

УДК 548.315: 546.561:547.869.2

## КУПРУМ(I) ГАЛОГЕНІДНІ КОМПЛЕКСИ З N,N'-ДИАЛІЛТІОМОРФОЛІНІЙ ХЛОРИДОМ: СИНТЕЗ ТА КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА

А. Луба<sup>1</sup>, О. Павлюк<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 зміннострумного електрохімічного синтезу, на основі етанольних розчинів  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  чи  $\text{CuBr}_2$  і N,N'-діалілтїоморфоліній хлориду ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{NS}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Cl}$ ), отримано у вигляді монокристалів та рентгеноструктурно досліджено ізоструктурні  $\sigma$ -комплекси складу  $[\text{C}_4\text{H}_8\text{NS}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{CuHal}_2]$ : просторова група  $\text{P2}_1/\text{c}$ ,  $Z = 4$ ,  $\text{Hal} = \text{Cl}$  (I) –  $a = 7,7763(4)$ ,  $b = 13,1892(5)$ ,  $c = 13,1761(6)$  Å,  $\beta = 103,470(5)^\circ$ ,  $V = 1314,2(1)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{обч.}} = 1,611$  г/см<sup>3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 2,20$  мм<sup>-1</sup>,  $\theta_{\text{макс.}} = 28,8^\circ$ , 10141 виміряних рефлексів, 2659 використано,  $R(F^2) = 0,032$ ,  $S = 1,07$ ;  $\text{Hal} = 1,04\text{Br}/0,96\text{Cl}$  (II) –  $a = 7,9771(3)$ ,  $b = 13,2391(5)$ ,  $c = 13,1422(5)$  Å,  $\beta = 103,942(4)$ ,  $V = 1347,1(1)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{обч.}} = 1,80$  г/см<sup>3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 5,02$  мм<sup>-1</sup>,  $\theta_{\text{макс.}} = 29,0^\circ$ , 21269 виміряних рефлексів, 2772 використано,  $R(F^2) = 0,027$ ,  $S = 1,08$ . У кристалічній структурі досліджених сполук атоми купруму(I) перебувають у деформованому тригонально-пірамідальному координаційному оточенні з атома сульфуру гетероциклічного ліганду та трьох галогенід-іонів. Обидві алільні групи катіона N,N'-діалілтїоморфолінію некоординовані до атома металу.

*Ключові слова:* N,N'-діалілтїоморфоліній, купрум(I),  $\sigma$ -комплекси, кристалічна структура.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6301.096>

### 1. Вступ

Сполуки купруму віддавна привертають увагу як об'єкт для вивчення особливостей утворення координаційних сполук та широко використовують у промисловості та медицині [1–3].

Алілвмісні сполуки, в свою чергою, цікаві не тільки своїм можливим промисловим використанням [4], а й як об'єкти для вивчення причин поліморфізму серед біологічно-активних субстанцій [5]. Нітроген- та сульфурвмісні гетероцикли, наприклад похідні тіоморфоліну, володіють високою фармакологічною активністю, включно з загальною антибактеріальною, специфічною антитуберкульозною, антималярійною, анальгетичною та антивірусною дією [6,7]. Також, введення тіоморфолінового ядра може корисно впливати на фізичні властивості органо-неорганічних гібридних матеріалів [8–10].

У такому контексті, цікаво було б дослідити комплексоутворення  $\text{Cu(I)}$  з 1,3-діалілтїоморфолінієм, визначити та проаналізувати особливості побудови синтезованих сполук.

## 2. Матеріали та методика експерименту

Вихідний N,N'-диалілітіоморфоліній хлорид синтезували згідно з методикою [11], використовуючи N-алілітіоморфолін як проміжний продукт. До 4,12 г (0,04 моль) розчину тіоморофіоліну ув ізопропанолі додавали 3,1 г (0,04 моль) свіжоперегнаного алілу хлористого та 2,36 г калій гідроксиду (0,04 моль), утворену реакційну суміш нагрівали зі зворотним холодильником та перемішуванням на магнітній мішалці впродовж 30 год. Взаємодія ізопропанольного розчину N-алілітіоморфоліну (0,024 моль) з розчином алілу хлористого (0,030 моль) у бензені під час нагрівання зі зворотним холодильником та перемішування на магнітній мішалці впродовж 50 год, приводила до утворення N,N'-диалілітіоморфоліній хлориду. Після випаровування розчинника отримано 0,017 моль кристалічної солі (вихід – 71 %).

