

УДК 547.782:548.315: 546.561

**СИНТЕЗ ТА КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ГЕТЕРОГАЛОГЕНІДНИХ
π-КОМПЛЕКСІВ Cu(I) з 1,3-ДИАЛІЛБЕНЗІМІДАЗОЛОНОМ**

О. Павлюк^{1*}, Є. Горешнік²

¹ Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна;

² Інститут Йозефа Стефана,
вул. Ямова, 39, SI-1000 Любляна, Словенія
e-mail: pavalex@gmail.com

Під час взаємодії 1,3-диалілбензімідазолону з відповідним купрум(II) галогенідом в етанольному середовищі добуто та рентгеноструктурно досліджено ізоструктурні гетерогалогенідні π-комплекси складу [C₇H₄N₂O(C₃H₅)₂Cu₂X₂]: просторова група $P\bar{1}$, Z = 2, X = 0,77Cl/0,33Br (I) – a = 8,358(3), b = 9,683(3), c = 9,749(3) Å, α = 85,04(3), β = 75,96(3), γ = 70,39(3)°, V = 721,1(4) Å³, ρ_{обч.} = 1,99 г/см³, μ(MoKα) = 4,48 мм⁻¹, θ_{max.} = 36,8°, 9 089 вимірних рефлексів, 4 927 використано, R(F²) = 0,057, S = 1,12; X = 0,25Cl/0,75Br (II) – a = 8,3294(8), b = 9,8050(11), c = 9,8368(5) Å, α = 85,572(6), β = 76,528(6), γ = 70,931(9)°, V = 738,39(12) Å³, ρ_{обч.} = 2,16 г/см³, μ(CuKα) = 9,10 мм⁻¹, θ_{max.} = 73,4°, 10408 вимірних рефлексів, 2879 використано, R(F²) = 0,040, S = 1,03; X = Br (III) – a = 8,3086(3), b = 9,8417(3), c = 9,8642(4) Å, α = 85,739(3), β = 76,780(3), γ = 71,049(3)°, V = 742,66(5) Å³, ρ_{обч.} = 2,24 г/см³, μ(MoKα) = 8,24 мм⁻¹, θ_{max.} = 29,9°, 11 904 вимірні рефлекси, 3 692 використано, R(F²) = 0,020, S = 1,06.

У кристалічній структурі досліджених сполук атоми купруму(I) перебувають у тригонально-пірамідальному оточенні подвійними зв'язками C=C обидвох алільних груп молекул ліганду та атомами галогенів чи кисню імідазолонного ядра.

Ключові слова: 1,3-диалілбензімідазолон, купрум(I), π-комплекси, кристалічна структура.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6001.170>

1. Вступ

Сучасні дослідження показали наявність у складі багатьох натуральних речовин імідазолонного ядра [1, 2] та велику структурну різноманітність продуктів препаративного синтезу подібних сполук [3]. Разом з тим, важлива роль у сучасній металоорганічній хімії, біохімічних процесах та промисловому використанні належить купрум-олефіновим комплексам [4–6]. Зокрема, досліджено купрокаталітичні темплатні перетворення деяких важливих для біохімії функціональних груп в імідазолон-вмісні продукти [7–9].

У такому контексті цікаво було б добути змішаногалогенідні комплекси Cu(I) з 1,3-диалілбензімідазолоном, визначити та проаналізувати особливості побудови їх кристалічної структури.

2. Матеріали та методика експерименту

Вихідний бензімідазолон синтезували згідно з методикою [10]. До 12,7 г (0,15 моль) *o*-фенілендіаміну гідрохлориду додавали 10,8 г (0,18 моль) сечовини та нагрівали на піщаній бані до 150°C. Суміш після реакції розчиняли в розведеному розчині натрій гідроксиду, кип'ятили з 3 г активованого вугілля впродовж 30 хв, фільтрували. Після обережного додавання до охолодженого фільтрату хлоридної кислоти випадав осад жовтуватих кристалів бензімідазолону. Взаємодія етанольного розчину бензімідазолону з подвійною мольною кількістю алілу бромистого в присутності натрій гідрогенкарбонату під час нагрівання зі зворотним холодильником та перемішування на магнітній мішалці впродовж 30 год призводила до утворення червоного спиртового розчину, що містив 1,3-диалілбензімідазолон.

