

УДК 548.736:546.561

1-(2,6-ДИМЕТИЛФЕНІЛ)-5-АЛІЛТІО-1H-ТЕТРАЗОЛ ТА ЙОГО КУПРУМ(І) ТЕТРАФЛЮОРОБОРАТНИЙ π,σ -КОМПЛЕКС: СИНТЕЗ, СТРУКТУРАТА КВАНТОВО-ХІМІЧНІ РОЗРАХУНКИ

Ю. Сливка*, Н. Походило, М. Миськів

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

Синтезовано та рентгеноструктурно вивчено 1-(2,6-диметилфеніл)-5-алілтїо-1H-тетразол (*o-dmphast*) та його купрум(І) тетрафлюороборатний π,σ -комплекс складу $[\text{Cu}_2(\text{o-dmphast})_2(\text{BF}_4)_2]$ (**1**). Сполука *o-dmphast* кристалізується в центросиметричній просторовій групі $P\bar{1}$: $a = 7,405(3)$, $b = 7,786(3)$, $c = 11,625(4)$ Å, $\alpha = 101,90(3)^\circ$, $\beta = 100,88(3)^\circ$, $\gamma = 104,81(3)^\circ$, $V = 613,0(4)$ Å³, $Z = 2$. Комплекс **1** кристалізується в моноклінній сингонії з просторовою групою $P2_1/n$: $a = 9,271(3)$, $b = 14,171(4)$, $c = 11,956(4)$ Å, $\beta = 91,52(3)^\circ$, $V = 1570,2(9)$ Å³, $Z = 2$. Структуру **1** побудовано із центросиметричних димерів, які утворені π,σ -координацією до іонів Cu^+ двох хелатно-місткових органічних молекул *o-dmphast*. Іон купруму(І) та π -координована до нього алільна група у структурі розвпорядковані у двох позиціях. Проведено аналіз міжмолекулярних взаємодій у структурі *o-dmphast* методом поверхонь Гіршфельда та зроблено розрахунок відповідного енергетичного каркасу.

Ключові слова: купрум(І), π -комплекс, алільне похідне тетразолу, кристалічна структура, квантово-хімічні обчислення.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6301.106>

1. Вступ

π -Координаційні сполуки купруму(І) є привабливими об'єктами дослідження з огляду на їхні фотолюмінесцентні, каталітичні, нелінійно-оптичні властивості тощо, що сприяє інтенсивному пошуку та цілеспрямованому синтезу нових органічних лігандів [1–8]. Алільні похідні гетероциклічних сполук, зокрема триазолу, тетразолу і тіадіазолу, виявились вельми придатними синтонами у кристалічній інженерії π -комплексів купруму(І) з рідкісними неорганічними фрагментами та високими показниками генерації другої і третьої оптичних гармонік [7, 9–12], що відкриває можливості їх практичного використання як нових нелінійно-оптичних матеріалів. Зважаючи на те, що, згідно з літературними даними, π -комплекси купруму(І) з алільними похідними тетразолу представлені близько двадцятьма структурно дослідженими сполуками [13–16], з метою продовження вивчення комплексоутворення солей купруму(І) з алільними похідними тетразолу, у цій праці синтезовано і рентгеноструктурно вивчено 1-(2,6-диметилфеніл)-5-алілтїо-1H-тетразол (*o-dmphast*) та його купрум(І) тетрафлюороборатний π,σ -комплекс складу $[\text{Cu}_2(\text{o-dmphast})_2(\text{BF}_4)_2]$ (**1**), а також проведено розрахунок енергії міжмолекулярних взаємодій у кристалічній структурі *o-dmphast*.

2. Експериментальна частина

1-(2,6-Диметилфеніл)-5-алілтїо-1*H*-тетразол (*o-dmphast*) одержано чотиристадійним синтезом за відомими методиками [11] згідно зі схемою 1, виходячи із 2,6-диметиланіліну. 1-(2,6-Диметилфеніл)-5-алілтїо-1*H*-тетразол (C₁₂H₁₄N₄S, *o-dmphast*): ¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d₆), δ, м.ч.: 7,41 (т, *J* = 7,5 Гц, 1H, H_{Ph-4}), 7,27 (д, *J* = 7,5 Гц, 2H, H_{Ph-2,6}), 5,96 (тд, *J* = 16,8, 7,0 Гц, 1H, =CH), 5,38 (д, *J* = 16,8 Гц, 1H, CH₂=), 5,18 (д, *J* = 10,0 Гц, 1H, CH₂=), 4,00 (д, *J* = 7,0 Гц, 2H, CH₂), 1,94 (с, 6H, CH₃).