Жовті призматичні кристали сполуки  $[C_4H_8NS(C_3H_5)_2CuCl_2]$  (I) утворилися в умовах змінно-струмного електрохімічного синтезу через три доби зі спиртового розчину  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  та N,N'-диалілітіоморфоліній хлориду. Під час використання купрум(II) броміду, за тих самих експериментальних умов, упродовж п'яти діб у реакторі з'являлися практично безбарвні призматичні кристали комплексу  $[C_4H_8NS(C_3H_5)_2CuCl_{0,96}Br_{1,04}]$  (II). Якість кристалів, приблизні параметри ґратки та дифракційний клас визначали з рентгенограм обертання та вайсенберґограм. Масив інтегральних інтенсивностей відбить для монокристалів сполук I–II отримано на монокристалному дифрактометрі Agilent Gemini A, обладнаному детектором Atlas CCD. Дифракційні дані опрацьовано за допомогою програми CrysAlisPro [12] (табл. 1). Структури розв'язано й уточнено з використанням програм SHELXT, SHELXL-2014 та відповідного графічного інтерфейсу програми OLEX2 [13–15]. 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 ґратці досліджених сполук геометрія координаційних поліедрів атомів металу очікувано схожа, оскільки комплекси I та II ізоструктурні (проекцію елементарної комірки наведено на рис. 1). До тригонально-пірамідального ( $\tau^4 = 0,86$ , [16]) координаційного оточення Cu(I), входять атоми Сульфуру катіона ліганду (відстань Cu–S становить 2,2832(6) для I та 2,2893(6) Å для II) та три атоми галогену (Cu–Hal становить 2,2819(6)–2,4403(6) Å для сполуки I (Hal = Cl) та 2,3646(4)–2,5202(4) Å для II (позиції Hal зайняті статистичною сумішшю атомів Хлору та Броду)). Атоми, що займають позицію Hal(2) виконують місткову функцію, з'єднуючи окремі координаційні тетраедри у димерні фрагменти  $\{L_2Cu_2Hal_4\}$  (рис. 2). В межах димеру реалізуються металофільні взаємодії на віддалі Cu...Cu 3,180 та 3,135 Å у сполуці I та II, відповідно, величина яких формально розташована в межах, властивих для  $d^{10} \dots d^{10}$  взаємодій [17], проте аналіз геометрії поліедрів Вороного–Діріхле (величина тілесного кута, що описує відповідну грань, становить лише 2,08 та 3,33 % [18, 19]) для атомів металу дає змогу зробити висновок, що такі взаємодії не мають помітного енергетичного внеску в побудову кристалічної структури.

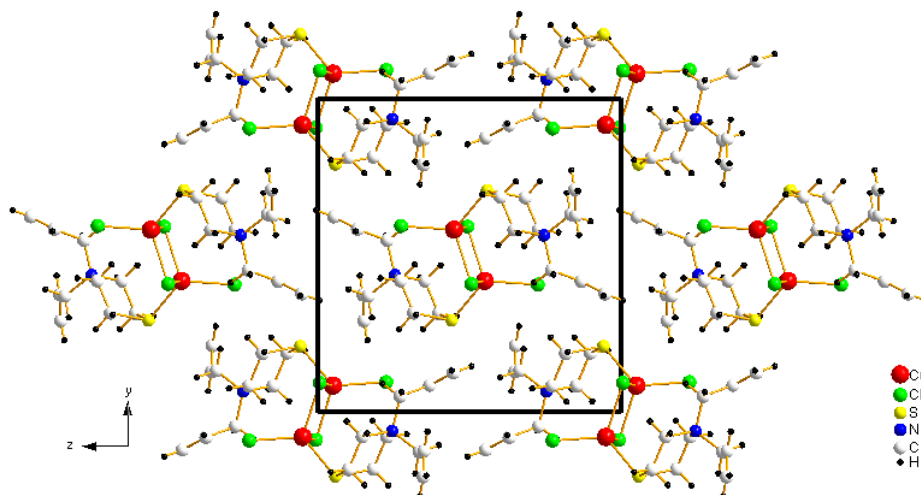


Рис. 1. Проекція кристалічної структури досліджених комплексів на прикладі  
сполуки  $[\text{C}_4\text{H}_8\text{NS}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{CuCl}_2]$

