

УДК 548.736:661

АРГЕНТУМ(I) ТРИФЛЮОРОМЕТАНСУЛЬФОНАТНИЙ π,σ -КОМПЛЕКС З 1-АЛІЛ-1,2,3-ТРИАЗОЛОМ: СИНТЕЗ ТА КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА

Ю. Сливка*, О. Павлюк, А. Батюк

*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 аргентум(I) трифлюорометансульфонатний π,σ -комплекс складу $[\text{Ag}(\text{atr})(\text{CF}_3\text{SO}_3)]$ (**1**) (*atr* – 1-аліл-1,2,3-триазол). Комплекс **1** кристалізується в моноклінній сингонії з просторовою групою $P2_1/c$: $a = 5,6781(2)$, $b = 14,6138(2)$, $c = 12,8270(2)$ Å, $\beta = 97,513(2)^\circ$, $V = 1055,23(3)$ Å³, $Z = 4$. В структурі **1** молекула 1-алілтриазолу повністю реалізує свої координаційні можливості, зв'язуючись із атомами Ag(I) двома гетероатомами N та зв'язком C=C алільної групи. Через π,σ -містковий характер *atr* реалізуються нескінченні стрічки вздовж кристалографічного напрямку [100].

Ключові слова: аргентум(I), трифлат аніон, π -комплекс, алільне похідне триазолу, кристалічна структура.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6501.096>

1. Вступ

1,2,3-Триазоли – відомий клас гетероциклічних сполук з надзвичайно стабільною структурою п'ятичленного цикла та цікавим різноманіттям утворених на його основі координаційних сполук *d*-металів [1, 2]. Серед одержаних координаційних сполук такого типу дуже привабливими є π -комплекси купруму(I) з огляду на їхні нелінійно-оптичні, фотолюмінесцентні та каталітичні властивості, а також з точки зору можливості реалізації у їх структурі унікальних неорганічних фрагментів [3–9]. Цікаво відмітити, що серед понад двадцяти структурно досліджених металоолефінових π -комплексів на основі алільних похідних перемішування магнітною мішалкою еквімольної суміші реагентів 1,2,3-триазолів в Кембриджському банку структурних даних [10] відома лише одна π -координаційна сполука з алілтриазольним лігандом, а саме 1-алілоксибензотриазолом. З метою поглиблення вивчення координаційної поведінки алілтриазолів щодо Ag(I) у цій статті висвітлено синтез і рентгеноструктурне вивчення аргентум(I) трифлюорометансульфонатного π,σ -комплексу з 1-аліл-1,2,3-триазолом (*atr*) складу $[\text{Ag}(\text{atr})(\text{CF}_3\text{SO}_3)]$.

2. Експериментальна частина

N-Аліл-1,2,3-триазол (*atr*, C₅H₇N₃) синтезовано із комерційно доступних 1,2,3-триазолу (C₂H₃N₃) та алілу хлористого (C₃H₅Cl) шляхом кип'ятіння та перемішування магнітною мішалкою еквімольної суміші реагентів у присутності NaHCO₃ в 96 % етиловому спирті. Утворений осад натрій хлориду відфільтрували, а фільтрат упарили. Вихід продукту – 96 %.

Кристали сполуки **1** одержано шляхом змішування розчину 2,0 ммоль *atr* в 1,5 мл безводного етилового спирту із розчином 1,6 ммоль Ag(CF₃SO₃) в 1,6 мл етанолу. Реакційну суміш залишили повільно упарюватись за кімнатної температури, π-комплекс **1** кристалізувався упродовж доби. Безбарвні кристали призматичного габітусу відфільтрували та висушили за кімнатної температури. Кристали комплексу стійкі у вологому повітрі. Вихід – 33 %.

Масиви інтегральних інтенсивностей відбить для монокристалів комплексу **1** отримано на монокристалічному дифрактометрі Kuma KM-4-CCD. Дифракційні дані опрацьовано за допомогою програми CrysAlisPro [11]. Структуру розв'язано й уточнено за допомогою програм ShelXT та ShelXL з використанням відповідного графічного інтерфейсу програми OLEX² [12–14]. 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 комплексу **1** наведено в табл. 1.