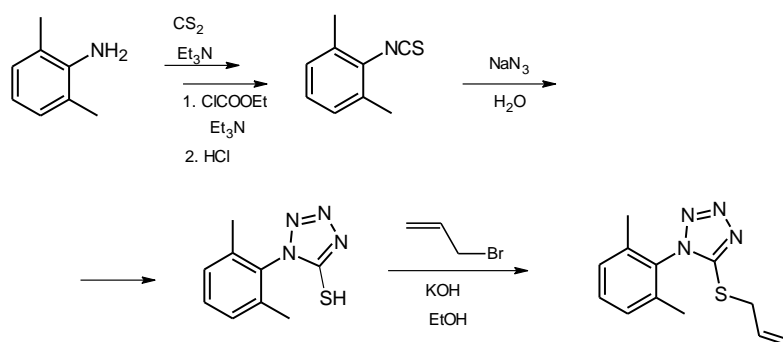


Схема 1. Схема синтезу 1-(2,6-диметилфеніл)-5-алілтїо-1*H*-тетразолу
Scheme 1. Synthesis of the 1-(2,6-dimethylphenyl)-5-allylthio-1*H*-tetrazole

Кристали сполуки **1** одержано методом змінно-струмного електрохімічного синтезу [17]. Для цього розчиняли 0,75 ммоль (0,185 г) 1-(2,6-диметилфеніл)-5-алілтїо-1*H*-тетразолу (*o-dmphast*) та 1,0 ммоль (0,345 г) Cu(BF₄)₂·6H₂O у 4,5 мл 95 % етанолу. Одержаний розчин піддавали змінно-струмному електрохімічному відновленню за напруги змінного струму 0,6 В (частота 50 Гц). Кристали π-комплексу **1** виростають на мідних електродах упродовж шести діб. Вихід ~ 35 %.

Масиви інтегральних інтенсивностей відбить для монокристалів *o-dmphast* та комплексу **1** отримано на монокристалічних дифрактометрах Kupa KM-4-CCD та Agilent Xcalibur (детектор Onyx CCD), відповідно. Дифракційні дані опрацьовано за допомогою програми CrysAlisPro [18]. Структури розв'язано й уточнено за допомогою програм ShelXT та ShelXL з використанням відповідного графічного інтерфейсу програми OLEX² [19–21]. 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”. Умови рентгенівського експерименту та кристалографічні характеристики комплексів **1** та **2** наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Деталі рентгеноструктурного аналізу
та кристалографічні характеристики сполук *o-dmphast* і **1**

Table 1

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

Параметр	Значення	
	<i>o-dmphast</i>	1
Номер CCDC*	2119359	2119360
Емпірична формула	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ S	C ₂₄ H ₂₈ B ₂ Cu ₂ F ₈ N ₈ S ₂
<i>M</i> , г/моль	246,33	793,36
<i>T</i> , К	150(2)	100(2)
Довжина хвилі, Å	0,71073	0,71073
Випромінювання	MoK _α	MoK _α
Сингонія	триклінна	Моноклінна
Просторова група	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
	<i>o-dmphast</i>	1
Параметри комірки:		
<i>a</i> , Å	7,405(3)	9,271(3)
<i>b</i> , Å	7,786(3)	14,171(4)
<i>c</i> , Å	11,625(4)	11,956(4)
α , град.	101,90(3)	90,0
β , град.	100,88(3)	91,52(3)
γ , град.	104,81(3)	90,0
<i>V</i> , Å ³	613,0(4)	1570,2(9)
<i>Z</i>	2	2
$\rho_{\text{теор.}}$, г/см ³	1,334	1,678
μ , мм ⁻¹	0,247	1,567
<i>F</i> (000)	260	800
Розмір кристала, мм	0,42×0,28×0,15	0,71×0,32×0,27
Усього відбить	5547	23805
Використаних в уточненні, відбить з $F > 4\sigma(F_0)$	3146	7944
Кількість уточнюваних параметрів	2276	6030
Goof	156	284
$R(F)$ ($F_0^2 > 2\sigma(F_0^2)$)	1,056	1,013
$R_w(F)$	0,0644	0,0373
Макс. і мін. залишкова ел. густина, е·Å ⁻³	0,1711	0,0978
	0,316 і -0,413	0,750 і -0,768

* Відповідні записи CCDC містять додаткові кристалографічні та інші дані, в тім числі координати та параметри теплових зміщень атомів, для структури, поданої у статті. Копію цих даних можна отримати, заповнивши аплікаційну форму на сторінці <https://summary.ccdc.cam.ac.uk/structure-summary-manual-request-form> сайту Кембриджського Банку Структурних Даних, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (Fax: int.code +(1223)336-0333; e-mail for inquiry: fileserv@ccdc.cam.ac.uk).