Fig.1. Projection of crystal structure of  $[\text{C}_4\text{H}_8\text{NS}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{CuCl}_2]$

Таблиця 1

Основні кристалографічні параметри та умови рентгенівського експерименту для сполук **I** та **II**

Table 1

Selected crystal data and structure refinement parameters of **I** and **II** compounds

Параметр	<b>I</b> *	<b>II</b> *
<b>I</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
CCDC	2119435	2119434
Брутто формула	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{NSCuCl}_2$	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{NSCuBr}_{1,04}\text{Cl}_{0,96}$
М, ат. од.	318,75	364,99
Т, К	150	150
Колір, форма	жовті призми	прозорі призми
Дифрактометр	New Gemini, Dual, Atlas	
Просторова група	$P2_1/c$	
$a$ , Å	7,7763(4)	7,9771(3)
$b$ , Å	13,1892(5)	13,2391(5)
$c$ , Å	13,1761(6)	13,1422(5)
$\alpha$ , °	90	90
$\beta$ , °	103,470(5)	103,942(4)
$\gamma$ , °	90	90
$V$ , Å <sup>3</sup>	1314,2(1)	1347,1(1)
$Z$	4	
$\rho_{\text{обч.}}$ , г/см <sup>3</sup>	1,611	1,800
$F(000)$	656	731
$\lambda$ , Å	0,71073	0,71073
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	2,20	5,02
$hkl$	-9 < h < 9 -16 < k < 17 -17 < l < 16	-10 < h < 10 -17 < k < 18 -17 < l < 17

Закінчення табл. 1

<i>I</i>	<i>2</i>	<i>3</i>
Кількість відбить: вимірних використано під час уточнення	10141	21269
$\theta_{\text{макс.}}$ , град,	28,8	29,0
Кількість уточнених параметрів	136	154
Вагова схема** $[\sigma^2(F_{\text{вим.}}^2) + (AP)^2 + BP]^{-1}$	0,0353	0,0231
$R(F^2)$	0,4288	0,5557
$Rw(F^2)$	0,032	0,027
Goof	0,081	0,059
	1,07	1,08

\*Основні характеристики структур депоновано у Кембриджську базу структурних даних. Копію цих даних можна отримати, заповнивши аплікаційну форму на сторінці <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures>, \*\*  $P = (F_{\text{вим.}}^2 + 2F_{\text{обч.}}^2)$ .

Цікавою особливістю структури досліджених сполук є відсутність координації атомів купруму з ненасиченим зв'язком С=C двох алільних груп катіона N,N'-диалілтїоморфолінію. Відомо невелику кількість комплексів Cu(I) з некоординованим атомом купруму(I) зв'язком С=C алільної групи. Серед циклічних органічних аналогів тіоморфоліну таке явище простежується лише у сполуках піперазину, наприклад, у сполуці  $[C_4H_8N_2(C_3H_5)_4]CuCl_2$  [20], в якій некоординовані дві з чотирьох наявних  $C_3H_5$  груп, а в  $[C_4H_8N_2(C_3H_5)_4]CuBr_3$  [20] через стеричний вплив іонів Броду  $\pi$ -координації Cu-(C=C) взагалі немає.

