

УДК 546.561: 661.472

СИНТЕЗ ТА КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА КУПРОЙОДИДНОГО  
КОМПЛЕКСУ З 1-АЛІЛ-1Н-БЕНЗИМІДАЗОМ СКЛАДУ  
[(C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>))<sub>4</sub>Cu<sub>4</sub>I<sub>4</sub>]

О. Павлюк<sup>1\*</sup>, М. Миськів<sup>1</sup>, Є. Горешнік<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна

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

Методом змінно-струмного електрохімічного синтезу, виходячи з ацетонітрильного розчину 1-аліл-1Н-бензімідазолу та міді, добуто та рентгеноструктурно досліджено сполуки складу [(C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>))<sub>4</sub>Cu<sub>4</sub>I<sub>4</sub>] (I): просторова група  $P\bar{1}$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 11,3260(5)$ ,  $b = 12,2730(5)$ ,  $c = 16,3601(6)$  Å,  $\alpha = 96,407(3)$ ,  $\beta = 95,572(3)$ ,  $\gamma = 99,260(4)^\circ$ ,  $V = 2215,1(2)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{обч.}} = 2,089$  г/см<sup>3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 4,72$  мм<sup>-1</sup>,  $\theta_{\text{макс.}} = 29,0^\circ$ , 26095 вимірних рефлексів, 9674 використано,  $R(F^2) = 0,024$ ,  $S = 1,07$ .

У кристалічній структурі сполуки I атоми купруму(I) розташовано у деформованому тетраедричному координаційному оточенні з трьох атомів йоду та атома нітрогену гетероциклічного ліганду. Завдяки зв'язуванню I з трьома атомами металу утворюються глобулярні неорганічні фрагменти {C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)CuI}<sub>4</sub>. Відсутність координації атомом Cu(I) подвійного зв'язку C=C алільної групи 1-аліл-1Н-бензімідазолу та особливості будови топологічних одиниць обумовлені переважно стеричними утрудненнями, створюваними атомами йоду.

*Ключові слова:* 1-аліл-1Н-бензімідазол, купрум(I), йодидні комплекси, кристалічна структура.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6201.116>

## 1. Вступ

Серед неорганічних речовин чи не найбільше представників координаційних сполук перехідних металів [1], а купрумвмісні комплекси віддавна привертають увагу наукової спільноти як з теоретичної точки зору, так і своїм практичним використанням [2]. Зокрема, для таких сполук характерні широкий спектр способів топологічної побудови кристалічної ґратки [3], перспективна з точки зору практичного впровадження протиракова дія [4], каталітична активність [5], тощо. Також відомо, що купрумвмісні сполуки важливі для технологій генерації, передавання і накопичення енергії [6], а бензімідазол та його похідні доволі широко використовують у медицині та промисловості [7–10].

У такому контексті цікаво було добути купройодидну сполуку з 1-аліл-1Н-бензімідазолом, визначити та проаналізувати особливості побудови її кристалічної структури.

## 2. Матеріали та методика експерименту

Вихідний 1-аліл-1Н-бензімідазол синтезували взаємодією бензімідазолу з хлористим алілом у середовищі етанолу в присутності натрій гідрогенкарбонату [11].

У етанолі розчинили 0,01 моль  $C_7H_6N_2$  та додали 0,015 моль алілу хлористого. Отриману суміш нагрівали (60–70 °С) впродовж 30 год. та перемішували магнітною мішалкою. Розчинник відігнали, отримали темно-червону кристалічну масу (вихід 90 %).

Темно-червоні призматичні кристали сполуки  $[(C_7H_5N_2(C_3H_5))_4Cu_4I_4]$  (I) утворилися в умовах змінно-струмного електрохімічного синтезу [12, 13] впродовж доби з ацетонітрильного розчину 1-аліл-1Н-бензімідазолу під час розчинення мідних електродів у присутності йоду. Якість кристалів, наближені параметри ґратки та дифракційний клас визначали з рентгенограм обертання та вайсенберґограм. Масив інтегральних інтенсивностей відбить для монокристалів дослідженої сполуки отримано на монокристалічному дифрактометрі *New Gemini, Dual*, обладнаному детектором *Atlas CCD*. Дифракційні дані опрацьовано за допомогою програми *CrysAlisPro* (табл. 1) [14]. Структуру розв'язано й уточнено за допомогою програм *SHELXT* [15] та *SHELXL-2014* [16] з використанням відповідного графічного інтерфейсу програми *OLEX<sup>2</sup>* [17]. Позиції більшості негідрогенових атомів знайдено прямими методами, а решти – з різницевих синтезів Фур'є. Атоми гідрогену уточнювали в моделі “вершника” з використанням відповідних обмежень [18]. Координати атомів і параметри теплового зміщення наведено в табл. 2, основні довжини зв'язків та валентні кути – у табл. 3.