Жовті пластинчасті кристали сполуки $[C_7H_4N_2O(C_3H_5)_2Cu_2Cl_{1,54}Br_{0,66}]$ (I) утворилися в умовах змінно-струмного електрохімічного синтезу через дві доби зі спиртового розчину $CuCl_2$ та 1,3-диалілбензімідазолону. Змінюючи співвідношення кількостей солі металу та розчину органічного ліганду, вдалося отримати світло-коричневі кристали складу $[C_7H_4N_2O(C_3H_5)_2Cu_2Cl_{0,5}Br_{1,5}]$ (II). Під час використання купрум(II) броміду за тих самих експериментальних умов упродовж кількох діб у реакторі з'являлися світло-коричневі призматичні кристали комплексу $[C_7H_4N_2O(C_3H_5)_2Cu_2Br_2]$ (III). Якість кристалів, приблизні параметри ґратки та дифракційний клас визначили з рентгенограм обертання та вайсенбергограм. Масив інтегральних інтенсивностей відбить для монокристалів сполук I–III отримано на монокристальному дифрактометрі *Agilent Gemini A*, обладнаному детектором *Atlas CCD*. Дифракційні дані опрацьовано за допомогою програми *CrysAlisPro* (табл. 1) [11]. Структури розв'язано й уточнено за допомогою програм *SHELXT* та *SHELXL-2014* з використанням відповідного графічного інтерфейсу програми *OLEX²* [12–14]. Позиції більшості негідрогенових атомів знайдено прямими методами, а решти – з різницевих синтезів Фур'є. Координати атомів і параметри теплового зміщення наведено у табл. 2, основні довжини зв'язків та валентні кути – у табл. 3.

3. Результати досліджень та їх обговорення

У кристалічних структурах досліджених сполук геометрії координаційних поліедрів двох кристалографічно незалежних атомів металу дещо відрізняються (рис.1). Для першого атома купруму ($Cu(1)$) властиве тригонально-пірамідальне ($\tau'_4 = 0,81$, [15]) координаційне оточення, побудоване подвійним зв'язком $C=C$ однієї алільної групи органічної молекули (відстань $Cu-C$ становить 2,082(2)–2,111(2) Å; $Cu-m$ – 1,98(1) Å; кут $CCuC$ – 37,8(1)°), атомом кисню (довжина зв'язку $Cu-O$ становить 2.238(2) Å) та двома атомами галогену ($Cu-X$ – 2,4186(3)–2,5006(3) Å). Для другого атома купруму(I) тригонально-пірамідальне оточення ($\tau'_4 = 0,83$) складається з подвійного зв'язку $C=C$ однієї алільної групи ліганду (відстань $Cu-C$ – 2,102(2)–2,140(2) Å; $Cu-m$ – 2,01(1) Å; кут $CCuC$ – 37,0(1)°, відповідно*) та трьох атомів галогену ($Cu-X$ – 2,4183(3)–2,6970(4) Å). Обидва атоми галогену виконують місткову функцію, об'єднуючи координаційні поліедри атомів $Cu(I)$ у тетрамери (рис. 2). Своєю чергою, взаємодія алільних груп молекули ліганду з атомами металу з різних тетраметрів призводить до утворення в кристалічній структурі сполук нескінченних ланцюгів складу $\{L_2Cu_4X_4\}$.

* Тут і далі обговорюватимемо геометричні параметри для структури III, відповідні значення для структур I, II наведено у табл. 3.