3. Результати досліджень та їх обговорення

Сполука *o-dmphast* кристалізується в центросиметричній просторовій групі $P\bar{1}$ із однією молекулою в асиметричній частині комірки (рис. 1, табл. 2). Молекула побудована із двох ароматичних кілець, які через *орто*-розташування металених груп у арильному заміснику скручені один відносно одного на кут $89,8(3)^\circ$.

Таблиця 2

Вибрані довжини зв'язків та валентні кути у структурі *o-dmphast*

Table 2

Selected bond length and angle values in the structure *o-dmphast*

Зв'язок	$d, \text{Å}$	Кут	$\omega, \text{град.}$
C1–C2	1,298(4)	C1–C2–C3	124,1(2)
N1–N2	1,350(3)	C5–S1–C3	99,3(1)
N2–N3	1,287(3)	N2–N1–C6	122,5(2)
N3–N4	1,356(3)	N3–N2–N1	105,7(2)
N1–C5	1,339(3)	N2–N3–N4	111,9(2)

Тіоалільна група в *o-dmphast* має синклінальну конформацію відносно зв'язку S1—C3 та антиклінальну конформацію відносно зв'язку C2—C3 (відповідні торсійні кути C5—S1—C3—C2 та S1—C3—C2—C1 становлять $76,5(2)^\circ$ та $-118,0(3)^\circ$). У структурі атом гідрогену однієї із металених груп (C13) та атом гідрогену метиленової групи алільного замісника утворюють слабкі водневі зв'язки C—H \cdots N із атомами нітрогену тетразольних ядер сусідніх молекул. Тетразольні ядра сусідніх молекул залучені у $\pi\cdots\pi$ -стекингову взаємодію на відстані 3,44 Å.

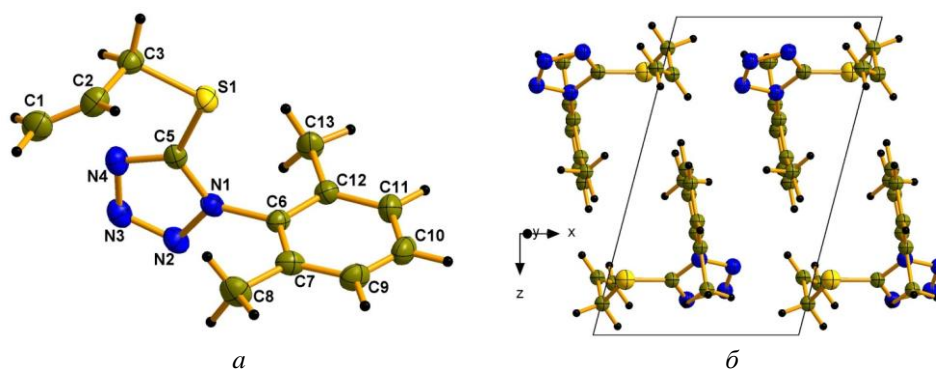


Рис. 1. (а) Незалежна частина кристалічної структури *o-dmphast*.

(б) Упаковка структури сполуки *o-dmphast* вздовж осі *b*

Fig. 1. (a) The independent part in the crystal structure of *o-dmphast*.

(b) A view along the *b* axis of the crystal packing of compound *o-dmphast*

π -Комплекс **1** кристалізується в моноклінній сингонії з просторовою групою $P2_1/n$. Структура побудована із центросиметричних димерів (рис. 2), які утворені координацією до іонів Cu^+ двох хелатно-місткових органічних молекул *o-dmphast*.

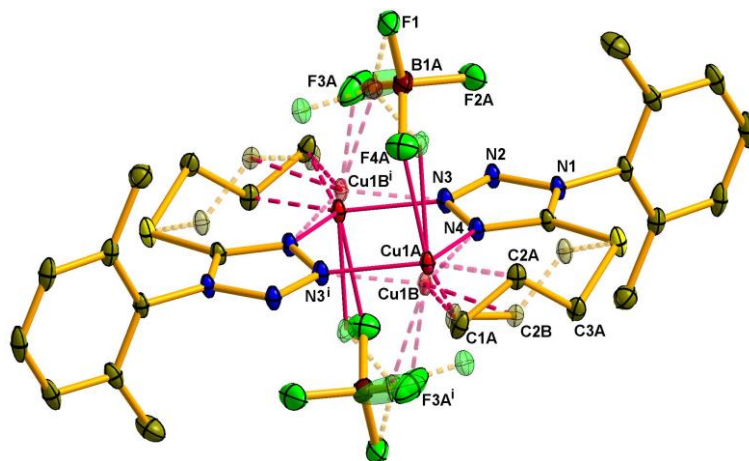


Рис. 2. Димерний фрагмент у структурі $[\text{Cu}_2(o\text{-dmphast})_2(\text{BF}_4)_2]$ (**1**). Одну із розвпорядкованих позицій алільної групи з КЗП $< 0,5$ у димері показано штриховими напівпрозорими лініями. Атоми гідрогену не показано

Fig. 2. Dimeric fragment in the structure $[\text{Cu}_2(o\text{-dmphast})_2(\text{BF}_4)_2]$ (**1**). One of the two disordered positions of the disordered allyl group which S.O.F. < 0.5 is shown in semitransparent mode.

