ISSN 2078-5615. Вісник Львівського університету. Серія хімічна. 2026. Випуск 68. С. 67–74
Visnyk of the Lviv University. Series Chemistry. 2026. Issue 68. P. 67–74

УДК 548.736:546.561

СИНТЕЗ ТА КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА π,σ-КОМПЛЕКСУ $[Cu_2(C_9H_9N_3O)_2(H_2O)_2](C_6H_5SO_3)_2{\cdot}0.5H_2O$ З 1-АЛІЛОКСИБЕНЗОТРИАЗОЛОМ

Ю. Сливка

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 $[Cu_2(Aotr)_2(H_2O)_2](C_6H_5SO_3)_2{\cdot}0.5H_2O$ (**1**) на основі 1-алілоксибензотриазолу (*Aotr*). Кристалічну структуру комплексу досліджено рентгенівським методом монокристала, сполука кристалізується в моноклінній сингонії з ацентричною просторовою групою $P2_1$: a = 8,5261(3), b = 21,6394(6), c = 9,4741(3) Å, β = 102,815(3)°, V = 1 704,43(10) Å^3, Z = 2. В структурі комплексу **1** молекула *Aotr* виконує містково-хелатну функцію, формуючи катіонні димери $\{Cu_2(Aotr)_2(H_2O)_2\}^{2+}$ з двома семичленними та одним шестичленним циклами. Два кристалографічно різні атоми купруму(I) мають подібне деформовано-тетраедричне оточення, у яке входять зв'язок C=C оксиалільної групи, два атоми N двох сусідніх бензотриазольних ядер та молекула води. Через розгалужену систему водневих зв'язків $(O_w)H\cdots O$ катіонні фрагменти та бензенсульфонат-аніони поєднуються у воднево-зв'язаний каркас.

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

DOI: https://doi.org/10.30970/vch.6801.067

1. Вступ

Похідні триазолу демонструють широкий спектр біологічної активності, застосовують в медицині як фармацевтичні препарати, а також використовують як ефективні ліганди у кристалічній інженерії координаційних сполук *d*-металів з функціональними властивостями [1–4]. π-Комплекси купруму(I) на основі триазол-вмісних та інших гетероциклічних лігандів є дуже привабливими об'єктами з огляду на їхні каталітичні, нелінійно-оптичні та фотолюмінесцентні властивості, а також вирізняються реалізацією у їхній структурі унікальних неорганічних фрагментів [5–10]. В Кембриджському банку структурних даних [11] представлено 16 структурно досліджених металоолефінових π-комплексів Cu(I) на основі алільних похідних 1,2,3-триазолів, серед яких лише три комплекси, а саме CuCl, CuBr та $Cu(CH_3C_6H_4SO_3)$, з 1-алілоксибензотриазолом (*Aotr*). З метою поглиблення вивчення координаційної поведінки похідних триазолу щодо купруму(I) у цій статті висвітлено синтез і рентгеноструктурне вивчення купрум(I) бензенсульфонатного π,σ-комплексу з 1-алілоксибензотриазолом (*Aotr*) складу $[Cu_2(C_9H_9N_3O)_2(H_2O)_2](C_6H_5SO_3)_2{\cdot}0.5H_2O$ (**1**).

2. Експериментальна частина

1-Алілоксибензотриазол (*Aotr*, $C_9H_9N_3O$) синтезовано на основі комерційно-доступних бензотриазолу та аліл хлориду за методикою, описаною в літературі [12].

© Сливка Ю., 2026

Кристали π,σ-комплексу **1** одержано методом змінно-струмного електрохімічного синтезу [13]. Для цього у пробірці об'ємом 5,5 мл приготували суміш *Aotr* (1,60 ммоль, 0,280 г) та $CuBr_2$ (0,80 ммоль, 0,389 г) у 5 мл 95 % етанолу. Пробірку щільно закрили гумовим корком, через який проходили два мідні електроди. Під час накладання напруги (0,75 В) змінного струму (частота 50 Гц) упродовж 2 діб на електродах виростають безбарвні монокристали комплексу **1**. Вихід ~ 75 %.