Таблиця 1

Основні кристалографічні параметри та умови рентгенівського експерименту для сполук I–III

Table 1

Selected crystal data and structure refinement parameters of I–III compounds

Параметр	I*	II*	III*
CCDC	1876473	1876474	1876475
Брутто формула	C ₁₃ H ₁₄ Br _{0,45} Cl _{1,55} Cu ₂ N ₂ O	C ₁₃ H ₁₄ Br _{1,5} Cl _{0,5} Cu ₂ N ₂ O	C ₁₃ H ₁₄ Br ₂ Cu ₂ N ₂ O
M, ат. од.	432,25	479,16	501,16
T, К	100	100	150
Колір кристалів	жовті	світло-коричневі	світло-коричневі
Дифрактометр		Agilent Gemini A (Xcalibur)	
Просторова група		P $\bar{1}$	
a, Å	8,358(3)	8,3294(8)	8,3086(3)
b, Å	9,683(3)	9,8050(11)	9,8417(3)
c, Å	9,749(3)	9,8368(5)	9,8642(4)
α , °	85,04(3)	85,572(6)	85,739(3)
β , °	75,96(3)	76,528(6)	76,780(3)
γ , °	70,39(3)	70,931(9)	71,049(3)
V, Å ³	721,1(4)	738,39(12)	742,66(5)
Z		2	
$\rho_{\text{обч.}}$, г/см ³	1,991	2,155	2,243
F(000)	428	466	484
λ , Å	0,71073	1,54184	0,71073
μ , мм ⁻¹	4,48	9,10	8,24
hkl	-14 < h < 11 -15 < k < 15 -13 < l < 12	-10 < h < 10 -11 < k < 10 -12 < l < 12	-10 < h < 10 -13 < k < 12 -13 < l < 13
Кількість відбить: виміряних	9089	10408	11904
використано під час уточнення	4927	2879	3692
$\theta_{\text{макс.}}$, град.	36,8	73,4	29,9
Число уточнених параметрів	193	182	181
Вагова схема**	0,0662	0,0674	0,0229
$[\sigma^2(F_{\text{вим.}}^2) + (AP)^2 + BP]^{-1}$	0	0,8361	0,3141
R(F ²)	0,057	0,040	0,020
Rw(F ²)	0,106	0,110	0,050
Goof	1,12	1,03	1,06

* Основні характеристики структур депоновано у Кембриджську базу структурних даних. Доступ: <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>

** $P = (F_{\text{вим.}}^2 + 2F_{\text{обч.}}^2)$.

Таблиця 2

Координати атомів та їхні параметри теплових зміщень
у структурах $[C_7H_4N_2O(C_3H_5)_2Cu_2X_2]$ (I–III)

Table 2

Fractional atomic coordinates and thermal displacement parameters
in the $[C_7H_4N_2O(C_3H_5)_2Cu_2X_2]$ structures (I–III)