Таблиця 1

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

Table 1

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

Параметр	Значення
Номер CCDC*	2305155
Емпірична формула, <i>M</i> , г/моль	C ₆ H ₇ AgF ₃ N ₃ O ₃ S, 366,08
<i>T</i> , К	100(2)
Довжина хвилі, Å, випромінювання	0,71073, MoK _α
Сингонія	моноклінна
Просторова група	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Параметри комірки,	
<i>a</i> , Å	5,6781(2)
<i>b</i> , Å	14,6138(2)
<i>c</i> , Å	12,8270(2)
β , град.	97,513(2)
<i>V</i> , Å ³	1 055,23(3)
<i>Z</i>	4
$\rho_{\text{теор.}}$, г/см ³	2,304
μ , мм ⁻¹	2,152
<i>F</i> (000)	712
Розмір кристала, мм	0,11×0,14×0,85
Усього відбить	13 808
Використаних в уточненні,	4 575
відбить з $F > 4\sigma(F_0)$	4 285
Кількість уточнюваних параметрів	154
Goof	1,071
$R_1 (F_0^2 > 2\sigma(F_0^2))$	0,0386
$wR_2 (F_0^2 > 2\sigma(F_0^2))$	0,0404
R_1 (всі дані)	0,1127
wR_2 (всі дані)	0,1145
Макс. і мін. залишкова ел. густина, е·Å ⁻³	1,892 і –1,831

* 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)336-033; e-mail for inquiry: fileserv@ccdc.cam.ac.uk).

3. Результати досліджень та їх обговорення

Координаційна сполука $[\text{Ag}(\text{atr})(\text{CF}_3\text{SO}_3)]$ (**1**) кристалізується в центросиметричній просторовій групі $P2_1/c$ із однією молекулою 1-алілтриазолу (*atr*) в асиметричній частині комірки (рис. 1, табл. 2). Молекула *atr* виконує роль виключно місткового π, σ, σ -ліганду, координуючись до трьох атомів аргентуму(I) усіма донорними центрами, а саме зв'язком C=C алільної групи та атомами N2 і N3 триазольного ядра. Як наслідок, атом Ag(I) має тригонально-пірамідалне координаційне оточення, базальну площину якого посідають згадані донорні центри трьох сусідніх молекул *atr*. Апікальну вершину поліедру займає атом O аніона CF_3SO_3^- . Геометричний індекс τ_4 [15] для поліедра ц.а. становить 0,79. Внаслідок π -координації подвійний зв'язок C7=C8 (1,352(3) Å) є незначно видовженим порівняно із таким самим некоординованим зв'язком (1,31–1,33 Å) у кристалічних структурах алільних похідних гетероциклів [16–18].

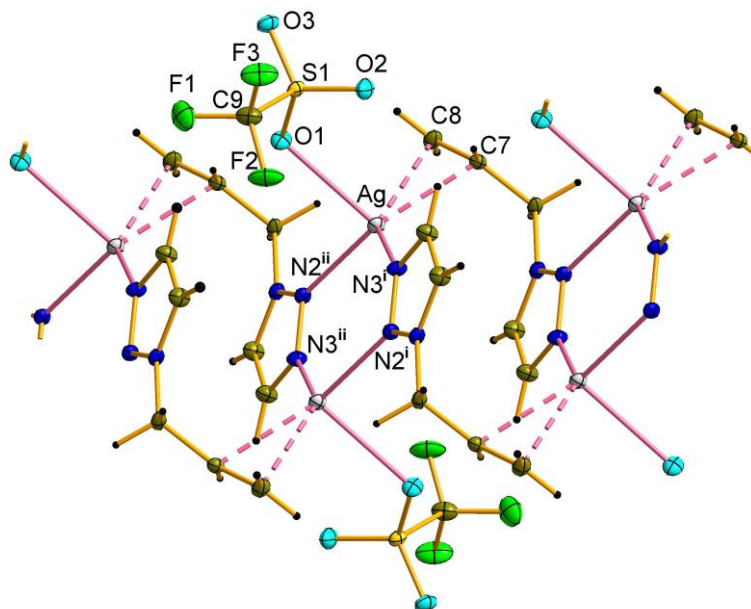


Рис. 1. Фрагмент нескінченного ланцюга в кристалічній структурі **1**.

Коди симетрії: (i) $2-x, 1-y, 1-z$; (ii) $-1+x, y, z$

Fig. 1. The fragment of the infinite chain in the crystal structure of **1**.

Symmetry codes: (i) $2-x, 1-y, 1-z$; (ii) $-1+x, y, z$

Координуючи по два атоми нітрогену двох сусідніх триазольних ядер, центральні атоми формують шестичленні цикли $\{\text{Ag}_2\text{N}_4\}$. Такого типу цикли $\{\text{Me}_2\text{N}_4\}$ є характерними для багатьох комплексів Cu(I) і Ag(I) з алільними похідними азолів, що робить димерні одиниці $[\text{Me}_2(\text{L})_2]^{2+}$ основними конструкційними блоками в кристалічній інженерії цих π -комплексів [8, 9, 19]. У кристалічній структурі **1** через місткову функцію алільної групи димерні субодиниці поєднуються у нескінченні стрічки, що простягаються вздовж кристалографічного напрямку [100] (рис. 1, 2).

