

УДК 548.736:546.561

**СИНТЕЗ ТА КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА π,σ -КОМПЛЕКСУ
[Cu₃(C₁₇H₁₅N₃S)₂Br₃]·CH₃CN
НА ОСНОВІ 3,4-ДИФЕНІЛ-5-ТІОАЛІЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛУ**

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

Методом змінно-струмного електрохімічного синтезу одержано кристалічний π,σ -комплекс складу [Cu₃(*Dthatr*)₂Br₃]·CH₃CN (**1**) на основі 3,4-дифеніл-5-тіоаліл-1,2,4-триазолу (*Dthatr*). Кристалічну структуру комплексу досліджено рентгенівським методом монокристала, сполука кристалізується в моноклінній сингонії з просторовою групою $P2_1/c$: $a = 12,1402(4)$, $b = 13,2207(5)$, $c = 24,7408(7)$ Å, $\beta = 103,853(3)^\circ$, $V = 3855.4(2)$ Å³, $Z = 4$. В структурі **1** молекула *Dthatr* виконує халатно-місткову функцію, формуючи ацентричні органометалічні димери {Cu₂(*Dthatr*)₂}²⁺ з двома семичленними та одним шестичленним циклами. Атом купруму(I) має тригонально-пірамідальне оточення, в основі якого знаходяться два атоми N двох триазольних молекул та зв'язок C=C алільної групи. Апікальну вершину поліедра займає атом галогену трикутного фрагмента {CuBr₃}²⁻.

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

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6601.069>

1. Вступ

1,2,4-Триазолі – відомий клас гетероциклічних сполук з різноманітним спектром фармакологічних властивостей (протигрибкові, противірусні, гербіцидні тощо) [1–3]. Їх похідні успішно використовують у синтезі як органометалічних пористих матеріалів, так і комплексних сполук з біохімічною, каталітичною, люмінесцентною активністю [4–11]. Недавно одержано та досліджено ряд гомометалічних та гетерометалічних π -комплексів купруму(I) з алільними похідними 1,2,4-триазолу (3-феніл-4-аліл-5-тіоаліл-1,2,4-триазолом (*Pathatr*) та 3,4-дифеніл-5-тіоаліл-1,2,4-триазолом (*Dthatr*)) та досліджено їх магнітні і нелінійно-оптичні властивості, виявлено цікаві аспекти кристалічної інженерії цих сполук [12–14]. З метою поглиблення вивчення координаційної поведінки алільних похідних 1,2,4-триазолів щодо Cu(I) у цій праці наведено синтез і рентгеноструктурне вивчення нового купрум(I) бромідного π,σ -комплексу складу [Cu₃(*Dthatr*)₂Br₃]·CH₃CN (**1**).

2. Експериментальна частина

3,4-Дифеніл-5-тіоаліл-1,2,4-триазол (*Dthatr*, C₁₇H₁₅N₃S) синтезовано із бензгідразида у кілька стадій за методикою, описаною в літературі [14]. $T_{пл}$ 112–113°C. ¹H NMR (DMSO, 500 MHz) δ 7,53 (d, $J = 2,6$ Hz, 2H), 7,41–7,28 (m, 8H), 5,98–5,80 (m, 1H), 5,25 (d, $J = 16,9$ Hz, 1H), 5,10 (d, $J = 9,8$ Hz, 1H), 3,81 (d, $J = 6,8$ Hz, 2H).

Кристали π,σ -комплексу **1** одержано методом змінно-струмного електрохімічного синтезу [15]. Для цього у пробірці об'ємом 5,5 мл приготували суміш *Dthatr* (1,60 ммоль, 0,469 г) та CuBr_2 (2,20 ммоль, 0,491 г) у 5 мл ацетонітрилу. Пробірку щільно закрили гумовим корком, через який проходили два мідні електроди. Під час накладання напруги (0,75 В) змінного струму (частота 50 Гц) упродовж п'яти діб на електродах виростають безбарвні монокристали комплексу **1**. Вихід $\sim 23\%$.