## 3. Результати досліджень та їх обговорення

У кристалічній структурі сполуки  $[(C_7H_5N_2(C_3H_5))_4Cu_4I_4]$  для усіх чотирьох кристалографічно незалежних атомів купруму(I) найближчими сусідами є атом нітрогену однієї з молекул 1-аліл-1Н-бензімідазолу (відстань Cu–N в межах 1,990–2,014 Å), три атоми йоду (відстань Cu–I в межах 2,629–2,787 Å), координаційний многогранник відповідає деформованому тетраедру ( $\tau_4' = 0,90–0,93$  [19], рис. 1). Завдяки містковій функції атомів галогену, що входять до координаційних многогранників трьох атомів металу, окремі піраміди з'єднуються у глобулярні фрагменти  $\{C_7H_5N_2(C_3H_5)CuI\}_4$ , упаковані у кристалічній структурі сполуки (рис. 2).

Описаний характер будови глобулярних топологічних фрагментів є типовим для купройодидних комплексів, сформованих за участю нітрогенвмісних лігандів (табл. 4.). Геометрично подібні глобулярні одиниці  $\{LCuI\}_4$  реалізуються як у структурі значно спорідненого за будовою ліганду (бензімідазол)CuI [20], так і в сполуках Cu(I) з піридином та піколінами [21–23], піперидином [24], амінами [25, 26], тощо. Наявність ядер  $\{Cu_4I_4\}$  у сполуках з доволі різними за складом та будовою лігандами свідчить про переважаючий вплив на утворення таких топологічних одиниць взаємодій Cu–I та Cu...Cu (відстань Cu...Cu – 2,654–2,740 Å, тілесний кут грані для відповідних взаємодій становить 8,36–9,86 % [27]).

Цікавою особливістю структури сполуки є відсутність координації атомів купруму з ненасиченим зв'язком C=C алільної групи катіона 1-аліл-1Н-бензімідазолу. Таку особливість побудови кристалічної ґратки можна пояснити стеричними перешкодами від атомів йоду та надзвичайно слабкому впливові водневих контактів. Підтвердженням такого обґрунтування є відсутність  $\pi$ -комплексів Cu(I), у яких до координаційного оточення атомів металу було включено три йодид іони разом з C=C зв'язком, наявність лише шести сполук, де до координаційної сфери атома металу входить йод та C=C зв'язок ненасиченого ліганду [28], серед яких лише два  $\pi$ -комплекси за участю алільної групи та одного йодид-йону [29].

Таблиця 1

Основні кристалографічні параметри та умови рентгенівського експерименту  
для сполуки  $[(C_7H_5N_2(C_3H_5))_4Cu_4I_4]$

Table 1

Selected crystal data and structure refinement parameters of **I** compound

Параметр	<b>I</b>
Брутто формула	$[(C_7H_5N_2(C_3H_5))_4Cu_4I_4]$
$M$ , ат. од.	5578,4
$T$ , К	150
Колір, форма	темно-червоні призми
Дифрактометр	New Gemini, Dual, Atlas
Символ просторової групи	$P\bar{1}$
$a$ , Å	11,3260(5)
$b$ , Å	12,2730(5)
$c$ , Å	16,3601(6)
$\alpha$ , °	96,407(3)
$\beta$ , °	95,572(3)
$\gamma$ , °	99,260(4)
$V$ , Å <sup>3</sup>	2215,1(2)
$Z$	2
$\rho_{обч.}$ , г/см <sup>3</sup>	2,089
$F(000)$	5312
$\lambda$ , Å	0,71073
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	4,72
$hkl$	$-15 < h < 15; -16 < k < 16; -21 < l < 22$
Кількість відбиттів:	
вимірянних	26095
використано	
під час уточнення	9674
$\theta_{макс.}$ , град,	29,0
Кількість уточнених параметрів	533
Вагова схема*	0,0189
$[\sigma^2(F_{вим.}^2) + (AP)^2 + BP]^{-1}$	1,4066
$R(F^2)$	0,024
$R_w(F^2)$	0,053
Goof	1,07

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

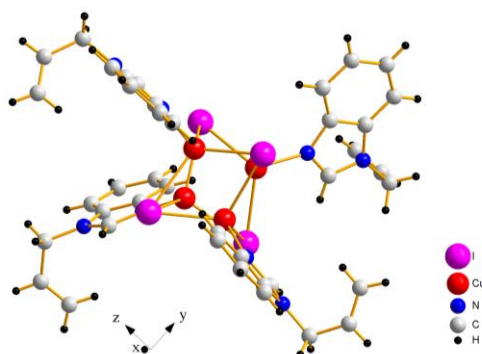


Рис. 1. Глобулярна структурна одиниця  $\{C_7H_5N_2(C_3H_5)CuI\}_4$  у структурі сполуки **I**  
Fig.1. Globular structural unit  $\{C_7H_5N_2(C_3H_5)CuI\}_4$  in the compound **I** structure