Атом	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}/U_{iso}, \text{Å}^{2*}$
I				
Cu(1)	0,66514(4)	0,71881(4)	0,09793(4)	0,01944(12)
Cu(1A)**	0,688(2)	0,755(2)	0,143(2)	0,020(5)*
Cu(2)	0,48156(4)	0,48103(3)	0,17924(3)	0,02250(10)
Cu(2A)**	0,592(2)	0,4917(19)	0,084(2)	0,063(5)*
X(1)***	0,43759(5)	0,70551(4)	-0,00905(4)	0,02082(13)
X(2)***	0,74024(5)	0,49719(4)	0,21816(5)	0,02348(14)
N(1)	0,2129(2)	0,79981(18)	0,36616(19)	0,0155(3)
C(2)	0,3035(2)	0,8879(2)	0,2908(2)	0,0147(4)
O(2)	0,46198(18)	0,86544(17)	0,26887(17)	0,0190(3)
N(3)	0,1832(2)	1,00733(19)	0,24492(19)	0,0160(3)
C(4)	0,0170(2)	0,9952(2)	0,2920(2)	0,0156(4)
C(5)	-0,1441(3)	1,0856(2)	0,2721(2)	0,0187(4)
C(6)	-0,2881(3)	1,0404(2)	0,3365(2)	0,0211(4)
C(7)	-0,2695(3)	0,9123(3)	0,4166(2)	0,0213(4)
C(8)	-0,1063(3)	0,8210(2)	0,4349(2)	0,0183(4)
C(9)	0,0364(2)	0,8650(2)	0,3704(2)	0,0148(4)
C(11)	0,2927(3)	0,6680(2)	0,4394(2)	0,0199(4)
C(12)	0,3001(3)	0,5276(2)	0,3771(3)	0,0228(5)
C(13)	0,2208(3)	0,5169(3)	0,2737(3)	0,0241(5)
C(31)	0,2275(3)	1,1298(2)	0,1675(2)	0,0182(4)
C(32)	0,2336(3)	1,1226(2)	0,0130(2)	0,0192(4)
C(33)	0,1131(3)	1,2201(3)	-0,0515(3)	0,0218(4)
H(11A)	0,226840	0,674344	0,539102	0,024*
H(11B)	0,412935	0,663217	0,439051	0,024*
H(12)	0,366459	0,438293	0,413644	0,027*
H(13A)	0,153058	0,603176	0,233888	0,029*
H(13B)	0,233307	0,423269	0,241470	0,029*
H(31A)	0,342549	1,128174	0,179192	0,022*
H(31B)	0,139725	1,223080	0,206879	0,022*
H(32)	0,325076	1,047043	-0,042199	0,023*
H(33A)	0,020565	1,296482	0,001663	0,026*
H(33B)	0,121952	1,211421	-0,149636	0,026*
H(5)	-0,156446	1,173422	0,217939	0,022*
H(6)	-0,400849	1,098652	0,324977	0,025*
H(7)	-0,370185	0,886211	0,459908	0,026*
H(8)	-0,093669	0,733052	0,488965	0,022*
II				
Cu(1)	0,01637(8)	1,00833(8)	0,32255(6)	0,0359(2)
Cu(2)	0,16559(8)	0,22489(7)	0,59940(6)	0,0309(2)
X(1)	-0,06560(6)	1,20783(5)	0,48690(4)	0,02796(17)
X(2)	0,25084(7)	0,00231(6)	0,72343(5)	0,03292(18)
C(1)	0,1944(5)	0,6083(4)	0,2118(4)	0,0247(8)
N(1)	0,2847(4)	0,6955(4)	0,1372(3)	0,0249(7)
C(2)	0,4818(5)	0,5033(4)	0,2071(4)	0,0246(8)
N(2)	0,3165(4)	0,4915(4)	0,2547(3)	0,0246(7)

Продовження табл. 2.