Масив інтегральних інтенсивностей відбить для монокристала комплексу **1** отримано на монокристальному дифрактометрі Agilent Gemini A з детектором Atlas CCD. Дифракційні дані опрацьовано за допомогою програми CrysAlisPro [14]. Структуру розв'язано й уточнено за допомогою програм ShelXT та ShelXL з використанням відповідного графічного інтерфейсу програми $OLEX^2$ [15–17]. Координати та параметри теплових зміщень більшості негідрогенових атомів уточнено повноматричним анізотропним методом на основі масиву $F^2(hkl)$. Атоми оксигену двох кристалографічно незалежних аніонів розвпорядковані у двох позиціях із співвідношенням КЗП 0,68(1) : 0,32(1) та 0,61(1) : 0,39(1), відповідно. Ізотропні параметри теплових зміщень уточнено для розвпорядкованих атомів оксисену з КЗП < 0,5. Молекули некоординованої води уточнено із КЗП = 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.

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*	2503216
Емпірична формула	$C_{30}H_{33}Cu_2N_6O_{10.5}S_2$
M, г/моль	836,82
T, K	150(2)
Довжина хвилі, Å,	0,71073
випромінювання	MoK_α
Сингонія	моноклінна
Просторова група	$P2_1$
Параметри комірки,	
a, Å	8,5261(3)
b, Å	21,6394(6)
c, Å	9,4741(3)
β, град.	102,815(3)
V, Å^3	1704,43(10)
Z	2
$\rho_{\text{теор.}}$, г/см^3	1,631

Закінчення Табл. 1

μ, мм$^{-1}$	1,437
$F(000)$	858
Розмір кристала, мм	0,08×0,17×0,31
Усього відбить	19638
Використаних в уточненні	7426
відбить з $F > 4\sigma(F_0)$	6858
Кількість уточнюваних параметрів	464
GooF	1,074
R_1 ($F_0^2 > 2\sigma(F_0^2)$)	0,0543
wR_2 ($F_0^2 > 2\sigma(F_0^2)$)	0,1383
R_1 *(всі дані)*	0,0605
wR_2 *(всі дані)*	0,1442
Макс. та мін. залишкова ел. густина, е·Å^{-3}	1,437 та –0,882
Параметр флека	

* Відповідний запис CCDC містить додаткові кристалографічні та інші дані, зокрема 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

π,σ-Комплекс $[Cu_2(Aotr)_2(H_2O)_2](C_6H_5SO_3)_2\cdot 0.5H_2O$ (**1**) кристалізується в ацентричній просторовій групі $P2_1$ із двома молекулами 1 алілоксибензотриазолу (*Aotr*) та двома йонами Cu(I) в асиметричній частині комірки. У комплексному катіоні молекула *Aotr* виконує роль містково-хелатного π,σ,σ-ліганду, координуючись до двох йонів купруму(I) зв'язком C=C оксиалільної групи та двома атомами нітрогену триазольного ядра (рис. 1, табл. 2) та формуючи органометалічні димери складу $\{Cu_2(Aotr)_2\}^{2+}$ з двома семичленними (CuC_4ON) та одним шестичленним (Cu_2N_4) циклами. π-Координовані до йонів Cu(I) подвійні зв'язки C7—C8 та C27—C28 в **1** не зазнають помітного видовження, яке спостерігається у структурі більшості купрум(I)-олефінових комплексів [18–20]. Cu1 та Cu2 в **1** мають деформоване тетраедричне координаційне оточення, у яке входять загадані два триазольні атоми N та зв'язок C=C, а також атом O молекули води.

Атоми оксигену зовнішньосферних аніонів $C_6H_5SO_3^-$ розвпорядковані у двох позиціях, що, ймовірно, обумовлене конкурентною участю координованої та некоординованої (для яких КЗП = 0,5) молекул води в утворенні сильних водневих

зв'язків (табл. 3, рис. 2). За допомогою розгалуженої системи ефективних водневих зв'язків $(O_w)H\cdots O$ за участю молекул води катіонні фрагменти $[Cu_2(Aotr)_2(H_2O)_2]^{2+}$ та бензенсульфонат-аніони поєднані у водневозв'язаний каркас. Проєкцію структури комплексу **1** вздовж напрямку [100] показано на рис. 3.