Таблиця 2

Координати атомів та їхні параметри теплових зміщень у структурі сполуки **I**

Table 2

Fractional atomic coordinates and thermal displacement parameters in the structure of compound **I**

Атом	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{екв}}/U_{\text{ізо}}, \text{\AA}^2*$
I(1)	0,48260(2)	0,37305(2)	0,38574(2)	0,02332(5)
I(2)	0,39230(2)	0,16484(2)	0,13909(2)	0,02226(5)
I(3)	0,16291(2)	0,42465(2)	0,22191(2)	0,02376(5)
I(4)	0,14526(2)	0,09749(2)	0,32241(2)	0,02092(5)
Cu(1)	0,38635(3)	0,36324(3)	0,22926(2)	0,02357(8)
Cu(2)	0,37566(3)	0,17116(3)	0,30115(2)	0,02531(9)
Cu(3)	0,18896(3)	0,20702(3)	0,19629(2)	0,02132(8)
Cu(4)	0,24380(3)	0,32342(3)	0,34603(2)	0,02350(8)
N(1A)	0,4791(2)	0,4769(2)	0,16898(15)	0,0231(5)
N(1B)	0,4693(2)	0,0634(2)	0,34977(17)	0,0303(6)
N(1C)	0,0624(2)	0,15492(19)	0,09891(15)	0,0196(5)
N(1D)	0,1704(2)	0,3621(2)	0,44871(15)	0,0233(5)
N(2A)	0,5094(3)	0,6148(2)	0,09214(16)	0,0300(6)
N(2B)	0,6040(3)	0,0031(3)	0,4333(2)	0,0530(10)
N(2C)	-0,0238(2)	0,1256(2)	-0,03180(15)	0,0219(5)
N(2D)	0,1462(3)	0,4025(2)	0,58145(16)	0,0312(6)
C(1A)	0,4379(3)	0,5609(2)	0,14088(19)	0,0259(7)
H(1A)	0,3656	0,5814	0,1535	0,031*
C(2)	0,5646(3)	0,0916(4)	0,4055(2)	0,0445(10)
H(2)	0,6009	0,1649	0,4237	0,053*
C(1C)	0,0793(3)	0,1452(2)	0,02000(18)	0,0202(6)
H(1C)	0,1552	0,1514	0,0019	0,024*
C(1D)	0,2240(3)	0,3917(3)	0,52443(19)	0,0278(7)
H(1D)	0,3072	0,4041	0,5377	0,033*
C(2A)	0,4888(4)	0,7131(3)	0,0539(2)	0,0435(10)
H(2AA)	0,4037	0,7171	0,0506	0,052*
H(2AB)	0,5100	0,7049	-0,0022	0,052*
C(2C)	-0,0356(3)	0,1176(3)	-0,12257(18)	0,0318(8)
H(2CA)	-0,0988	0,0556	-0,1456	0,038*
H(2CB)	0,0392	0,1022	-0,1417	0,038*
C(2D)	0,1772(4)	0,4330(3)	0,6700(2)	0,0446(10)
H(2DA)	0,1258	0,4838	0,6898	0,053*
H(2DB)	0,2598	0,4721	0,6807	0,053*
C(3A)	0,5592(4)	0,8197(3)	0,0997(2)	0,0461(10)
H(3A)	0,5596	0,8832	0,0735	0,055*
C(3C)	-0,0643(3)	0,2209(3)	-0,1539(2)	0,0372(8)
H(3C)	-0,0756	0,2203	-0,2110	0,045*
C(3D)	0,1645(4)	0,3365(4)	0,7172(2)	0,0511(11)
H(3D)	0,1784	0,3512	0,7747	0,061*
C(4A)	0,6198(4)	0,8317(3)	0,1727(3)	0,0585(13)
H(4AA)	0,6220	0,7705	0,2013	0,070*
H(4AB)	0,6610	0,9016	0,1964	0,070*
C(4C)	-0,0749(4)	0,3121(3)	-0,1080(3)	0,0487(10)
H(4CA)	-0,0643	0,3161	-0,0506	0,058*
H(4CB)	-0,0930	0,3730	-0,1327	0,058*
C(4D)	0,1354(5)	0,2323(4)	0,6847(3)	0,0650(13)