Атом	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{екв}}/U_{\text{ізо}}, \text{Å}^{2*}$
O(1)	0,0372(4)	0,6302(3)	0,2345(3)	0,0282(6)
C(3)	0,6437(5)	0,4150(5)	0,2253(4)	0,0278(8)
C(4)	0,7871(5)	0,4591(5)	0,1615(4)	0,0322(9)
C(5)	0,7669(5)	0,5861(5)	0,0838(4)	0,0314(9)
C(6)	0,6035(5)	0,6759(5)	0,0664(4)	0,0292(8)
C(7)	0,4619(5)	0,6312(4)	0,1311(4)	0,0244(8)
C(8)	0,2038(6)	0,8259(5)	0,0648(4)	0,0295(8)
C(9)	0,1961(5)	0,9641(5)	0,1257(4)	0,0320(9)
C(10)	0,2779(6)	0,9767(5)	0,2266(5)	0,0351(9)
C(11)	0,2717(5)	0,3720(5)	0,3331(4)	0,0261(8)
C(12)	0,2675(5)	0,3798(5)	0,4866(4)	0,0269(8)
C(13)	0,3883(5)	0,2859(5)	0,5499(4)	0,0309(9)
H(10A)	0,346368	0,894426	0,264284	0,042*
H(10B)	0,265292	1,067511	0,257844	0,042*
H(11A)	0,356363	0,281674	0,295236	0,031*
H(11B)	0,158426	0,373246	0,322239	0,031*
H(12)	0,217693	0,477093	0,526555	0,032*
H(13A)	0,478697	0,212732	0,498271	0,037*
H(13B)	0,380512	0,294844	0,644815	0,037*
H(3)	0,656222	0,330453	0,277458	0,033*
H(4)	0,897877	0,402660	0,171110	0,039*
H(5)	0,865085	0,612027	0,042089	0,038*
H(6)	0,590392	0,760639	0,014477	0,035*
H(8A)	0,086096	0,829294	0,064788	0,035*
H(8B)	0,267556	0,819742	-0,031787	0,035*
H(9)	0,179643	1,045707	0,060451	0,038*
III				
Cu(1)	0,51566(4)	1,00404(3)	0,82329(3)	0,02369(7)
Cu(2)	0,33409(3)	0,77294(3)	0,89965(3)	0,01953(7)
Br(1)	0,24635(3)	0,99630(2)	0,77473(2)	0,01949(6)
Br(2)	0,56516(3)	0,79211(2)	1,01405(2)	0,01723(6)
C(1)	0,7779(3)	0,9732(3)	0,7262(3)	0,0244(5)
C(10)	1,2864(3)	0,4595(2)	0,6611(2)	0,0212(5)
C(11)	1,2670(3)	0,5856(2)	0,5834(2)	0,0208(5)
C(12)	1,1031(3)	0,6735(2)	0,5669(2)	0,0179(4)
C(13)	0,9622(3)	0,6303(2)	0,6311(2)	0,0139(4)
C(2)	0,6966(3)	0,9604(2)	0,6266(2)	0,0202(4)
C(3)	0,7031(3)	0,8221(2)	0,5654(2)	0,0178(4)
C(4)	0,6948(3)	0,6065(2)	0,7123(2)	0,0142(4)
C(5)	0,7720(3)	0,3709(2)	0,8333(2)	0,0173(4)
C(6)	0,7692(3)	0,3809(2)	0,9855(2)	0,0166(4)
C(7)	0,8899(3)	0,2883(2)	1,0494(2)	0,0211(5)
C(8)	0,9818(3)	0,5024(2)	0,7073(2)	0,0141(4)
C(9)	1,1446(3)	0,4146(2)	0,7250(2)	0,0176(4)
N(1)	0,7837(2)	0,69348(17)	0,63787(18)	0,0141(3)
N(2)	0,8161(2)	0,48997(17)	0,75520(17)	0,0136(3)
O(1)	0,53608(17)	0,62833(15)	0,73560(15)	0,0169(3)
H(10)	1,397470	0,403458	0,670444	0,025*
H(11)	1,365097	0,611607	0,541862	0,025*
H(12)	1,089496	0,757696	0,514880	0,022*
H(1A)	0,846411	0,891512	0,763992	0,029*

Закінчення табл. 2.

Атом	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{екв}}/U_{\text{ізо}}, \text{Å}^{2*}$
H(1B)	0,765603	1,063794	0,757062	0,029*
H(2)	0,629623	1,045193	0,592126	0,024*
H(3A)	0,585094	0,825558	0,565466	0,021*
H(3B)	0,766701	0,815607	0,469262	0,021*
H(5A)	0,856957	0,280917	0,795993	0,021*
H(5B)	0,658525	0,371474	0,822910	0,021*
H(6)	0,680566	0,453842	1,038139	0,020*
H(7A)	0,979737	0,214487	0,998828	0,025*
H(7B)	0,882805	0,298753	1,143709	0,025*
H(9)	1,158079	0,330395	0,776951	0,021*

* Для негідрогенових атомів $U_{\text{екв}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i a_j (\bar{a}_i \bar{a}_j)$, для H – $U_{\text{ізо}}$.

** У структурі сполуки **I** атоми металу розвпорядковані із наступною заселеністю позицій Cu(1) – 0,981; Cu(1A) – 0,019; Cu(2) – 0,968; Cu(2A) – 0,032.

*** У змішаногалогенідних комплексах **I** та **II** позиції атомів X(1) та X(2) зайняті статистичною сумішшю Хлору та Брому: для **I** – X(1) – 0,754Cl + 0,246 Br, X(2) – 0,794Cl + 0,206Br; для **II** – X(1) – 0,752Br + 0,244Cl, X(2) – 0,752Br + 0,244Cl.