Hydrogen atoms are omitted

Димерна частинка містить шестичленний цикл $\{\text{Cu}_2\text{N}_4\}$, утворений двома парами тетразольних фрагментів $[-\text{N}-\text{N}-]$ та двома катіонами $\text{Cu}(\text{I})$. Катіон купруму(I) та π -координована до нього алільна група (атоми C1, C2 і C3) у структурі розвпорядковані у двох позиціях із співвідношенням КЗП 0,522(4):0,478(4). В комплексі **1** іон $\text{Cu}(\text{I})$ має тригонально-пірамідалне ($\tau_4 = 0,78$, $\Delta = 0,17 \text{ \AA}$; τ_4 – геометричний індекс для поліедра ц.а. із КЧ = 4 [22]; Δ – вихід атома купруму(I) із основи тригональної піраміди) координаційне оточення (2N, (C=C) + F), в яке, крім згаданих донорних центрів *o-dmphast*, входить також атом флюору досить “жорсткого” аніона BF_4^- . Тетрафлюороборат-аніон також розвпорядкований у двох позиціях, проте із дещо іншим співвідношенням КЗП 0,737(3):0,263(3), що пов’язано із майже рівноцінною участю обох частин аніону у координації ц.а. (табл. 3). Розвпорядковані частини аніона також по-різному утворюють водневі зв’язки $\text{C}-\text{H}\cdots\text{F}$, обираючи при цьому або атом Н напрямленої в його бік метильної групи ліганду (на відстані $\text{H}\cdots\text{F}$ 2,58 \AA), або атом Н алільної групи сусіднього димеру (на відстані $\text{H}\cdots\text{F}$ 1,83 \AA). Фенільне ядро π,σ -координованого ліганду Tetraz8 повернуто відносно тетразольного кільця на кут 89,8(5)°. Проекцію структури **1** на площину xz представлена на рис. 3.

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

Таблиця 3

Table 3

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

Зв'язок	$d, \text{Å}$	Кут	$\omega, \text{град.}$
Cu1A–N4	1,983(1)	N4–Cu1A– <i>m</i> 1	116,8(2)
Cu1A–N3 ^{<i>i</i>a}	2,012(1)	N3 ^{<i>i</i>} –Cu1A– <i>m</i> 1	132,8(2)
Cu1A–F4A	2,306(2)	F4A–Cu1A– <i>m</i> 1	101,3(3)
Cu1A–F4B	2,269(2)	F4A–Cu1A–N4	95,7(2)
Cu1A–C1A	2,046(4)	N4–Cu1A–N3 ^{<i>i</i>}	108,03(6)
Cu1A–C2A	2,041(3)	C1A–Cu1A–C2A	41,0(2)
Cu1A– <i>m</i> 1	1,914(4)	C1A–C2A–C3A	117,1(5)
C1A–C2A	1,431(6)	N4–Cu1B– <i>m</i> 2	115,8(2)
Cu1B–N4	1,988(1)	N3 ^{<i>i</i>} –Cu1A– <i>m</i> 2	131,5(2)
Cu1B–N3 ^{<i>i</i>a}	1,939(1)	F3A ^{<i>i</i>} –Cu1B– <i>m</i> 2	113,6(3)
Cu1B–F3A ^{<i>i</i>}	2,710(2)	C1A–Cu1B–C2A	40,6(2)
Cu1B– <i>m</i> 2	1,926(4)	C1A–C2A–C3A	118,6(5)

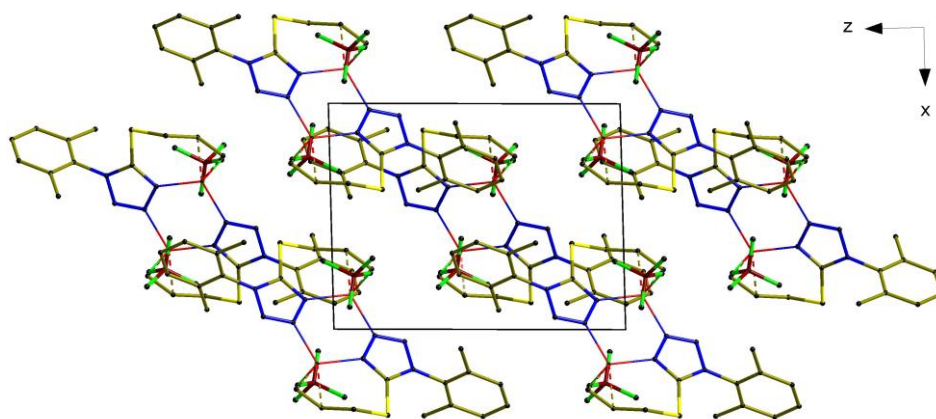


Рис. 3. Упаковка структури комплексу **1** уздовж напрямку [010]
 Fig. 3. A view along the [010] direction of the crystal packing of the **1**