Таблиця 2

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

Table 2

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

Зв'язок	<i>d</i> , Å	Кут	ω , град.
Ag–O1	2,573(2)	N3 ^l –Ag– <i>m</i>	115,58(7)
Ag–N3 ⁱ *	2,273(2)	N2 ⁱⁱ –Ag– <i>m</i>	133,20(7)
Ag–N2 ⁱⁱ ^a	2,280(2)	O1–Ag– <i>m</i>	97,31(7)
C7–C8	1,352(3)	C6–C7–C8	120,8(2)
Ag–C8	2,395(2)	C7–Ag–C8	32,62(7)
Ag– <i>m</i> ^b	2,309(2)	O1–Ag–N2 ⁱⁱ	89,69(7)

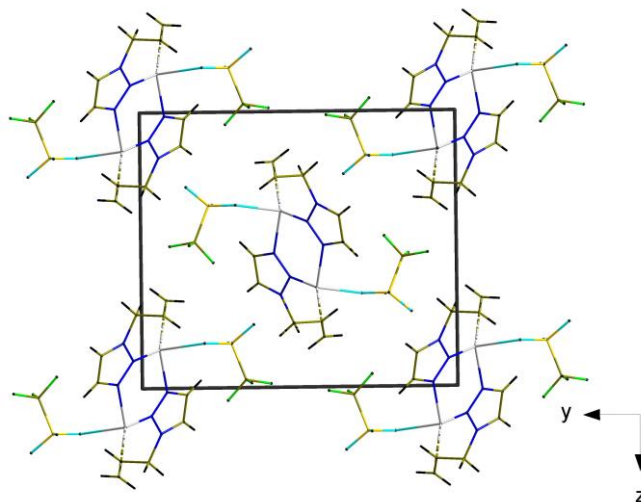


Рис. 2. Упаковка структури комплексу **1** вздовж напрямку [100]
 Fig. 2. A view along the [100] direction of the crystal packing of the **1**

4. Висновки

Безпосередньою взаємодією N-аліл-1,2,3-триазолу (*atr*) та Ag(CF₃SO₃) в етанольному розчині одержано кристалічний π, σ -комплекс складу [Ag(*atr*)(CF₃SO₃)] (**1**). Через координацію двох пар [–N–N–] двох молекул *atr* до двох атомів Ag(I) формуються характерні для алілазолів шестичленні цикли {Ag₂N₄}. Незважаючи на те, що в більшості структурно-вивчених π -комплексів купруму(I) і аргентуму(I) з алілазолами реалізуються ізольовані фрагменти [Me₂(L)₂(X)₂] (X – аніон) чи [Me₂(L)₂(H₂O)₂]²⁺, місткова функція алільної групи в **1** зумовлює об'єднання димерних субодиниць у нескінченні стрічки, що простягаються вздовж кристалографічного напрямку [100].

5. Подяка

Автори висловлюють подяку організації Simons Foundation за фінансову підтримку (“Grant for chemists of Lviv University”, Award Number: 1037973).

1. *Elliott P. I. P.* Organometallic complexes with 1,2,3-triazole-derived ligands, In *Organometallic Chemistry*. Royal Society of Chemistry: 2014. Vol. 39. P. 1–25. DOI: [10.1039/9781849737692-00001](https://doi.org/10.1039/9781849737692-00001)
2. *Badèche S., Daran J.-C., Ruiz J., Astruc D.* Synthesis and coordination chemistry of ferrocenyl-1,2,3-triazolyl ligands // *Inorg. Chem.* 2008. Vol. 47. P. 4903–4908. DOI: <https://doi.org/10.1021/ic8002405>
3. *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: <https://doi.org/10.1039/B407253G>
4. *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: [10.1007/s11244-005-3812-6](https://doi.org/10.1007/s11244-005-3812-6)
5. *Stanley L. M., Sibi M. P.* Enantioselective copper-catalyzed 1,3-dipolar cycloadditions // *Chem Rev.* 2008. Vol. 108, No. 8. P. 2887–2902. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr078371m>
6. *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: <https://doi.org/10.1021/om300343j>
7. *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: <https://doi.org/10.2478/s11532-013-0323-3>
8. *Ardan B., Kinzhybalo V., Slyvka Yu., Shyyka O.* et al. 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: <https://doi.org/10.1107/S2053229616018751>
9. *Slyvka Yu., Fedorchuk A. A., Goreshnik E., Lakshminarayana G.* et al. Synthesis, structural and NLO properties of the novel copper(I) *p*-toluenesulfonate π -complex with 1-allyloxybenzotriazole // *Chem. Phys. Lett.* 2018. Vol. 694. P. 112–119. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2018.01.041>
10. *Groom C. R., Bruno I. J., Lightfoot M. P., Ward S. C.* The Cambridge Structural Database // *Acta Cryst. Sec. B*. 2016. Vol. B72. P. 171–179. DOI: <https://doi.org/10.1107/S2052520616003954>
11. Agilent (2011). CrysAlis PRO. Agilent Technologies, Yarnton, England.
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. No. 9. P. 955–964. DOI: <https://doi.org/10.1039/B617136B>