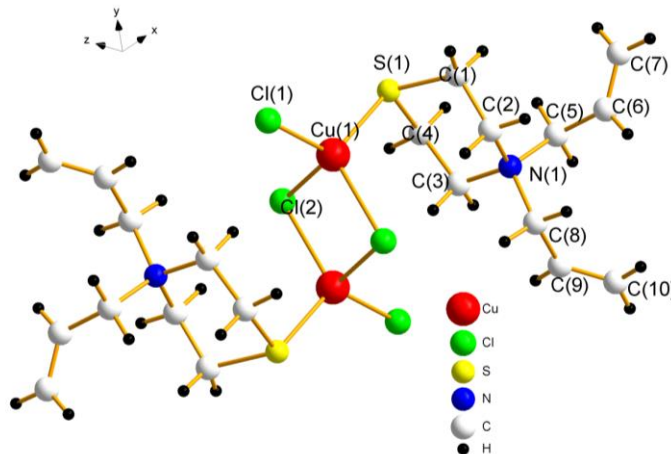


Рис. 2. Будова топологічних одиниць  $\{L_2Cu_2Hal_4\}$  для структур I-II  
 Fig. 2. Topological units  $\{L_2Cu_2Hal_4\}$  in the structures I-II

На нашу думку, така особливість побудови кристалічної структури сполук  $[C_4H_8NS(C_3H_5)_2CuHal_2]$  обумовлюється як впливом конкуренції під час комплексоутворення в розчині між атомами Сульфуру та С=C зв'язку алільної групи катіона N,N'-диалілтїоморфолінію за координацію з Cu(I), так і перерозподілом електронної густини в кристалічній структурі сполук за рахунок водневих контактів С-H...Hal (табл. 4, рис. 3).

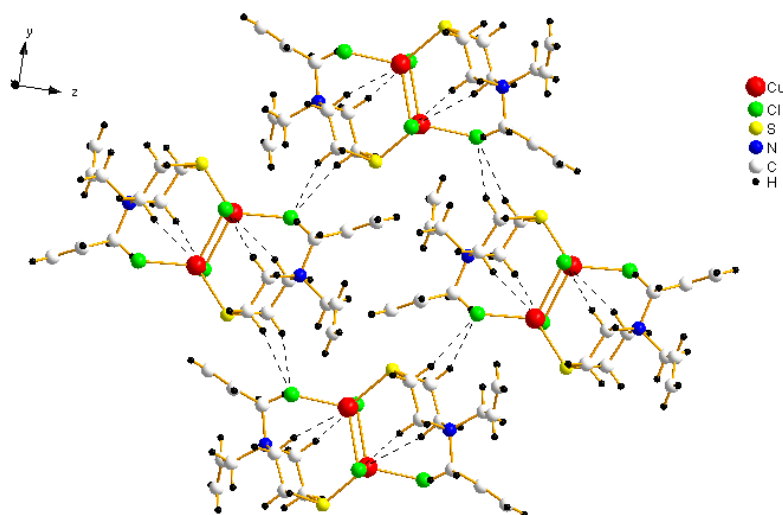


Рис. 3. Основні водневі контакти у структурі сполуки **I**  
Fig. 3. Main hydrogen contacts in structure of compound **I**

Координати атомів та їхні параметри теплових зміщень у структурах  $[C_{10}H_{18}NSCuHal_2]$  (**I** та **II**)  
Table 2

Fractional atomic coordinates and thermal displacement parameters in the structures  
 $[C_{10}H_{18}NSCuHal_2]$  (**I** and **II**)