Для аналізу міжмолекулярних взаємодій у структурі *o-dmphant* побудовано поверхню Гіршфельда для молекули та відповідні 2D-графіки “відбитків пальців” [23]. Найбільш помітні взаємодії, згадані вище водневі зв'язки C–H···N, а також взаємодії C–H···π між молекулами можна побачити на поверхні як червоні ділянки (рис. 4). Вклад C–H···π контактів (що охоплюють взаємодії з ароматичними системами як тетразольного так і фенільного ядер) у поверхню становить приблизно 15 %. Вклад H···N контактів у поверхню становить 53,1 %.

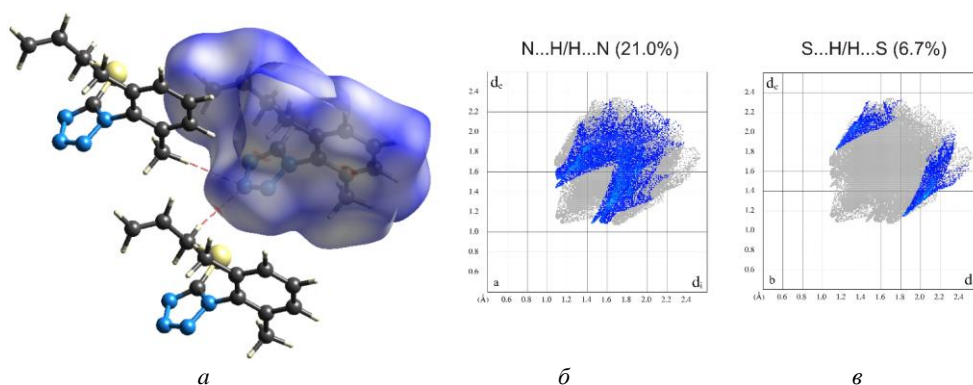


Рис. 4. Поверхня Гіршфельда для молекули *o-dmphast*, забарвлена за $d_{\text{норм}}$ (а); відповідні графіки “відбитків пальців” з виділеними контактами N...H/H...N (б) та контактами S...H/H...S (в).

Fig. 4. Hirshfeld surface for *o-dmphast* mapped with d_{norm} (a); Fingerprint plots resolved into N...H/H...N (b) and S...H/H...S (c) contacts

Для *o-dmphast* проведено також розрахунок DFT енергій міжмолекулярних взаємодій. Розрахунок проводили для кластера фрагментів (молекул), які були згенеровані (на відстані 3,8 Å) навколо одиничного фрагмента. Цей метод забезпечує кількісну картину 3D-топології міжмолекулярних взаємодій у кристалі. Значення розрахованих енергій міжмолекулярних взаємодій наведено у таблиці 4. Циліндри на енергетичному каркасі репрезентують відносну силу взаємодій у різних кристалографічних напрямках (рис. 5). Енергія міжмолекулярних взаємодій між молекулами, які задіяні у $\pi \cdots \pi$ -стекингові взаємодії, становить -36,1 кДж/моль із переважаючим вкладом дисперсійних взаємодій. Подібний переважаючий вклад дисперсійних взаємодій є у випадку молекул, що задіяні у взаємодії C-H... π із фенільним кільцем, для яких загальна енергія взаємодій становить -34,4 кДж/моль. Сумарна енергія всіх міжмолекулярних взаємодій у структурі *o-dmphast* становить -186,3 кДж/моль.

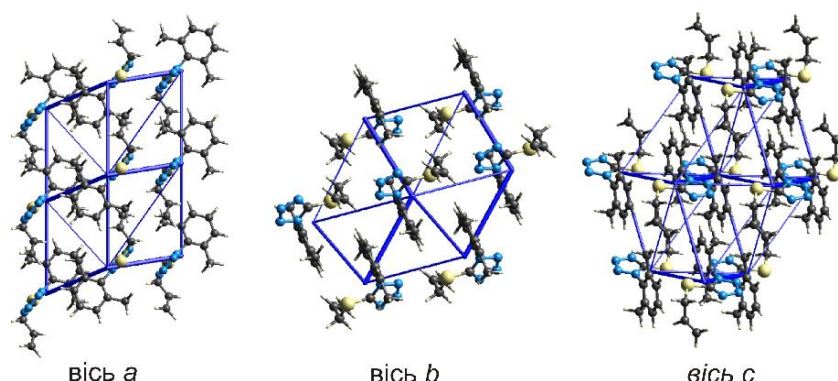


Рис. 5. Енергетичний каркас, який демонструє загальну енергію взаємодій між молекулами *o-dmphast* в різних кристалографічних напрямках
Fig. 5. Energy framework which represents the total energy of interactions between molecules *o-dmphast* at different crystallographic directions