Масиви інтегральних інтенсивностей відбиття для монокристалів комплексу **1** отримано на монокристальному дифрактометрі Kuma KM-4-CCD. Дифракційні дані опрацьовано за допомогою програми CrysAlisPro [16]. Просторову групу визначено на основі систематичних погашень та Е-статистики (середнє $|E^*E-1| = 1,104$ (очікуване для ацентричної – 0,736, для центросиметричної – 0,968). Структуру розв'язано й уточнено за допомогою програм ShelXT та ShelXL з використанням відповідного графічного інтерфейсу програми OLEX² [17–19]. Координати та параметри теплових зміщень більшості негідрогенових атомів уточнено повноматричним анізотропним методом на основі масиву $F^2(hkl)$. Ізотропні параметри теплових зміщень атомів уточнено для розвпорядкованих позицій Cu, Cl та S з $K3P < 0,5$. Позиції атомів гідрогену знайдено з геометричних міркувань й уточнено в моделі “вершника”. Умови рентгенівського експерименту та кристалографічні характеристики комплексу **1** наведено в табл. 1. Високі значення факторів достовірності моделі обумовлені поганою якістю дифракційного масиву, найбільш імовірно, через часткову втрату монокристалом молекул ацетонітрилу. Варто зазначити, що зниження симетрії структури не дає можливості віднайти адекватної моделі.

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*	2401251
Емпірична формула	$\text{C}_{36}\text{H}_{33}\text{Br}_3\text{Cu}_3\text{N}_7\text{S}_2$
M , г/моль	1 058,16
T , К	100(2)
Довжина хвилі, Å,	0,71073
випромінювання	MoK_α
Сингонія	моноклінна
Просторова група	$P2_1/c$
Параметри комірки,	
a , Å	12,1402(4)
b , Å	13,2207(5)
c , Å	24,7408(7)
β , град.	103,853(3)
V , Å ³	3 855,4(2)
Z	4
$\rho_{\text{теор.}}$, г/см ³	1,823
μ , мм ⁻¹	4,894
$F(000)$	2088

Закінчення табл. 1

Параметр	Значення
Розмір кристала, мм	0,08×0,16×0,37
Усього відбить	27 185
Використаних в уточненні, відбить з $F > 4\sigma(F_0)$	9 356
Кількість уточнюваних параметрів	5 380
GooF	482
$R_1 (F_0^2 > 2\sigma(F_0^2))$	1,023
$wR_2 (F_0^2 > 2\sigma(F_0^2))$	0,0991
R_1 (всі дані)	0,2703
wR_2 (всі дані)	0,1540
Макс. і мін. залишкова ел. густина, е·Å ⁻³	0,3287
	2,275 і –3,389

* 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 апікаційну 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

π, σ -Комплекс $[\text{Cu}_3(\text{Dthatr})_2\text{Br}_3] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**1**) кристалізується в центросиметричній просторовій групі $P2_1/c$ із двома молекулами 3,4-дифеніл-5-тіоаліл-1,2,4-триазолу (*Dthatr*) та трьома атомами Cu(I) в асиметричній частині комірки. Молекула *Dthatr* виконує роль халатно-місткового π, σ, σ -ліганду, координуючись до двох атомів купруму(I) зв'язком C=C алільної групи та атомами N1 та N2 триазольного ядра (рис. 1, табл. 2). Завдяки π -координації подвійний зв'язок C14A=C15A (1,38(1)Å) є незначно видовженим порівняно із таким самим некоординованим зв'язком (1,31–1,33 Å) у кристалічних структурах алільних похідних гетероциклів [20–22]. Унаслідок координації двох органічних молекул до двох атомів Cu(I) формуються органометалічні димери складу $\{\text{Cu}_2(\text{Dthatr})_2\}^{2+}$ з двома семичленними (CuC_4SN) та одним шестичленним (Cu_2N_4) циклами. На відміну від більшості раніше досліджених купрокомплексів з алільними похідними 1,2,4-триазолу, в **1** реалізується ацентричний органометалічний димер. Атоми Cu1 та Cu2 разом із π -координованими до них алільними групами розвпорядковані у двох позиціях із коефіцієнтами заповнення позицій, 0,800(6) та 0,200(6) і 0,802(6) та 0,198(6), відповідно. Cu1A та Cu1B мають тригонально-пірамідаліне координаційне оточення, базальну площину якого займають два триазольні атоми N та зв'язок C=C. Апікальну вершину поліедру займає атом Br плоского аніона CuBr_3^{2-} . Цей аніон, подібно до FeCl_4^{2-} (в $[\text{Cu}_2(\text{Pathatr})_2\text{ZnCl}_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$) та ZnCl_4^{2-} (в $[\text{Cu}_2(\text{Pathatr})_2\text{FeCl}_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$), містково поєднує два π -координовані центральні атоми ацентричного димера в острівні одиниці $\{\text{Cu}_3(\text{Dthatr})_2\text{Br}_3\}$. Атоми Cu1A та Cu1B також мають подібне тригонально-пірамідаліне координаційне оточення, однак їх апікальну вершину займають атоми галогену сусідніх одиниць $\{\text{Cu}_3(\text{Dthatr})_2\text{Br}_3\}$. Розвпорядкування алільних груп та зв'язаних