Продовження таблиці 2

Атом	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{екв}}/U_{\text{ізо}}, \text{Å}^2*$
H(4DA)	0,1208	0,2142	0,6274	0,078*
H(4DB)	0,1293	0,1763	0,7187	0,078*
C(5A)	0,6073(3)	0,5620(3)	0,08758(19)	0,0290(7)
C(4)	0,5287(3)	-0,0910(4)	0,3930(2)	0,0427(10)
C(5C)	-0,1172(3)	0,1223(2)	0,01692(18)	0,0205(6)
C(5D)	0,0316(3)	0,3773(3)	0,5389(2)	0,0303(7)
C(6A)	0,7074(4)	0,5785(3)	0,0445(2)	0,0429(10)
H(6A)	0,7192	0,6353	0,0115	0,051*
C(9)	0,5232(5)	-0,2050(4)	0,3976(3)	0,0639(15)
H(9)	0,5798	-0,2310	0,4320	0,077*
C(6C)	-0,2415(3)	0,1055(2)	-0,0031(2)	0,0273(7)
H(6C)	-0,2772	0,0941	-0,0577	0,033*
C(6D)	-0,0831(3)	0,3760(3)	0,5647(2)	0,0393(9)
H(6D)	-0,0937	0,3918	0,6201	0,047*
C(7A)	0,7874(4)	0,5073(3)	0,0532(3)	0,0513(11)
H(7A)	0,8549	0,5159	0,0249	0,062*
C(8)	0,4308(5)	-0,2768(4)	0,3493(3)	0,0645(14)
C(6C)	-0,2415(3)	0,1055(2)	-0,0031(2)	0,0273(7)
H(6C)	-0,2772	0,0941	-0,0577	0,033*
C(6D)	-0,0831(3)	0,3760(3)	0,5647(2)	0,0393(9)
H(6D)	-0,0937	0,3918	0,6201	0,047*
C(7A)	0,7874(4)	0,5073(3)	0,0532(3)	0,0513(11)
H(7A)	0,8549	0,5159	0,0249	0,062*
C(8)	0,4308(5)	-0,2768(4)	0,3493(3)	0,0645(14)
H(8)	0,4236	-0,3528	0,3520	0,077*
C(7C)	-0,3083(3)	0,1067(3)	0,0623(2)	0,0316(8)
H(7C)	-0,3918	0,0956	0,0516	0,038*
C(7D)	-0,1788(3)	0,3501(3)	0,5035(2)	0,0403(9)
H(7D)	-0,2564	0,3484	0,5181	0,048*
C(8A)	0,7717(3)	0,4222(3)	0,1031(3)	0,0442(10)
H(8A)	0,8293	0,3765	0,1080	0,053*
C(7)	0,3483(4)	-0,2384(3)	0,2968(3)	0,0543(12)
H(7)	0,2876	-0,2897	0,2644	0,065*
C(8C)	-0,2554(3)	0,1243(3)	0,1452(2)	0,0296(7)
H(8C)	-0,3042	0,1242	0,1877	0,036*
C(8D)	-0,1637(3)	0,3262(3)	0,4204(2)	0,0371(8)
H(8D)	-0,2312	0,3096	0,3811	0,045*
C(9A)	0,6718(3)	0,4049(3)	0,1451(2)	0,0328(8)
H(9A)	0,6608	0,3480	0,1781	0,039*
C(6)	0,3530(3)	-0,1260(3)	0,2909(2)	0,0392(9)
H(6)	0,2967	-0,1010	0,2556	0,047*
C(9C)	-0,1318(3)	0,1416(2)	0,16421(19)	0,0244(7)
H(9C)	-0,0964	0,1535	0,2189	0,029*
C(9D)	-0,0517(3)	0,3265(3)	0,3951(2)	0,0309(7)
H(9D)	-0,0422	0,3098	0,3395	0,037*
C(10A)	0,5885(3)	0,4752(2)	0,13655(18)	0,0238(7)
C(5)	0,4448(3)	-0,0529(3)	0,3397(2)	0,0308(7)
C(10C)	-0,0622(3)	0,1405(2)	0,09883(18)	0,0190(6)
C(10D)	0,0475(3)	0,3528(3)	0,45578(19)	0,0259(7)
C(10E)**	0,713(2)	-0,0276(16)	0,4810(16)	0,046(5)

Продовження таблиці 2

АТОМ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{екв.}}/U_{\text{Ізо.}}, \text{\AA}^2*$
H(0EA)**	0,7154	-0,0001	0,5392	0,056*
H(0EB)**	0,7045	-0,1080	0,4760	0,056*
C(11E)**	0,820(3)	0,015(3)	0,454(3)	0,097(15)
H(11E)**	0,8385	-0,0125	0,4023	0,117*
C(12E)**	0,9046(11)	0,1007(9)	0,5060(8)	0,050(4)
H(1EA)**	0,8866	0,1279	0,5578	0,060*
H(1EB)**	0,9772	0,1292	0,4877	0,060*
C(10B)***	0,7117(12)	0,0236(9)	0,4960(8)	0,046(3)
H(0AC)***	0,7076	-0,0360	0,5304	0,056*
H(0AD)***	0,7140	0,0930	0,5314	0,056*
C(11B)***	0,8229(9)	0,0294(11)	0,4529(9)	0,035(3)
H(11B)***	0,8966	0,0376	0,4854	0,042*
C(12B)***	0,8236(7)	0,0241(6)	0,3771(6)	0,069(3)
H(2A)***	0,7516	0,0160	0,3426	0,083*
H(2B)***	0,8962	0,0283	0,3545	0,083*

\* 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 –  $U_{\text{Ізо.}}$ .

