Drug Design*. 2013. Vol. 81. Iss. 5. P. 557–576. DOI: <https://doi.org/10.1111/cbdd.12125>
3. 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>
4. Shawali A. S. 1,3,4-Thiadiazoles of pharmacological interest: Recent trends in their synthesis via tandem 1,3-dipolar cycloaddition: Review // *J. Adv. Res.* 2014. Vol. 5. Iss. 1. P. 1–17. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jare.2013.01.004>

5. *Mashhadizadeh M. H., Karami Z.* Solid phase extraction of trace amounts of Ag, Cd, Cu, and Zn in environmental samples using magnetic nanoparticles coated by 3-(trimethoxysilyl)-1-propanthiol and modified with 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole and their determination by ICP-OES // *J. Haz. Mat.* 2011. Vol. 190. Iss. 1–3. P. 1023–1029. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.04.051>
6. *Laachira A., Guesmia S., Saadi M.* et al. Copper(II) coordination chain complex with the 2,5-bis(2-pyridyl)-1,3,4-thiadiazole ligand and an asymmetric μ -2-1,1-azido double-bridged: Synthesis, crystal structure and magnetic properties // *J. Mol. Str.* 2016 Vol. 1123. P. 400–406. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.07.053>
7. *Dai H., Li G., Chen J.* et al. Synthesis and biological activities of novel 1,3,4-thiadiazole-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>
8. *Ardan B., Slyvka Yu., Kinzhybalov 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. DOI: <https://doi.org/10.1107/S2053229616018751>
9. Agilent (2011). CrysAlis PRO. Agilent Technologies. Yarnton; England.
10. *Slyvka Yu. I., Pavlyuk O. V., Luk'yanov M. Yu.* et al. Ukraine Patent UA 118819. Bull. No. 16. August 28, 2017.
11. *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>
12. *Sheldrick G. M.* Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Cryst.* 2015. Vol. C71. P. 3–8. DOI: <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
13. *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. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
14. *Slyvka Yu. I., Ardan B. R., Mys'kiv M. G.* Copper(I) chloride π -complexes with 2,5-bis(allylthio)-1,3,4-thiadiazole: synthesis and structural features // *J. Struct. Chem.* 2018. Vol. 59, No. 2. P. 388–394. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0022476618020191>
15. *Lake B. R. M., Willans C. E.* Structural diversity of copper(I)-N-heterocyclic carbene complexes; ligand tuning facilitates isolation of the first structurally characterized copper(I)-NHC containing a copper(I)-alkene interaction. // *Chem. Eur. J.* 2013. Vol. 19. P. 16780–16790. DOI: <https://doi.org/10.1002/chem.201301896>
16. *Duncan J. L.* The ground-state average and equilibrium structures of formaldehyde and ethylene // *Mol. Phys.* 1974. Vol. 28. P. 1177–1191. DOI: <https://doi.org/10.1080/00268977400102501>
17. *Luk'yanov M., Slyvka Yu., Ardan B., Mys'kiv M.* Synthesis and crystal structure of copper(I) sulfamate π -complex with 5-methyl-N-(allyl)-1,3,4-thiadiazol-2-amine of [Cu₂(C₆H₁₀N₃S₂)₂(NH₂SO₃)₂] composition // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2018. Iss. 59. Pt. 1. P. 157–163. DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.5901.157>
18. *Steiner T.* The Hydrogen Bond in the Solid State. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002. Vol. 41, No. 1. P. 48–76. DOI: [10.1002/1521-3773\(20020104\)41:1<48::AID-ANIE48>3.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020104)41:1<48::AID-ANIE48>3.0.CO;2-U)
19. *Desiraju G. R.* Hydrogen bridges in crystal engineering: interactions without borders // *Acc. Chem. Res.* 2002. Vol. 35, No. 7. P. 565–573. DOI: <https://doi.org/10.1021/ar010054t>

**SYNTHESIS AND THE CRYSTAL STRUCTURE PECULIARITIES
OF MIXED-ANION $\text{CF}_3\text{COO}^-/\text{Cl}^-$ COPPER(I) π -COMPLEX WITH
2,5-BIS (ALLYLTHIO)-1,3,4-THIADIAZOLE**

M. Luk'yanov*, B. Ardan, Yu. Slyvka, M. Mys'kiv

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: mykhailo.lukyanov@lnu.edu.ua*

By means of alternating-current electrochemical technique (starting from the water-ethanol solution of organic ligand and the mixture of copper(II) chloride and copper(II) trifluoroacetate) new crystalline copper(I) π -complex $[\text{Cu}_2\text{LCl}(\text{CF}_3\text{COO})]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (**1**) with 2,5-bis(allylthio)-1,3,4-thiadiazole (*L*) was obtained and studied by X-ray single crystal diffraction. Diffraction data for **1** was collected on a Kuma KM-4-CCD diffractometer using Mo K_α radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). The collected diffraction data was processed using CrysAlis PRO program. The structure was solved by ShelXT and refined by least squares method on F^2 by ShelXL with the following graphical user interface of OLEX². π -Complex crystallizes in non-centrosymmetric space group $Fdd2$: $a = 43.335(8)$, $b = 18.529(4)$, $c = 8.235(3) \text{ \AA}$; $V = 6612(3) \text{ \AA}^3$; $Z = 16$. In structure **1** organic ligand *L* is attached to the metal in a chelate-bridging mode by two nitrogen atoms of 1,3,4-thiadiazole ring and two C=C bonds of both allyl groups. In *L*, one of the allyl groups is disordered over two sites with an occupancy ratio of 0.5:0.5 (C11A=C12A and C11B=C12B). Three fluorine atoms of CF_3COO^- anion are disordered over two sites with an occupancy ratio of 0.64(2):0.36(2). Two crystallographically independent copper(I) atoms in **1** possess quite similar distorted tetrahedral environment: C=C-bond of allyl group, heterocyclic N atom of organic ligand, bridging halogen and O atoms of trifluoroacetate anion. Thus, in **1** one seven-membered $\text{Cu}_2\text{N}_2\text{CO}_2$, two six-membered CuC_4N_2 (considering C=C bond as one coordinating site) and one five-membered Cu_2ClN_2 are formed. Presented in the structure H_2O molecule doesn't participate in metal coordination, instead, is involved in O-H...X bonding only. The Cu...Cu distance of $3.146(1) \text{ \AA}$ is too long for a cuprophilic interaction. The distances Cu(I)-*m* (*m* is the middle of the C=C bond) of $1.942(6)$, $1.906(6)$ and $1.952(5)$, respectively, in **1** are slightly shorter than the corresponding distance values in earlier studied copper(I) chloride π -complexes with 2,5-bis(allylthio)-1,3,4-thiadiazole (*L*). Complex **1** is the first known example of the simultaneous $\text{CF}_3\text{COO}^-/\text{Cl}^-$ participation in copper(I) π -complex formation.

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

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2018

Прийнята до друку 23.01.2019