Таблиця 3

Основні довжини зв'язків (d) та валентні (ω) кути у структурі сполук **I–III**

Table 3

Selected bond distances (d) and valence angles (ω) in the **I–III** structures

Зв'язок	$d, \text{Å}$		
	I	II	III
Cu(1)–X(2)	2,3219(1)	2,4183(3)	2,4509(8)
Cu(1)–O(2)	2,2571(2)	2,238(1)	2,246(3)
Cu(1)–C(32)'	2,094(2)	2,111(2)	2,098(4)
Cu(1)–C(33)'	2,067(2)	2,082(2)	2,072(4)
Cu(2)–X(2)	2,3405(9)	2,4186(3)	2,4509(8)
Cu(2)–C(12)	2,121(2)	2,140(2)	2,130(4)
Cu(2)–C(13)	2,071(2)	2,102(2)	2,092(4)
N(1)–C(11)	1,444(3)	1,447(2)	1,454(5)
N(1)–C(2)	1,377(2)	1,373(3)	1,374(5)
N(1)–C(9)	1,388(3)	1,397(3)	1,387(5)
N(3)–C(31)	1,456(3)	1,455(3)	1,454(5)
N(3)–C(4)	1,395(2)	1,372(3)	1,374(5)

Кут	$\omega, ^\circ$		
	I	II	III
O(2)–Cu(1)–Cl(2)	101,35(5)	102,38(4)	102,05(8)
C(32)–Cu(1)–Cl(2)	143,05(7)	141,15(6)	141,5(1)
C(32)–Cu(1)–O(2)	97,97(8)	98,93(7)	90,4(1)
C(33)–Cu(1)–Cl(2)	105,04(8)	103,74(6)	106,7(1)
C(33)–Cu(1)–O(2)	109,39(8)	106,34(6)	110,5(1)
C(33)–Cu(1)–C(32)'	38,34(9)	37,03(9)	38,0(2)
C(12)–Cu(2)–Cl(2)	105,37(7)	104,22(6)	105,5(1)
C(13)–Cu(2)–Cl(2)	142,82(7)	141,17(7)	141,8(1)
C(13)–Cu(2)–C(12)	37,87(10)	37,78(8)	37,6(2)
N(3)–C(31)–C(32)	131,20(17)	132,4(4)	131,6(4)
N(1)–C(11)–C(12)	114,6(2)	114,6(2)	115,1(3)

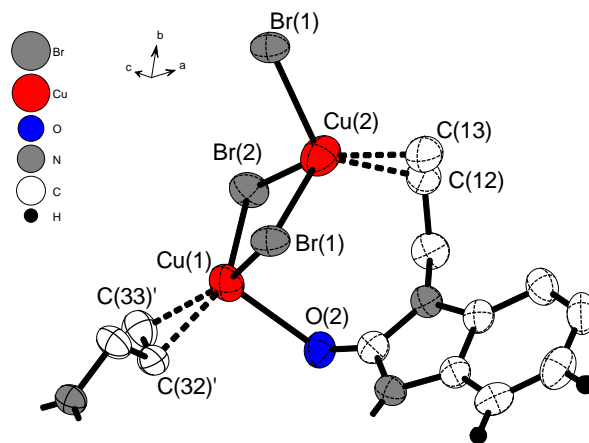


Рис. 1. Характер координаційного оточення атомів металу у структурі сполук I–III

Для зручності частину молекули 1,3-диалілбензімідазолону не наведено.

Fig.1. Metal coordination polyhedron in the crystal structure of I–III compounds.

Part of 1,3-diallylbenzimidazolone molecule is omitted for clarity.