Енергії міжмолекулярних взаємодій (кДж/моль) для кластеру молекул у структурі *o-dmphast*

Таблиця 4

Intermolecular interaction energies (kJ/mol) for a cluster of molecules in a structure of *o-dmphast*

Table 4

N^a	R^b	Метод розрахунку	E_{ele}	E_{pol}	E_{dis}	E_{rep}	E_{tot}
2	9,27	B3LYP/6-31G(d,p)	-2,0	-0,8	-15,2	10,2	-9,7
2	7,41	B3LYP/6-31G(d,p)	-10,1	-3,6	-10,5	10,4	-16,1
1	8,67	B3LYP/6-31G(d,p)	-2,4	-0,2	-9,4	6,4	-6,8
1	6,02	B3LYP/6-31G(d,p)	-11,1	-6,9	-39,4	24,5	-36,1
2	7,79	B3LYP/6-31G(d,p)	-7,5	-2,7	-29,4	20,3	-23,0
1	11,24	B3LYP/6-31G(d,p)	-1,0	-0,2	-5,4	0,7	-5,5
1	7,92	B3LYP/6-31G(d,p)	-3,9	-0,5	-11,8	7,6	-10,1
1	10,75	B3LYP/6-31G(d,p)	-3,5	-0,3	-14,1	8,6	-10,9
1	7,09	B3LYP/6-31G(d,p)	-16,3	-2,9	-37,5	28,5	-34,4
1	6,64	B3LYP/6-31G(d,p)	-6,5	-1,0	-34,9	23,5	-23,5
1	7,73	B3LYP/6-31G(d,p)	-1,8	-0,7	-19,0	14,2	-10,2

^a Кількість молекул, які утворюють однотипні контакти (зв'язки) із вибраною молекулою;

^b R – відстань між центроїдами молекул Å;

^c Загальна енергія, обчислена перемноженням відповідних енергій на коефіцієнти: $k_{ele} = 1,057$; $k_{pol} = 0,740$; $k_{dis} = 0,871$; $k_{rep} = 0,618$.

4. Висновки

Використовуючи змінно-струмний електрохімічний метод синтезу, одержано кристали нового π -комплексу $[\text{Cu}_2(o\text{-dmphast})_2(\text{BF}_4)_2]$ (**1**) на основі 1-(2,6-диметилфеніл)-5-алілтіо-1*H*-тетразолу (*o-dmphast*). Як і в структурах більшості раніше досліджених π -комплексів купруму з алільними похідними тетразолу, у структурі **1** гетероциклічний ліганд виконує хелатно-місткову функцію, формуючи органометалічні острівні димери $\{\text{Cu}_2(\text{L})_2\}^{2+}$. Іон $\text{Cu}(\text{I})$ формує тригонально-пірамідальне координаційне оточення (2N, (C=C) + F), в яке, крім згаданих донорних центрів *o-dmphast*, входить також атом флюору досить “жорсткого” аніона BF_4^- . Розвпорядкування атомів флюору аніона та структурних фрагментів органометалічного димеру, найімовірніше, пов'язане із реалізацією місткової функції тетрафлюороборат-аніона. Аналіз поверхні Гіршфельда для *o-dmphast* та розрахунок енергетичного каркасу допомогли визначити особливості міжмолекулярних взаємодій у структурі тетразольної молекули, зокрема виявити взаємодії C–H \cdots π (що охоплюють взаємодії з ароматичними системами як тетразольного, так і фенільного ядер) та оцінити енергетичний вклад усіх слабких взаємодій у стабілізації структури.

5. Подяка

Ю. Сливка та Н. Походило висловлюють подяку Міністерству освіти і науки України за фінансову підтримку проєкту молодих учених (№ 0120U101622).