16. *Slyvka Yu., Goreshnik E., Pokhodylo N., Mys'kiv M.* Crystal structure, Hirshfeld surface analysis and computational studies of 5-[(prop-2-en-1-yl)sulfanyl]-1-[2-(trifluoromethyl)phenyl]-1H-tetrazole // *Acta Crystallogr. Sect. E Crystallogr. Commun.* 2019. Vol. 75, No. 9. P. 1331–1335. DOI: <https://doi.org.10.1107/S2056989019011459>
17. *Slyvka Yu. I., Goreshnik E. A., Fedko A. M., Mys'kiv M. G.* 3-Phenyl-4-(prop-2-en-1-yl)-5-[(prop-2-en-1-yl)sulfanyl]-4H-1,2,4-triazole // *Molbank.* 2022. Vol. 2022. P. M1405. DOI: <https://doi.org.10.3390/M1405>
18. *Slyvka Yu., Goreshnik E., Pokhodylo N., Morozov D.* et al. Allylcytisine as a convenient scaffold for the construction of the π,σ -coordination compound $\{Acyr(H^+)\}[Cu_8\{Acyr(H^+)\}Cl_{10}]$ with the unusual anionic 1D-coordination polymer // *Polyhedron.* 2022. Vol. 224. P. 116022. DOI: <https://doi.org.10.1016/j.poly.2022.116022>
19. *Hordiichuk O. R., Slyvka Yu. I., Kinzhybalo V. V., Goreshnik E. A.* et al. Construction of heterometallic and mixed-valence copper(I/II) chloride π -complexes with 1,2,4-triazole allyl-derivative // *Inorg. Chim. Acta.* 2019. Vol. 495. P. 119012–9. DOI: <https://doi.org.10.1016/j.ica.2019.119012>

SILVER(I) TRIFLUOROMETHANESULFONATE π,σ -COMPLEX WITH 1-ALLYL-1,2,3-TRIAZOLE: SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE

Yu. Slyvka*, O. Pavlyuk, A. Batyuk

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

Silver(I) trifluoromethanesulfonate π,σ -complex $[Ag(atr)(CF_3SO_3)]$ (**1**) (where *atr* – 1-allyl-1,2,3-triazole) was synthesized and X-ray structurally studied. The single crystals of **1** were obtained from anhydrous ethanol solution of equimolar amounts of *atr* and $Ag(CF_3SO_3)$. The collected diffraction data were processed using CrysAlis RED program. The structure was 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 $P2_1/c$: $a = 5.6781(2)$, $b = 14.6138(2)$, $c = 12.8270(2)$ Å, $\beta = 97.513(2)^\circ$, $V = 1055.23(3)$ Å³, $Z = 4$. In the structure the *atr* molecule acts as a π,σ,σ -bridging ligand being attached to three silver(I) atoms by its all donor centers, namely the C=C bond of the allyl group and the N2 and N3 atoms of the triazole nucleus. As a result, the Cu(I) atom adopts a trigonal-pyramidal coordination environment, the basal plane of which is occupied by the mentioned donor centers of three neighboring *atr* molecules. The apical position of the polyhedron is occupied by the O atom of the $CF_3SO_3^-$ anion. The corresponding four-coordinate geometry indexes τ_4 for the c.a. polyhedron is 0.79. Due to Ag-(C=C) π -coordination, the C7=C8 double bond (1.352(3) Å) is slightly elongated in comparison with the same uncoordinated bond (1.31–1.33 Å) in the crystal structures of allylic derivatives of heterocycles. By coordinating two nitrogen atoms of two neighboring triazole nuclei, the central atoms form six-membered rings $\{Ag_2N_4\}$. This formation of $\{Me_2N_4\}$ cycles is quite typical for most Cu(I) and Ag(I) complexes with allylic derivatives ofazole forming isolated $[Me_2(L)_2(X)_2]$ or $[Me_2(L)_2(H_2O)_2]^{2+}$ fragments. In **1** due to the bridging function of the allyl group, the dimeric subunits are combined into endless ribbons extending along the crystallographic direction [100].

Keywords: silver(I), triflate anion, π -complex, allyl derivative of triazole, crystal structure.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2023

Прийнята до друку 09.09.2024