\*\* Алілна група однієї з кристалографічно незалежних молекул 1-аліл-1H-бензімідазолу розвпорядкована. Заселеність позиції 0,35(1).

\*\*\* Заселеність позиції 0,65(1).

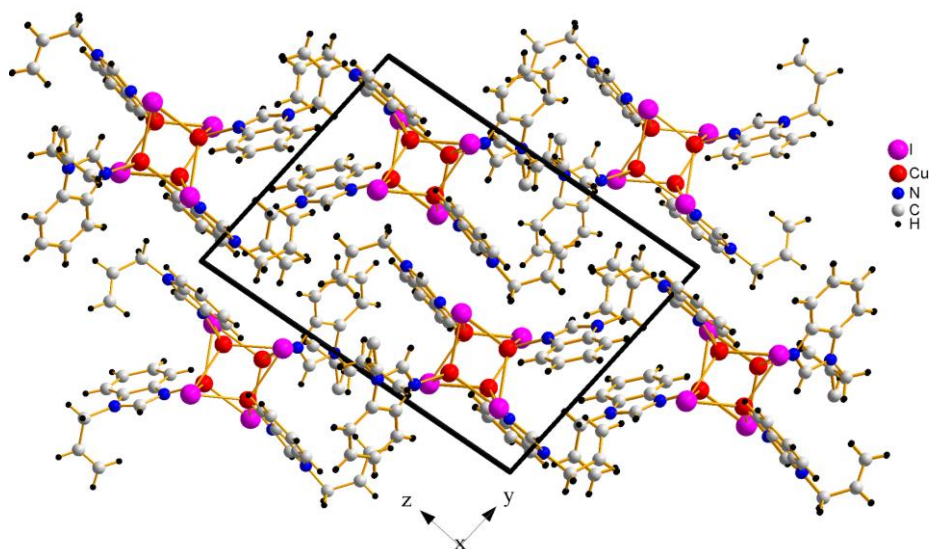


Рис. 2. Упаковка топологічних одиниць у структурі I  
 Fig. 2. Topological units packaging in structure of I

Таблиця 3

Основні довжини зв'язків ( $d$ ) та валентні ( $\omega$ ) кути у структурі сполуки **I**

Table 3

Selected bond distances ( $d$ ) and valence angles ( $\omega$ ) in the structure of **I** compound

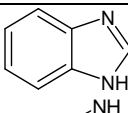


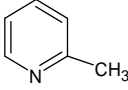
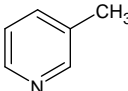
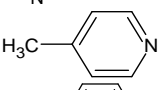
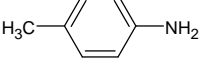
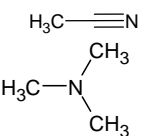
Зв'язок	$d$ , Å	Кут	$\omega$ , °
I(1)–Cu(1)	2,6652(4)	N(1A)–Cu(1)–I(1)	112,08(7)
I(1)–Cu(4)	2,6737(4)	N(1A)–Cu(1)–I(2)	104,33(7)
I(1)–Cu(2)	2,7323(4)	I(1)–Cu(1)–I(2)	112,03(2)
I(2)–Cu(2)	2,6695(4)	N(1A)–Cu(1)–I(3)	102,27(7)
I(2)–Cu(3)	2,6724(4)	I(1)–Cu(1)–I(3)	111,04(1)
I(2)–Cu(1)	2,7166(4)	I(2)–Cu(1)–I(3)	114,50(2)
I(3)–Cu(4)	2,6596(4)	N(1B)–Cu(2)–I(2)	110,53(8)
I(3)–Cu(3)	2,7248(4)	N(1B)–Cu(2)–I(4)	105,00(8)
I(3)–Cu(1)	2,7499(4)	I(2)–Cu(2)–I(4)	108,61(1)
I(4)–Cu(3)	2,6291(4)	N(1B)–Cu(2)–I(1)	103,82(8)
I(4)–Cu(2)	2,6898(4)	I(2)–Cu(2)–I(1)	111,40(2)
I(4)–Cu(4)	2,7866(4)	I(4)–Cu(2)–I(1)	117,12(2)
Cu(1)–N(1A)	2,014(2)	N(1C)–Cu(3)–I(4)	111,79(7)
Cu(2)–N(1B)	2,007(3)	N(1C)–Cu(3)–I(2)	103,94(7)
Cu(3)–N(1C)	2,009(2)	I(4)–Cu(3)–I(2)	110,37(1)
Cu(4)–N(1D)	1,990(2)	N(1D)–Cu(4)–I(3)	111,79(8)
N(1A)–C(1A)	1,309(4)	N(1D)–Cu(4)–I(1)	106,71(7)
N(1A)–C(10A)	1,397(4)	I(3)–Cu(4)–I(1)	113,65(2)
N(1B)–C(2)	1,318(4)	N(1D)–Cu(4)–I(4)	96,54(7)
N(1B)–C(5)	1,397(4)	I(3)–Cu(4)–I(4)	110,97(1)
N(1C)–C(1C)	1,318(4)	I(1)–Cu(4)–I(4)	115,80(2)
N(1C)–C(10C)	1,394(4)	C(1A)–N(1A)–C(10A)	104,9(3)
N(1D)–C(1D)	1,310(4)	C(2)–N(1B)–C(5)	105,3(3)
N(1D)–C(10D)	1,395(4)	C(1C)–N(1C)–C(10C)	104,9(2)
N(2A)–C(1A)	1,342(4)	C(1D)–N(1D)–C(10D)	105,2(3)
N(2A)–C(5A)	1,376(4)	C(1A)–N(2A)–C(5A)	106,8(3)
N(2A)–C(2A)	1,460(4)	C(1A)–N(2A)–C(2A)	126,3(3)
N(2B)–C(2)	1,347(5)	C(5A)–N(2A)–C(2A)	126,8(3)
N(2B)–C(4)	1,378(6)	C(2)–N(2B)–C(4)	107,3(3)
N(2B)–C(10B)	1,49(1)	C(2)–N(2B)–C(10B)	118,2(5)
N(2B)–C(10E)	1,52(2)	C(4)–N(2B)–C(10B)	134,5(5)
N(2C)–C(1C)	1,347(4)	C(2)–N(2B)–C(10E)	140,7(8)
N(2C)–C(5C)	1,383(4)	C(4)–N(2B)–C(10E)	110,7(8)
N(2C)–C(2C)	1,469(4)	C(1C)–N(2C)–C(5C)	106,9(2)
N(2D)–C(1D)	1,354(4)	C(1C)–N(2C)–C(2C)	126,8(3)
N(2D)–C(5D)	1,383(4)	C(5C)–N(2C)–C(2C)	126,1(3)
N(2D)–C(2D)	1,450(4)		