з ними атомів карбону в структурі **1** пов'язане із можливістю одночасної координації димерних $\{\text{Cu}_2(\text{Dthatr})_2\}^{2+}$ до двох сусідніх аніонів, що веде до утворення протяжних координаційних ланцюгів у напрямку $[010]$ (рис. 2). Через таку гнучкість органометалічного димера аніон CuBr_3^{2-} також розпорядковується у двох позиціях.

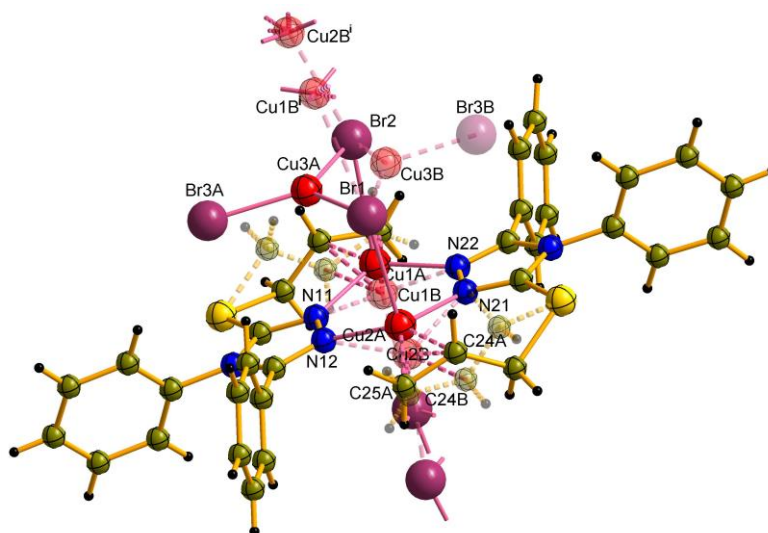


Рис. 1. Фрагмент кристалічної структури комплексу **1**.

Код симетрії: (i) $1-x, -0.5+y, 0.5-z$

Fig. 1. Fragment of crystal structure **1**.

Symmetry code: (i) $1-x, -0.5+y, 0.5-z$

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

Таблиця 2

Table 2

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

Зв'язок	<i>d</i> , Å	Кут	ω , град.
Cu1A–Br2	2,947(3)	N11–Cu1A–Br2	104,8(2)
Cu1B ⁱ –Br1	3,028(3)	N22–Cu1A–Br2	92,3(2)
Cu3A–Br1	2,375(2)	N12–Cu2A–N21	109,4(2)
Cu3A–Br2	2,308(2)	N12–Cu2A–C24A	147,3(4)
Cu1A–N22	2,110(8)	Br1–Cu3A–Br2	119,13(7)
Cu2A–N12	2,008(6)	Br1–Cu3A–Br3A	118,80(8)
Cu1A– <i>m1</i> ^b	1,97(2)	Cu1B ⁱ –Br1–Cu2A	165,35(7)
Cu2A– <i>m2</i> ^b	1,93(2)	Cu3A–Br2–Cu1A	85,08(5)

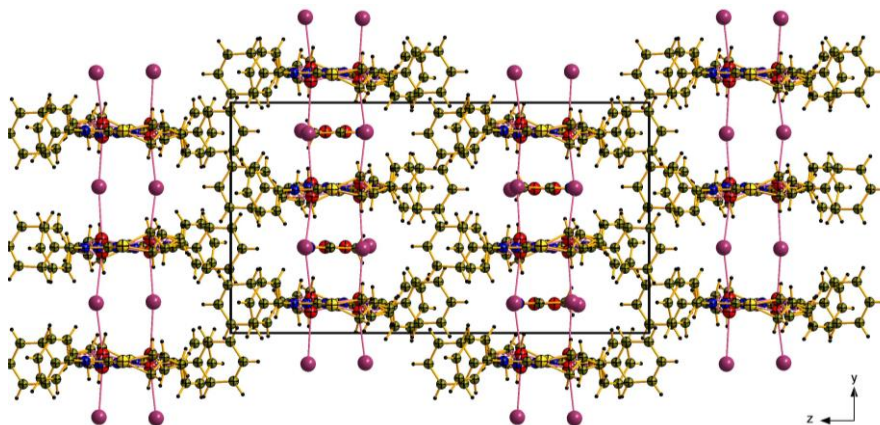


Рис. 2. Упаковка структури комплексу **1** вздовж напрямку [100]
Fig. 2. A view along the [100] direction of the crystal packing of the **1**