1. Wang X.-S., Zhao H., Li Y.-H., Xiong R.-G., You X.-Z. Olefin-copper(I) complexes and their properties // *Top. Catal.* 2005. Vol. 35. P. 43–61.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s11244-005-3812-6>
2. Ye Q., Wang X.-S., Zhao H., Xiong R.-G. Highly stable olefin–Cu(I) coordination oligomers and polymers // *Chem. Soc. Rev.* 2005. Vol. 34, No. 3. P. 208–225.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/B407253G>
3. Stanley L. M., Sibi M. P. Enantioselective copper-catalyzed 1,3-dipolar cycloadditions // *Chem Rev.* 2008. Vol. 108, No. 8. P. 2887–2902.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/cr078371m>
4. Santini C., Pellei M., Gandin V., Porchia M., Tisato F., Marzano C. Advances in copper complexes as anticancer agents // *Chem. Rev.* 2014. Vol. 114, No. 1. P. 815–862. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/cr400135x>
5. Ye Q., Liu M.-L., Chen Z.-Q., Sun S.-W., Xiong R.-G. Solvothermal syntheses and physical properties of noncentrosymmetric olefin–copper(I) coordination compounds // *Organometallics.* 2012. Vol. 31, No. 22. P. 7862–7869.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/om300343j>
6. Wang G.-X., Xing Z., Chen L.-Z., Han G.-F. A ferroelectric olefin–copper(I) organometallic polymer with flexible organic ligand (R)-MbVBP // *J. Mol. Struct.* 2015. Vol. 1091. P. 16–19. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.02.043>
7. Fedorchuk A. A., Slyvka Yu. I., Goreshnik E. A., Kityk I. V., Czaja P., Mys'kiv M. G. Crystal structure and NLO properties of the novel tetranuclear copper(I) chloride π -complex with 3-allyl-2-(allylimino)-1,3-thiazolidin-4-one // *J. Mol. Struct.* 2018. Vol. 1171. P. 644–649. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.06.017>
8. Li Y.-H., Wang X.-S., Zhao H., Yuan R.-X., Zhang J., Xiong R.-G., You X.-Z., Ju H.-X., Xue Z.-L. Three olefin copper(I) dimeric complexes with 2-, 3- and 4-pyridylacrylic acid and their electrochemical properties // *Inorg. Chem.* 2004. Vol. 43, No. 2. P. 712–715. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ic0343859>
9. Ardan B., Kinzhybalov V., Slyvka Yu., Shyuka O., Luk'yanov M., Lis T., Mys'kiv M. Ligand-forced dimerization of copper(I)-olefin complexes bearing a 1,3,4-thiadiazole core // *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* 2017. Vol. 73, No. 1. P. 36–46. DOI: <http://dx.doi.org/10.1107/S2053229616018751>
10. Slyvka Yu. I., Fedorchuk A. A., Pokhodylo N. T., Lis T., Kityk I. V., G. Mys'kiv M. A novel copper(I) sulfamate π -complex based on the 5-(allylthio)-1-(3,5-dimethylphenyl)-1H-tetrazole ligand: Alternating-current electrochemical crystallization, DFT calculations, structural and NLO properties studies // *Polyhedron.* 2018. Vol. 147. P. 86–93. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2018.03.015>
11. Slyvka Yu., Goreshnik E., Veryasov G., Morozov D., Fedorchuk A. A. Pokhodylo N., Kityk I., Mys'kiv M. The novel copper(I) π,σ -complexes with 1-(aryl)-5-(allylthio)-1H-tetrazoles: Synthesis, structure characterization, DFT-calculation and third-order nonlinear optics // *J. Coord. Chem.* 2019. Vol. 72, No. 5–7. P. 1049–1063. DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/00958972.2019.1580699>

12. *Hordiichuk O. R., Slyvka Yu. I., Kinzhybalov V. V., Goreshnik E. A., Bednarchuk T. J., Bednarchuk O., Jedryka J., Kityk I., Mys'kiv M. G.* Construction of heterometallic and mixed-valence copper(I/II) chloride π -complexes with 1,2,4-triazole allyl-derivative // *Inorganica Chim. Acta*. 2019. Vol. 495. P. 119012–9.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.119012>
13. *Slyvka Y., Goreshnik E., Pavlyuk O., Mys'kiv M.* Copper(I) π -complexes with allyl derivatives of heterocyclic compounds: structural survey of their crystal engineering // *Cent. Eur. J. Chem.* 2013. Vol. 11. P. 1875–1901.
DOI: <http://dx.doi.org/10.2478/s11532-013-0323-3>
14. *Slyvka Yu. I., Pokhodylo N. T., Mys'kiv M. G.* Copper(I) π -complexes with allyl substituted 1-aryl-1*H*-tetrazole-5-thiols: synthesis and their structural features // *Vopr. Khim. Khim. Tekh.* 2019. No. 2. P. 30–38.
DOI: <http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2019-123-2-30-38>
15. *Kowalska D. A., Kinzhybalov V., Slyvka Yu. I., Wolczyr M.* Crystal structure and enantiomeric layer disorder of a copper(I) nitrate π -coordination compound // *Acta Crystallogr. Sect. B*. 2021. Vol. 77, No. 2. P. 241–248.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1107/S2052520621001244>
16. *Сливка Ю., Походило Н., Миськів М.* Синтез та кристалічна структура π -комплексу купрум(I) нітрату з 1-(4-метилфеніл)-5-алілітіо-1*H*-тетразолом // *Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім.* 2021. Вип. 62. С. 109–115.
DOI: <http://dx.doi.org/10.30970/vch.6201.109>
17. *Slyvka Yu. I., Pavlyuk O. V., Luk'yanov M. Yu., Mys'kiv M. G.* Ukraine Patent UA 118819, Bull. No. 16, August 28, 2017.
18. Agilent. (2011). CrysAlis PRO. Agilent Technologies. Yarnton, England.
19. *Sheldrick G. M.* SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination // *Acta Cryst.* 2015. Vol. A71. P. 3–8.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1107/S2053273314026370>
20. *Sheldrick G. M.* Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Cryst.* 2015. Vol. C71. P. 3–8. DOI: <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
21. *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: <http://dx.doi.org/10.1107/S0021889808042726>
22. *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. No. 9. P. 955–964.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/B617136B>
23. CrystalExplorer17. University of Western Australia. <http://hirshfeldsurface.net>
24. *Turner M. J., Thomas S. P., Shi M. W., Jayatilaka D., Spackman M. A.* Energy frameworks: insights into interaction anisotropy and the mechanical properties of molecular crystals // *Chem. Commun.* 2015. Vol. 51, No. 18. P. 3735–3738.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/C4CC09074H>