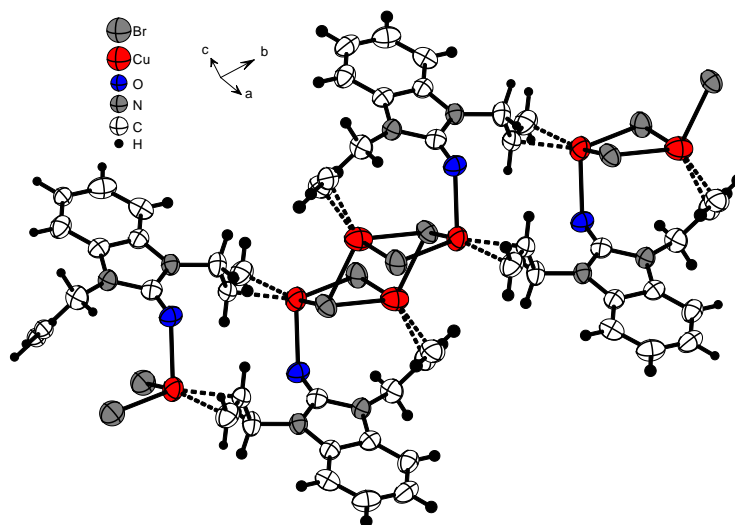


Рис. 2. Будова топологічних одиниць $\{L_2Cu_4Br_4\}$ для структур I–III

Fig. 2. Topological units $\{L_2Cu_4Br_4\}$ in the structures I–III

4. Висновки

Отже, особливості будови молекули 1,3-диалілбензімідазолону, а саме наявність двох потенційно здатних до пі-координації алільних груп, разом з атомом оксигену, призводять до реалізації у структурі гетерогалогенідних комплексів складу $[C_7H_4N_2O(C_3H_5)_2Cu_2X_2]$ нескінченних металоорганічних ланцюгів.

1. Forte B., Malgesini B., Piutti C. et al. A submarine journey: The pyrrole-imidazole alkaloids // *Marine drugs*. 2009. Vol. 7, No. 4. P. 705–753.
DOI: <https://doi.org/10.3390/md7040705>
2. Koswatta P. B., Lovely C. J. Structure and synthesis of 2-aminoimidazole alkaloids from *Leucetta* and *Clathrina* sponges // *Natur. Prod. Rep.* 2011. Vol. 28, No. 3. P. 511–528.
DOI: <https://doi.org/10.1039/C0NP00001A>
3. Lee S. H., Yoshida K., Matsushita H. et al. N–H insertion reactions of primary ureas: the synthesis of highly substituted imidazolones and imidazoles from diazocarbonyls // *J. Org. Chem.* 2004. Vol. 69, No. 25. P. 8829–8835.
DOI: <https://doi.org/10.1021/jo048353u>
4. Huheey J. Inorganic chemistry. Principles of structure and reactivity. Moscow: Chemistry, 1987. 696 p. (in Russian).
5. Wilkinson G. Comprehensive coordination chemistry. The synthesis, reactions & applications of coordination compounds. Vol. 5. Late transition elements. N.Y.: Pergamon press, 1987. 1258 p.
6. Rokita S. Copper-oxygen chemistry. Wiley, 2011. 462 p.
DOI: <https://doi.org/10.1002/9781118094365b>
7. Hegedus L. S. Transition metals in organic synthesis: highlights for the year 1998 (25th Anniversary) // *Coord. Chem. Rev.* 2000. Vol. 204, No. 6. P. 199–307.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(99\)00172-1](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(99)00172-1)
8. Uchida K., Kawakishi S. Formation of the 2-imidazolone structure within a peptide mediated by a copper(II)/ascorbate system // *J. Agrical. Food Chem.* 1990. Vol. 38, No. 10. P. 1896–1899. DOI: <https://doi.org/10.1021/jf00100a003>
9. Uchida K., Kawakishi S. Site-specific oxidation of angiotensin I by copper(II) and L-ascorbate: conversion of histidine residues to 2-imidazolones // *Arch. Biochem. Biophys.* 1990. Vol. 283, No. 1. P. 20–26.
DOI: [https://doi.org/10.1016/0003-9861\(90\)90606-Y](https://doi.org/10.1016/0003-9861(90)90606-Y)
10. Pozharskii A. F., Anisimova V. A., Tsupak E. B. Workshop on heterocycles chemistry. Rostov: University of Rostov, 1988. 157 p. (in Russian).
11. CrysAlisPro 1.171.38.34a (Rigaku OD, 2015).
12. 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>
13. Sheldrick G. M. Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Cryst.* 2015. Vol. C71. P. 3–8. DOI: <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
14. 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>
15. Yang L., Powell D. R., Houser R. P. Structural variation in copper(I) complexes with pyridylmethylamide ligands: structural analysis with a new four-coordinate geometry index, τ_4 // *Dalt. Trans.* 2007. Vol. 9. P. 955–964.
DOI: <https://doi.org/10.1039/b617136b>