4. Висновки

Синтезовано та структурно досліджено новий π, σ -комплекс складу $[\text{Cu}_3(\text{Dthatr})_2\text{Br}_3] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**1**) на основі 3,4-дифеніл-5-тіоаліл-1,2,4-триазолу (*Dthatr*). Органічні молекули, виконуючи роль халатно-місткових лігандів, у структурі **1** поєднують два іони купруму(I) в ацентричні органометалічні димери $\{\text{Cu}_2(\text{Dthatr})_2\}^{2+}$, які зв'язані через місткові атоми Br із плоским аніоном CuBr_3^{2-} . Катіонні димери характеризуються значною гнучкістю через розвпорядкування алільних фрагментів та зв'язаних із ними атомів Cu(I), що обумовлює поєднання катіонних і аніонних одиниць у протяжні стрічки у напрямку [010].

5. Подяка

Автори висловлюють подяку організації Simons Foundation за фінансову підтримку (SFI-PD-Ukraine-00014574).

1. Ram Ji V., Sethi A., Nath M., Pratap R. Five-Membered Heterocycles, in: Chem. Heterocycles, Elsevier, 2019. P. 149–478. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101033-4.00005-X>.
2. Sandoval K. E., Witt K. A., Crider A. M., Kontoyianni M. Somatostatin receptor-4 agonists as candidates for treatment of Alzheimer's disease, in: Drug Des. Discov. Alzheimer's Dis. Elsevier, 2014. P. 566–597. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803959-5.50012-X>.
3. Opsomer T., Dehaen W. 1,2,4-Triazoles, in: Ref. Modul. Chem. Mol. Sci. Chem. Eng., Elsevier, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.14854-1>.
4. Aromí G., Barrios L. A., Roubeau O., Gamez P. Triazoles and tetrazoles: prime ligands to generate remarkable coordination materials // Coord. Chem. Rev. 2011. Vol. 255. P. 485–546. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.10.038>.
5. Zhang J.-P., Zhang Y.-B., Lin J.-B., Chen X.-M. Metal azolate frameworks: From crystal engineering to functional materials // Chem. Rev. 2012. Vol. 112. P. 1001–1033. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr200139g>.

6. Roubeau O. Triazole-based one-dimensional spin-crossover coordination polymers // *Chem. A Eur. J.* 2012. Vol. 18. P. 15230–15244. DOI: <https://doi.org/10.1002/chem.201201647>.
7. Yang L., Shen Y., Chen Y., Pan X., Wang X., Wang X. A novel octamolybdate-based metal-organic complex constructed from a bis(triazole)-functionalized thioether ligand and an Anderson-type polyoxometalate // *Inorg. Chem. Commun.* 2019. Vol. 108. P. 107493. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2019.107493>.
8. Vinogradova K. A., Pishchur D. P., Komarov V. Y., Lavrenova L. G., Bushuev M. B. Cooperative spin transition in a 1D-polymeric complex $[\text{Fe}(\text{4-ethyl-1,2,4-triazole})_3]_n[\text{SiF}_6]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ // *Inorganica Chim. Acta.* 2020. Vol. 506. A. 119560. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.119560>.
9. Li J., Ren G.-Y., Zhang Y., Yang M.-Y., Ma H.-X. Two Cu(II) complexes of 1,2,4-triazole fungicides with enhanced antifungal activities // *Polyhedron.* 2019. Vol. 157. P. 163–169. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.09.052>.
10. Nguyen V. H., Nguyen H. H., Do H. H. 1,2,4-triazole-derived N-heterocyclic carbene complexes of platinum(II) as catalysts for hydroamination reactions and active anticancer agents // *Inorg. Chem. Commun.* 2020. Vol. 121. A. 108173. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.108173>.
11. Sirenko V. Y., Kucheriv O. I., Rotaru A., Fritsky I. O., Gural'skiy I. A. Direct synthesis of spin-crossover complexes: An unexpectedly revealed new iron-triazolic structure // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2020. Vol. 2020. P. 4523–4531. DOI: <https://doi.org/10.1002/ejic.202000848>.
12. Hordiichuk O. R., Kinzhybalov V. V., Goreschnik E. A., Slyvka Yu. I. et al. Influence of apical ligands on Cu–(C=C) interaction in Copper(I) halides (Cl^- , Br^- , I^-) π -complexes with an 1,2,4-triazole allyl-derivative: Syntheses, crystal structures and NMR spectroscopy // *J. Organomet. Chem.* 2017. Vol. 838. P. 3–8. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2017.03.022>.
13. Hordiichuk O. R., Slyvka Yu. I., Kinzhybalov V. V., Goreschnik 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>.
14. Fedko A. M., Slyvka Yu. I., Goreschnik E. A., Jędryka J., Rakus P., Morozov D. Crystal structure, computational study and nonlinear optical properties of the novel copper(I) π, σ -complexes based on 3,4-diphenyl-5-allylsulfanyl-4H-1,2,4-triazole // *J. Mol. Struct.* 2025. Vol. 1319. A. 139552. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.139552>.
15. Slyvka Yu. I., Pavlyuk O. V., Luk'yanov M. Yu., Mys'kiv M. G. Ukraine Patent UA 118819. 2017. Bull. No. 16. August 28.
16. Agilent (2011). CrysAlis PRO. Agilent Technologies, Yarnton, England.
17. 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>.
18. Sheldrick G. M. Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Cryst.* 2015. Vol. C71. P. 3–8. DOI: <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>.
19. 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>.