Таблиця 4

Деякі купроїодидні комплекси з глобулярними фрагментами  $\{LCuI\}_4$

Table 4

Selected copper-iodine complexes with globular topological units  $\{LCuI\}_4$

Склад сполуки	Ліганди	Література
$C_{28}H_{24}N_8Cu_4I_4 \cdot 3(C_6H_{14}O_3)$		[20]
$C_{20}H_{44}N_4Cu_4I_4$		[24]
$C_{20}H_{20}N_4Cu_4I_4$		[21]
$C_{24}H_{28}N_4Cu_4I_4$		[23]
$C_{24}H_{28}N_4Cu_4I_4$		[30]
$C_{24}H_{28}N_4Cu_4I_4 \cdot 2(C_7H_8)$		[30]
$C_{18}H_{24}N_4Cu_4I_4$		[25]
$C_{12}H_{36}N_4Cu_4I_4$		[26]

#### 4. Висновки

Отже, як в умовах модифікованого змінно-струмного електрохімічного синтезу в присутності 1-аліл-1H-бензімідазолу, металічної міді та йоду, утворюється сполука  $[(C_7H_5N_2(C_3H_5))_4Cu_4I_4]$ , у якій відсутня координація алільної групи ліганду атомом Cu(I). Можливим поясненням описаної особливості структури є вплив стеричних перешкод від атомів йоду та стійкість  $\{Cu_4I_4\}$  топологічних одиниць.

1. *Hosmane N. S.* Advanced inorganic chemistry: applications in everyday life // London: Academic press, 2017. 255 p.
2. *Smith D. R.* Copper 1996 // *Coord. Chem. Rev.* 1998. Vol. 172, No. 1. P. 457–573. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(98\)00098-8](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(98)00098-8)
3. *Slyvka Y., Goreshnik E., Pavlyuk O. et al.* Copper(I)  $\pi$ -complexes with allyl derivatives of heterocyclic compounds: structural survey of their crystal engineering // *Open Chem. (Central. Eur. J. Chem.)*. 2013. Vol. 11, No. 12. P. 43–61. DOI: <https://doi.org/10.2478/s11532-013-0323-3>