**SYNTHESIS AND CRYSTALL STRUCTURE OF
MIXED HALIDE Cu(I) COMPLEXES WITH 1,3-BENZIMDAZOLONE****O. Pavlyuk^{1*}, E. Goresnik²**¹ *Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine;*² *Jožef Stefan Institute,
Jamova, 39, SI-1000 Ljubljana, Slovenia
e-mail: pavalex@gmail.com*

By a direct reaction of 1,3-allylbenzimidazolone in ethanol medium with copper(II) halogenides under alternate current technique conditions with copper wire electrodes were obtained and X-ray single crystal method structurally characterized (*Agilent Gemini A* diffractometer) three new isostructural pi-complexes of $[C_7H_4N_2O(C_3H_5)_2Cu_2X_2]$ composition: space group $P\bar{1}$, $Z=2$, $X=0,77Cl/0,33Br$ (**I**) – $a=8.358(3)$, $b=9.683(3)$, $c=9.749(3)$ Å, $\alpha=85.04(3)$, $\beta=75.96(3)$, $\gamma=70.39(3)^\circ$, $V=721.1(4)$ Å³, $\rho_{calc.}=1.99$ g/cm³, $\mu_{(MoK\alpha)}=4.48$ mm⁻¹, $\theta_{max.}=36.8^\circ$, 9089 measured, 4927 used reflections, $R(F^2)=0.057$, $S=1.12$; $X=0.25Cl/0,75Br$ (**II**) – $a=8.3294(8)$, $b=9.8050(11)$, $c=9.8368(5)$ Å, $\alpha=85.572(6)$, $\beta=76.528(6)$, $\gamma=70.931(9)^\circ$, $V=738.39(12)$ Å³, $\rho_{calc.}=2.16$ g/cm³, $\mu_{(CuK\alpha)}=9.10$ mm⁻¹, $\theta_{max.}=73.4^\circ$, 10408 measured, 2879 used reflections, $R(F^2)=0.040$, $S=1.03$; $X=Br$ (**III**) – $a=8.3086(3)$, $b=9.8417(3)$, $c=9.8642(4)$ Å, $\alpha=85.739(3)$, $\beta=76.780(3)$, $\gamma=71.049(3)^\circ$, $V=742.66(5)$ Å³, $\rho_{calc.}=2.24$ g/cm³, $\mu_{(MoK\alpha)}=8,24$ mm⁻¹, $\theta_{max.}=29.9^\circ$, 11904 measured, 3692 used reflections, $R(F^2)=0.020$, $S=1.06$. Structures were solved by direct methods and refined by full matrix least-squares method on F^2 by SHELXT and SHELXL-2014 with following graphical user interfaces of OLEX².

In a crystal structure of the compounds I–III two structurally independent copper atoms possesses trigonal-pyramidal coordination environment consisted of C=C bonds of both allylic groups of organic ligands and halide or oxygen atoms. Due to bridging function of halogenides anions metal coordination polyhedra connected into tetrameric topological units. Last due to coordination of allylic groups of 1,3-diallylbenzimidazolone with crystallographically non equivalent copper(I) center metal coordination polyhedron linked to infinite chains $\{L_2Cu_4X_4\}$ connected by very week C–H...Hal(O) bonds.

Keywords: benzimidazolone, copper(I), pi-complexes, crystal structure.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2018
Прийнята до друку 23.01.2019