Атом	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{екв.}}/U_{130,2} \text{ \AA}^2*$
<b>I</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
<b>I</b>				
Cu(1)	0,64453(4)	0,58219(2)	0,55007(2)	0,0219(2)
Cl(1)	0,75717(7)	0,59384(4)	0,72579(4)	0,0189(1)
Cl(2)	0,67685(7)	0,40845(4)	0,49360(4)	0,0181(1)
S(1)	0,69418(7)	0,70859(4)	0,44197(4)	0,0169(1)
N(1)	0,7564(2)	0,5637(1)	0,2543(10)	0,0149(4)
C(1)	0,8953(3)	0,6865(2)	0,3985(2)	0,0168(4)
H(1A)	0,9048	0,7366	0,3461	0,020*
H(1B)	0,9964	0,6948	0,4570	0,020*
C(2)	0,8991(3)	0,5815(1)	0,3531(2)	0,0150(4)
H(2A)	0,8855	0,5320	0,4051	0,018*
H(2B)	1,0138	0,5706	0,3378	0,018*
C(3)	0,5730(3)	0,5819(2)	0,2726(2)	0,0170(5)
H(3A)	0,4872	0,5734	0,2067	0,020*
H(3B)	0,5494	0,5302	0,3200	0,020*
C(4)	0,5447(3)	0,6851(2)	0,3168(2)	0,0164(4)
H(4A)	0,4239	0,6897	0,3244	0,020*
H(4B)	0,5613	0,7372	0,2680	0,020*
C(5)	0,7845(3)	0,6303(2)	0,1652(2)	0,0171(4)
H(5A)	0,7036	0,6088	0,1011	0,021*
H(5B)	0,7554	0,6997	0,1787	0,021*
C(6)	0,9692(3)	0,6272(2)	0,1499(2)	0,0231(5)
H(6)	1,0180	0,5650	0,1385	0,028*

Закінчення табл. 1

<i>I</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>
C(7)	1,0643(3)	0,7100(2)	0,15221(2)	0,0242(5)
H(7A)	1,0170	0,7727	0,1636	0,029*
H(7B)	1,1788	0,7060	0,1425	0,029*
C(8)	0,7700(3)	0,4518(2)	0,2287(2)	0,0199(5)
H(8A)	0,8899	0,4381	0,2229	0,024*
H(8B)	0,7493	0,4121	0,2866	0,024*
C(9)	0,6456(4)	0,4166(2)	0,1312(2)	0,0229(5)
H(9)	0,5246	0,4230	0,1251	0,027*
C(10)	0,7026(4)	0,3766(2)	0,0534(2)	0,0324(6)
H(10A)	0,8233	0,3698	0,0584	0,039*
H(10B)	0,6221	0,3552	-0,0065	0,039*
<b>II</b>				
Cu(1)	0,64371(3)	0,57856(2)	0,54923(2)	0,0224(1)
Hal(1)	0,75956(4)	0,58887(2)	0,73233(2)	0,0188(1)
Hal(2)	0,32219(3)	0,60033(2)	0,50819(2)	0,0190(1)
S(1)	0,69204(6)	0,70578(4)	0,44180(4)	0,0173(1)
N(1)	0,7554(2)	0,5647(1)	0,2526(1)	0,0145(4)
C(1)	0,8891(2)	0,6853(2)	0,3995(2)	0,0180(4)
H(1A)	0,8985	0,7361	0,3479	0,022*
H(1B)	0,9874	0,6930	0,4590	0,022*
C(2)	0,8939(2)	0,58190(15)	0,35252(16)	0,0164(4)
H(2A)	0,8810	0,5317	0,4038	0,020*
H(2B)	1,0061	0,5719	0,3378	0,020*
C(3)	0,5473(2)	0,68358(16)	0,31453(16)	0,0178(4)
H(3A)	0,4289	0,6877	0,3210	0,021*
H(3B)	0,5640	0,7361	0,2664	0,021*
C(4)	0,5763(2)	0,58163(15)	0,26969(17)	0,0170(4)
H(4A)	0,4928	0,5734	0,2031	0,020*
H(4B)	0,5535	0,5296	0,3166	0,020*
C(5)	0,7817(3)	0,63171(16)	0,16357(16)	0,0179(4)
H(5A)	0,7019	0,6108	0,0990	0,021*
H(5B)	0,7540	0,7008	0,1777	0,021*
C(6)	0,9613(3)	0,62847(17)	0,14835(17)	0,0228(5)
H(6)	1,0066	0,5669	0,1339	0,027*
C(7)	1,0569(3)	0,70987(19)	0,15485(18)	0,0253(5)
H(7A)	1,1650	0,7086	0,1422	0,033(7)*
H(7B)	1,0160	0,7760	0,1720	0,037(7)*
C(8)	0,7704(3)	0,45316(15)	0,22593(17)	0,0200(5)
H(8A)	0,8876	0,4404	0,2201	0,024*
H(8B)	0,7514	0,4129	0,2838	0,024*
C(9)	0,6488(3)	0,4182(2)	0,1276(2)	0,0227(5)
H(9)	0,5306	0,4253	0,1207	0,027*
C(10)	0,7034(4)	0,3779(2)	0,0509(2)	0,0333(6)
H(10A)	0,6290	0,3488	-0,0100	0,032(7)*
H(10B)	0,8210	0,3743	0,0480	0,032(7)*

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

\*\* для II – Hal(1) – 0,51(1)Cl + 0,49(1)Br, Hal(2) – 0,55(1)Br + 0,45(1)Cl.