4. *Santini C., Pellei M., Gandin V. et al.* Advances in copper complexes as anticancer agents // *Chem. Rev.* 2013. Vol. 114, No. 1. P. 815–862.  
DOI: <https://doi.org/10.1021/cr400135x>
5. *Wang X.-S., Zhao H., Li Y.-H. et al.* Olefin-copper(I) complexes and their properties // *Top. Catal.* 2005. Vol. 35, No. 1–2. P. 43–61.  
DOI: <https://doi.org/10.1007/s11244-005-3812-6>
6. *Benesperi I., Singh R., Freitag M.* Copper coordination complexes for energy-relevant applications // *Energies.* 2020. Vol. 13, No. 9. P. 2198–2217.  
DOI: <https://doi.org/10.3390/en13092198>
7. *Shinde V. S., Lawande P. P., Sontakke V. A., et al.* Synthesis of benzimidazole nucleosides and their anticancer activity // *Carbohydr. Res.* 2020. Vol. 498. P. 108178.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carres.2020.108178>
8. *Alamgir M., Black D. S. C., Kumar N.* Synthesis, reactivity and biological activity of benzimidazoles // *Bioactive Heterocycles III. Topics in Heterocyclic Chemistry.* Berlin, Heidelberg, 2007. – P. 87–118.
9. *Paramashivappa R., Phani Kumar P., Subba Rao P.V. et al.* Design, synthesis and biological evaluation of benzimidazole/benzothiazole and benzoxazole derivatives as cyclo-oxygenase inhibitors // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2003. Vol. 13, No. 4. P. 657–660.  
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0960-894X\(02\)01006-5](https://doi.org/10.1016/S0960-894X(02)01006-5)
10. *Onyeachu I. B., Solomon M. M., Umoren S. A. et al.* Corrosion inhibition effect of a benzimidazole derivative on heat exchanger tubing materials during acid cleaning of multistage flash desalination plants // *Desalination.* 2020. Vol. 479, P. 2198–2217.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2019.114283>
11. *Weigand K., Khilgetag G.* Experimental methods in organic chemistry: trans. with it., ed. Suvorova N.N. M: Chemistry, 1968.944 p.
12. *Mikhailichko B. M., Myskiv M. G.* Patent. No. 25450 A Ukraine, MKI C30B 7/12, C30B 7/14. Method of obtaining crystalline modifications of copper halide  $\pi$ -complexes / Ukraine. № 95083610. Application. 01.08.95ю Publ. 10/30/98 Bull. № 6. 1998. S. 4.
13. *Gordiychuk O.R., Myskiv M.G.* Pat. 108760 Ukraine, IPC6 C25 B 1/24. C 30 B 7/12, C 30 B 7/14. Method for synthesis of copper (I) iodide coordination compounds / Gordiychuk OR, Myskiv MG; applicant and owner Ivan Franko National University of Lviv. - № U2016 01668.
14. CrysAlisPro 1.171.38.34a (Rigaku OD, 2015).
15. *Sheldrick G.M.* SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination // *Acta Cryst. A.* 2015. Vol. 71, No. 1. P. 3–8.  
DOI: <https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
16. *Sheldrick G.M.* Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Cryst. C.* 2015. Vol. 71, No. 1. P. 3–8. DOI: <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
17. *Dolomanov O. V., Bourhis L. J., Gildea R. J. et al.* OLEX<sup>2</sup>: a complete structure solution, refinement and analysis program // *J. Appl. Crystallogr.* 2009. Vol. 42, No. 2. P. 339–341. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
18. *Muller P., Herbst-Irmer R., Spek A.L. et al.* A Crystallographer's guide to SHELXL. Oxford University Press, USA, 2006. 213 p.
19. *Okuniewski A., Rosiak D., Chojnacki J., et al.* Coordination polymers and molecular structures among complexes of mercury(II) halides with selected 1-benzoylthioureas // *Polyhedron.* 2015. Vol. 90. P. 47–57. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.poly.2015.01.035>