20. 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 Cryst. E*. 2019. Vol. 75, No. 9. P. 1331–1335. DOI: <https://doi.org/10.1107/S2056989019011459>.
21. 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>.
22. Slyvka Yu., Goreshnik E., Pokhodylo N., Morozov D., Tupychak M., Mys'kiv M. Allylcytisine as a convenient scaffold for the construction of the π, σ -coordination compound $\{\text{Acyt}(\text{H}^+)\}[\text{Cu}_8\{\text{Acyt}(\text{H}^+)\}\text{Cl}_{10}]$ with the unusual anionic 1D-coordination polymer // *Polyhedron*. 2022. Vol. 224. P. 116022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.poly.2022.116022>.

**SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE
OF π, σ -COMPLEX $[\text{Cu}_3(\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S})_2\text{Br}_3] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$
BASED ON 3,4-DIPHENYL-5-THIOALLYL-1,2,4-TRIAZOLE**

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

Novel π, σ -complex $\text{Cu}_3(\text{Dthatr})_2\text{Br}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**1**) has been synthesized by the alternating-current electrochemical technique from acetonitrile solution of CuBr_2 and 3,4-diphenyl-5-thioallyl-1,2,4-triazole (*Dthatr*). The structure of compound **1** has been studied by single crystal X-ray diffraction method. 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 $P2_1/c$ $a = 12.1402(4)$, $b = 13.2207(5)$, $c = 24.7408(7)$ Å, $\beta = 103.853(3)^\circ$, $V = 3855.4(2)$ Å³, $Z = 4$. Asymmetric unit of the cell contains two crystallographically independent organic molecules and three copper(I) atoms. The *Dthatr* molecule acts as chelate-bridging ligand, forming acentric organometallic dimers $\{\text{Cu}_2(\text{Dthatr})_2\}^{2+}$ with two seven-membered and one six-membered rings. The Cu1 and Cu2 atoms together with π -coordinated to them two allylic groups are disordered over two sites with an occupancy ratio of 0.800(6) and 0.200(6), and 0.802(6) and 0.198(6), respectively. Cu1A and Cu1B have a trigonal-pyramidal coordination environment, the basal plane of which is occupied by two triazole N atoms and by C=C bond. The apical position of the pyramid is occupied by the Br atom of the planar CuBr_3^{2-} anion. This anion, similar to FeCl_4^{2-} (in $[\text{Cu}_2(\text{Pathatr})_2\text{ZnCl}_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ and ZnCl_4^{2-} (in $[\text{Cu}_2(\text{Pathatr})_2\text{FeCl}_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$), bridges two π -coordinated central atoms of the acentric dimer into island units $\{\text{Cu}_3(\text{Dthatr})_2\text{Br}_3\}$. Cu1A and Cu1B atoms also have a similar trigonal-pyramidal coordination environment, but their apical vertices are occupied by halogen atoms of neighboring units $\{\text{Cu}_3(\text{Dthatr})_2\text{Br}_3\}$. Such flexibility of the organometallic unit causes the connection of the $\{\text{Cu}_3(\text{Dthatr})_2\}^{2+}$ cations and CuBr_3^{2-} anions into chains.

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

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2024
Прийнята до друку 21.01.2025