Таблиця 3

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

Table 3

Selected bond distances ( $d$ ) and valence angles ( $\omega$ ) in the **I** and **II** structures

Зв'язок	$d$ , Å		Кут	$\omega$ , °	
	<b>I</b>	<b>II</b>		<b>I</b>	<b>II</b>
Cu(1)–Hal(1)	2,2819(6)	2,3646(4)	Hal(1)–Cu(1)–Hal(2) <sup>i</sup>	111,52(2)	117,41(2)
Cu(1)–Hal(2)	2,4403(6)	2,5071(4)	Hal(1)–Cu(1)–Hal(2)	109,28(2)	108,36(2)
Cu(1)–Hal(2) <sup>v</sup>	2,4335(6)	2,5202(4)	Hal(1)–Cu(1)–S(1)	120,20(2)	120,17(2)
Cu(1)–S(1)	2,2832(6)	2,3646(4)	Hal(2) <sup>v</sup> –Cu(1)–Hal(2)	98,54(2)	102,84(2)
S(1)–C(1)	1,810(2)	1,810(2)	S(1)–Cu(1)–Hal(2) <sup>v</sup>	97,41(2)	95,64(2)
S(1)–C(3)	1,809(2)	1,813(2)	S(1)–Cu(1)–Hal(2)	116,8(1)	117,41(2)
N(1)–C(5)	1,522(3)	1,523(3)	C(4)–S(1)–C(1)	95,9(1)	95,71(9)
C(5)–C(6)	1,497(3)	1,494(3)	C(8)–N(1)–C(5)	111,0(2)	110,7(2)
C(6)–C(7)	1,316(3)	1,311(3)	C(6)–C(5)–N(1)	113,7(2)	113,6(2)
N(1)–C(8)	1,522(3)	1,529(3)	C(7)–C(6)–C(5)	121,7(2)	122,0(2)
C(8)–C(9)	1,492(3)	1,491(3)	C(9)–C(8)–N(1)	115,4(2)	115,4(2)
C(9)–C(10)	1,317(3)	1,305(3)	C(10)–C(9)–C(8)	121,8(2)	121,9(2)

Таблиця 4

Основні геометричні характеристики водневих контактів у структурах **I** та **II**

Table 4

Selected hydrogen contacts in the **I** and **II** structures

D–H...A	D–H, Å	H...A, Å	D...A, Å	D–H...A, °
		<b>I</b>		
C(1)–H(1A)...Hal(1) <sup>ii</sup>	0.97	2.83	3.6859(2)	148
C(2)–H(2A)...Hal(2)	0.97	2.74	3.6217(2)	151
C(3)–H(3B)...Hal(2)	0.97	2.78	3.6428(2)	148
C(4)–H(4B)...Hal(1) <sup>ii</sup>	0.97	2.83	3.6869(2)	148
C(5)–H(5B)...Hal(1) <sup>ii</sup>	0.97	2.79	3.7419(2)	167
C(8)–H(8A)...Hal(1) <sup>i</sup>	0.97	2.70	3.6352(2)	161
		<b>II</b>		
C(1)–H(1A)...Hal(1) <sup>ii</sup>	0.97	2.85	3.7061(1)	148
C(2)–H(2)...Hal(2) <sup>iii</sup>	0.97	2.81	3.6964(1)	152
C(3)–H(3B)...Hal(1) <sup>ii</sup>	0.97	2.89	3.7405(1)	147
C(4)–H(4B)...Hal(2) <sup>iv</sup>	0.97	2.85	3.7204(1)	149
C(5)–H(5B)...Hal(1) <sup>ii</sup>	0.97	2.87	3.8222(1)	166
C(8)–H(8A)...Hal(1) <sup>i</sup>	0.97	2.76	3.6985(1)	163