20. *Toth A., Floriani C., Chiesi-Villa A. et al.* Copper(I)-benzimidazole adducts: From mononuclear to polymeric complexes // *Inorg. Chem.* 1987. Vol. 26, No. 23. P. 3897–3902. DOI: <https://doi.org/10.1021/ic00270a015>
21. *Raston C. L., White A. H.* Crystal structure of the copper(I) iodide-pyridine (1/1) tetramer // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976. Vol. 1976, No. 21. P. 2153–2156. DOI: <https://doi.org/10.1039/dt9760002153>
22. *Healy P. C., Pakawatchai C., Raston C. L., et al.* Lewis-base adducts of group 1B metal (I) compounds. Part 1. Synthesis and structure of  $\text{CuL}_n$  complexes (L = nitrogen base,  $n = 1.5$ ) // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1983. No. 9. P. 1905–1916. DOI: <https://doi.org/10.1039/dt9830001905>
23. *Healy P. C., Pakawatchai C., White A. H.* Lewis-base adducts of Group 1B metal(I) compounds. Part 2. Synthesis and structure of  $\text{CuL}_2$  complexes (L = nitrogen base) // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983. No. 9. P. 1917. DOI: <https://doi.org/10.1039/dt9830001917>
24. *Schramm V.* Crystal and molecular structure of tetrameric copper(I) iodide-piperidine, a complex with a tetrahedral tetrakis[copper(I) iodide] core // *Inorg. Chem.* 1978. Vol. 17, No. 3. P. 714–718. DOI: <https://doi.org/10.1021/ic50181a043>
25. *Rath N. P., Holt E. M., Tanimura K.* Fluorescent copper(I) complexes: structural and spectroscopic characterization of bis(p-toluidine)bis(acetonitrile)tetraiodotetracopper and bis[(p-chloroaniline)(acetonitrile)diiododicopper] tetrameric complexes of mixed-ligand character // *Inorg. Chem.* 1985. Vol. 24, No. 23. P. 3934–3938. DOI: <https://doi.org/10.1021/ic00217a048>
26. *Babich O. A., Kokozay V. N.* Direct synthesis and crystal structure of tetrameric copper(I) iodide with trimethylamine  $[\text{Cu}(\text{NMe}_3)]_4$  // *Polyhedron.* 1997. Vol. 16, No. 9. P. 1487–1490. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(96\)00431-7](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(96)00431-7)
27. *Blatov V. A.* Voronoi–Dirichlet polyhedra in crystal chemistry: theory and applications // *Crystallogr. Rev.* 2004. Vol. 10, No. 4. P. 249–318. DOI: <https://doi.org/10.1080/08893110412331323170>
28. *Groom C. R., Bruno I. J., Lightfoot M. P. et al.* The Cambridge structural database // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* 2016. Vol. 72, No. 2. P. 171–179. DOI: <https://doi.org/10.1107/S2052520616003954>
29. *Hordiichuk O. R., Kinzhybalo V. V., Goreshnik E. A., et al.* Influence of apical ligands on Cu–(C=C) interaction in copper(I) halides ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ )  $\pi$ -complexes with an 1,2,4-triazole allyl-derivative: Syntheses, crystal structures and NMR spectroscopy // *J. Organomet. Chem.* 2017. Vol. 838, P. 1–8. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2017.03.022>
30. *Cariati E., Bu X., Ford P. C.* Solvent- and vapor-Induced isomerization between the luminescent solids  $[\text{CuI}(4\text{-pic})_4]$  and  $[\text{CuI}(4\text{-pic})]_\infty$  ( $\text{pic}$  = methylpyridine). The structural basis for the observed luminescence vapochromism // *Chem. Mater.* 2000. Vol. 12, No. 11. P. 3385–3391. DOI: <https://doi.org/10.1021/cm0010708>

**SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF COPPER(I) IODINE  
COMPLEXES WITH 1-ALLYL-1H-BENZIMIDAZOLE****O. Pavlyuk<sup>1\*</sup>, M. Mys'kiv<sup>1</sup>, E. Goresnik<sup>2</sup>**<sup>1</sup>*Ivan Franko National University of L'viv,  
Kyryla i Mefodiya, Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine;*<sup>2</sup>*Jožef Stefan Institute,  
Jamova 39, SI-1000 Ljubljana, Slovenia  
e-mail: pavalex@gmail.com*

By reaction of acetonitrile solution of 1-allyl-4-benzimidazole, iodine and copper under alternating current technique in 1 day the dark red crystals of  $[(C_7H_5N_2(C_3H_5))_4Cu_4I_4]$  (I) compound was obtained and structurally characterized by X-ray single crystal method: space group  $P\bar{1}$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 11,3260(5)$ ,  $b = 12,2730(5)$ ,  $c = 16,3601(6)$  Å,  $\alpha = 96,407(3)$ ,  $\beta = 95,572(3)$ ,  $\gamma = 99,260(4)^\circ$ ,  $V = 2215,1(2)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{обч.}} = 2,089$  г/см<sup>3</sup>, New Gemini, Dual,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 4,72$  мм<sup>-1</sup>, empirical absorption correction,  $\theta_{\text{max.}} = 29,0^\circ$ , 26095 measured, 9674 used reflections,  $R(F^2) = 0,024$ ,  $R_w(F^2) = 0,053$ ,  $S = 1,07$ .

Structures was solved by direct methods and refined by least-squares method on  $F^2$  by SHELXL-2014 with following graphical user interfaces of OLEX<sup>2</sup>.

In the crystal structure of compound I, the copper(I) atoms possess a deformed tetrahedral coordination environment formed by nitrogen atom (Cu-N distances 1,990–2,014 Å) of organic ligand and three iodine atoms (Cu-I distances 2,629–2,787 Å). Due to the fact that each I atom of four independent ones connects three copper(I) atoms, globular units  $\{Cu_4I_4\}^-$  are appearing. Bonding of nitrogen atom of ligand moieties with Cu(I) closed coordination environments causes an appearance of the  $\{C_7H_5N_2(C_3H_5)CuI\}_4$  topological block.

An interesting feature of the compound structure is the lack of coordination of copper atoms with the unsaturated C=C bond of the allyl group of the 1-allyl-1H-benzimidazole cation. This feature of the crystal structure topology can be explained by a steric hindrance from iodine atoms and the extremely weak power of hydrogen and Cu...Cu contacts. Confirmation of this approval is the lack of literature information about  $\pi$ -complexes of Cu(I), in which the coordination environment of metal atoms included three iodide ions together with C=C bond.

**Keywords:** 1-allyl-1H-benzimidazole, copper(I), iodine coordination compounds, crystal structure.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2020  
Прийнята до друку 18.05.2021