**1-(2,6-DIMETHYLPHENYL)-5-ALLYLSULFANYL-1H-TETRAZOLE AND ITS
COPPER(I) TETRAFLUOROBORATE π,σ -COMPLEX: SYNTHESIS,
STRUCTURE AND QUANTUM-CHEMICAL CALCULATIONS****Yu. Slyvka*, N. Pokhodylo, M. Mys'kiv***Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: yurii.slyvka@lnu.edu.ua*

1-(2,6-Dimethylphenyl)-5-allylsulfanyl-1H-tetrazole (*o-dmphast*) and its copper(I) tetrafluoroborate π,σ -complex $[\text{Cu}_2(\textit{o-dmphast})_2(\text{BF}_4)_2]$ (**1**) were synthesized and X-ray structurally studied. *o-Dmphast* was prepared in several stages by known protocol, starting from 2,6-dimethyl aniline. The single crystals of **1** were obtained by means of the alternating-current electrochemical technique. The collected diffraction data were processed using CrysAlis RED program. The structures were solved by ShelXT program and refined by least squares method on F^2 by ShelXL program with the following graphical user interface of OLEX². Compound **1** crystallizes in the centrosymmetric space group $P\bar{1}$: $a = 7.405(3)$, $b = 7.786(3)$, $c = 11.625(4)$ Å, $\alpha = 101.90(3)^\circ$, $\beta = 100.88(3)^\circ$, $\gamma = 104.81(3)^\circ$, $V = 613.0(4)$ Å³, $Z = 2$. π -Complex crystallizes in the centrosymmetric space group $P2_1/n$: $a = 9.271(3)$, $b = 14.171(4)$, $c = 11.956(4)$ Å, $\beta = 91.52(3)^\circ$, $V = 1570.2(9)$ Å³, $Z = 2$. Allylsulfanyl group of *o-dmphast* has synclinal conformation relative to the S1—C3 bond and antisynclinal conformation relative to the C2—C3 bond (the corresponding torsion angles C5—S1—C3—C2 and S1—C3—C2—C1 are $76.5(2)^\circ$ and $-118.0(3)^\circ$). In the structure of *o-dmphast*, the hydrogen atom of the one methyl group (C13) and the hydrogen atom of the methylene group of the allyl substituent form weak C—H \cdots N hydrogen bonds with the nitrogen atoms of the tetrazole ring of neighboring molecules. Tetrazole rings of the nearest molecules are involved in the $\pi\cdots\pi$ -stacking interaction at a distance of 3.44 Å. Structure of **1** is built of centrosymmetric dimers which are formed by coordination to two Cu⁺ ions of two chelate-bridging molecules *o-dmphast*. The dimeric moieties contain a six-membered {Cu₂N₄} ring comprised of two pairs of [*N—N—*] tetrazole fragments. π -Coordinated Cu(I) cation adopts a close to a trigonal pyramidal coordination environment (2N, (C=C) + F). The corresponding four-coordinate geometry indexes τ_4 is 0.78. Copper(I) ion and allylic group (C1, C2 and C3 atoms) in **1** are disordered over two sites with an occupancy ratio of 0.522(4):0.478(4). Fluorine atoms of the anion are also disordered over two sites with an occupancy ratio of 0.737(3):0.263(3). To further analyse the intermolecular interactions in the structures of *o-dmphast*, Hirshfeld surface analysis and energy framework computational analysis have been performed.

Keywords: copper(I), π -complex, allyl derivative of tetrazole, crystal structure, quantum-chemical calculations.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2021

Прийнята до друку 10.06.2022