(i)  $-x, -y, -z$ ; (ii)  $x, 1/2-y, 1/2+z$ ; (iii)  $1-x, -y, -z$ ; (iv)  $-1+x, y, z$ 

#### 4. Висновки

Отже, особливості будови катіона N,N'-диалілтіоморфолінію, а саме наявність атома сульфуру в гетероциклічному ядрі та перерозподіл електронної густини завдяки водневим контактам приводять до реалізації в структурі досліджених сполук ізольованих димерних топологічних одиниць [(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>NS(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>Hal<sub>4</sub>].

1. *Benesperi I., Singh R., Freitag M.* Copper coordination complexes for energy-relevant applications // *Energies*. 2020. Vol. 13, No. 9. P. 2198.  
DOI: <https://doi.org/10.3390/en13092198>
2. *Richardson H. W.* Handbook of copper compounds and applications. CRC Press. 1997. 448 p.
3. *Krasnovskaya O., Naumov A., Guk D.* et al. Copper coordination compounds as biologically active agents // *Int. J. Mol. Sci.* 2020. Vol. 21, No. 11. P. 3965.  
DOI: <https://doi.org/10.3390/ijms21113965>
4. *Baker R.* Pi-allylmetal derivatives in organic synthesis // *Chem. Rev.* 1973. Vol. 73, No. 5. P. 487–530. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr60285a004>
5. *Fedyanin I. V., Samigullina A. I., Krutov I. A.* et al. Structures of a phosphoryl derivative of 4-allyl-2,4-dihydro-3h-1,2,4-triazole-3-thione: an illustrative example of conformational polymorphism // *Crystals*. 2021. Vol. 11, No. 9. P. 1126. DOI: <https://doi.org/10.3390/cryst11091126>
6. *Marvadi S. K., Krishna V. S., Sriram D.* et al. Synthesis of novel morpholine, thiomorpholine and n-substituted piperazine coupled 2-(thiophen-2-yl)dihydroquinolines as potent inhibitors of mycobacterium tuberculosis // *Eur. J. Med. Chem.* 2019. Vol. 164, P. 171–178.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2018.12.043>
7. *Choudhary S., Silakari O., Singh P. K.* Key updates on the chemistry and biological roles of thiazine scaffold: a review // *Mini-Reviews Med. Chem.* 2018. Vol. 18, No. 17. P. 1452–1478.  
DOI: <https://doi.org/10.2174/1389557518666180416150552>
8. *Wei W.-J., Gao H.-Q., Li L.-S.* et al. Lead-free antimony-based halides bis(thiomorpholine) pentachloroantimonate(III) monohydrate // *J. Mol. Struct.* 2021. Vol. 1227. P. 129681. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129681>
9. *Ristić P., Filipović N., Blagojević V.* et al. 2D and 3D silver-based coordination polymers with thiomorpholine-4-carbonitrile and piperazine-1,4-dicarbonitrile: structure, intermolecular interactions, photocatalysis, and thermal behavior // *CrystEngComm*. 2021. Vol. 23, No. 27. P. 4799–4815.  
DOI: <https://doi.org/10.1039/D1CE00394A>
10. *Ganjali M. R., Asgari M., Faridbod F.* et al. Thiomorpholine-functionalized nanoporous mesopore as a sensing material for Cd<sup>2+</sup> carbon paste electrode // *J. Solid State Electrochem.* 2010. Vol. 14, No. 8. P. 1359–1366.  
DOI: <https://doi.org/10.1007/s10008-009-0937-8>
11. *Вейґанд К., Хильгетаг Г.* Методы эксперимента в органической химии : пер. с нем. под ред. Суворова Н. Н. Москва: Химия, 1968. 944 с.
12. CrysAlisPro 1.171.38.34a (Rigaku OD, 2015).
13. *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>
14. *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>
15. *Dolomanov O. V., Bourhis L. J., Gildea R. J.* et al. OLEX2: 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>



16. 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,  $\tau_4$  // *Dalt. Trans.* 2007. No. 9. P. 955–964.  
DOI: <https://doi.org/10.1039/B617136B>
17. Carvajal M. A., Alvarez S., Novoa J. J. The nature of intermolecular CuI...CuI interactions: a combined theoretical and structural database analysis // *Chem. Eur. J.* 2004. Vol. 10, No. 9. P. 2117–2132.  
DOI: <https://doi.org/10.1002/chem.200305249>
18. 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>
19. Fedorov A. V., Shamanaev I. V. Crystal structure representation for neural networks using topological approach // *Mol. Inform.* 2017. Vol. 36, No. 8. P. 1600162. DOI: <https://doi.org/10.1002/minf.201600162>
20. Goreschnik E. A., Mys'kiv M. G. Synthesis and structural features of copper(I) chloride and bromide complexes with the N,N,N,N-tetraallylpiperasinium cation (L2+) of compositions L2+[CuCl2]2- and L2+[CuBr3]2- // *Russ. J. Coord. Chem.* 2003. Vol. 29, No. 12. P. 871–876.  
DOI: <https://doi.org/10.1023/B:RUCC.0000008400.19909.1d>

**COPPER(I) HALIDE COMPLEXES WITH  
N,N'-DIALLYLTHIOMORPHOLINIUM CHLORIDE: SYNTHESIS  
AND CRYSTAL STRUCTURE**

**A. Luba<sup>1</sup>, O. Pavlyuk<sup>1\*</sup>, E. Goreschnik<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Ivan Franko National University of Lviv,  
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 means of alternating current electrochemical technique, basing on ethanolic solutions of CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O or CuBr<sub>2</sub> and N,N'-diallylthiomorpholinium chloride, the two isostructural  $\sigma$ -complexes of [C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>NS(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CuHal<sub>2</sub>] composition were obtained in a single crystal form and characterized by X-ray single crystal method: sp. gr. *P2<sub>1</sub>/c*, *Z* = 4, *Hal* = Cl (**I**) – *a* = 7.7763(4), *b* = 13.1892(5), *c* = 13.1761(6) Å,  $\beta$  = 103.470(5)°, *V* = 1314.2(1) Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{calc.}}$  = 1.611 g/cm<sup>3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha)$  = 2.20 mm<sup>-1</sup>,  $\theta_{\text{max.}}$  = 28.8°, 10141 measured, 2659 used reflections,  $R(F^2)$  = 0.032, *S* = 1.07; *Hal* = 1,04Br/0,96Cl (**II**) – *a* = 7.9771(3), *b* = 13.2391(5), *c* = 13.1422(5) Å,  $\beta$  = 103.942(4)°, *V* = 1347.1(1) Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{calc.}}$  = 1.80 g/cm<sup>3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha)$  = 5.02 mm<sup>-1</sup>,  $\theta_{\text{max.}}$  = 29.0°, 21269 measured, 2772 used reflections,  $R(F^2)$  = 0.027, *S* = 1.08.

In the crystal structure of the studied compounds, the trigonal-pyramidal coordination environment of Cu(I) includes sulfur atoms of the organic cation and three chloride anions (compound **I**) or chloride/bromide mixture (compound **II**). Atoms occupying position *Hal*(2) perform a bridging function and connect individual coordination polyhedrons into dimeric topological units  $\{L_2Cu_2Hal_4\}$ . These dimers through hydrogen bonding are linked into a three-dimensional framework. None of the available allylic groups of the N,N'-diallylthiomorpholinium cation are coordinated to the copper(I) ion. In our opinion, this feature of the discussed crystal structure of  $[(C_4H_8NS(C_3H_5)_2)CuHal_2]$  compounds is explained by the influence of competition between the sulfur atom and the C=C bond of the allyl group of the cation during complexation in solution and the redistribution of electron density in the crystal structure of solid compounds due to hydrogen contacts C–H...*Hal*.

*Keywords:* N,N'-diallylthiomorpholinium; copper(I);  $\sigma$ -complexes; crystal structure.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2021

Прийнята до друку 10.06.2022