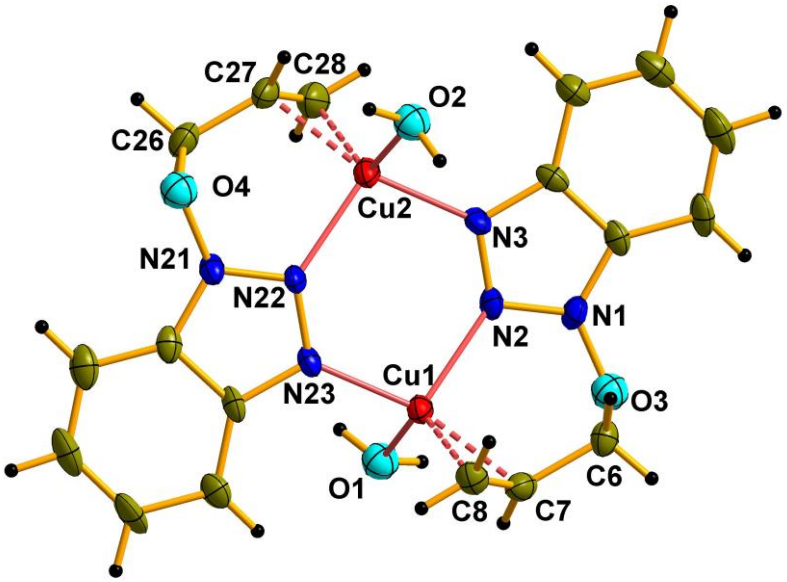


Рис. 1. Катіонний димерний фрагмент у структурі **1**
Fig. 1. Cationic dimeric fragment in the structure of **1**

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	*d*, Å	Кут	*ω*, град.
Cu1—O1	2,064(6)	O1—Cu1—N2	103,5(3)
Cu1—N2	2,089(6)	O1—Cu1—N23	96,0(2)
Cu1—N23	1,959(6)	O1—Cu1—*m*1	114,08
Cu1—*m*1	1,947(8)	N2—Cu1—*m*1	106,58
C7—C8	1,33(2)	C6—C7—C8	121,6(8)
Cu2—O2	2,072(6)	O2—Cu2—N3	95,1(3)
Cu2—N3	1,978(6)	O2—Cu2—N22	104,5(3)
Cu2—N22	2,097(6)	O2—Cu2—*m*2	113,27
Cu2—*m*2	1,955	N3—Cu2—*m*2	130,19
C27—C28	1,34(2)	C26—C27—C28	122,3(8)

Таблиця 3

Геометрія водневих зв'язків у структурі **1**

Table 3

Hydrogen bond geometry in the structure of **1**

Зв'язок	*d*, Å			*ω*, град.
D—H···*A*	*D*—H	H···*A*	*D*···*A*	*D*—H···*A*
O1—H1A···O41A^{i}	0,90	1,95	2,70(1)	140
O1—H1B···O53A	0,90	1,95	2,77(1)	151
O1—H1B···O52B	0,90	1,82	2,70(2)	163
O2—H2A···O53A^{ii}	0,88	1,94	2,76(1)	154
O2—H2A···O53B^{ii}	0,88	2,03	2,69(2)	132
O2—H2B···O41A	0,88	2,01	2,78(2)	147
O2—H2B···O41B	0,88	1,90	2,71(2)	152
C6—H6A···O43A	0,97	2,28	3,18(2)	155
O5—H5A···O42A^{iii}	0,85	2,06	2,69(3)	131
O5—H5B···O51B	0,85	2,07	2,74(3)	136

Коди симетрії: (*i*) *x*, *y*, *z*−1; (*ii*) *x*, *y*, *z*+1; (*iii*) −*x*+1, *y*+1/2, −*z*+1.

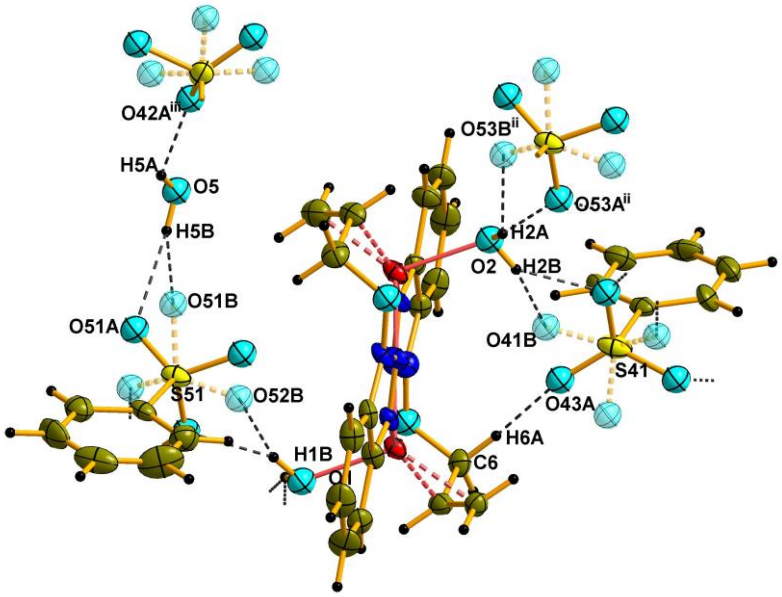


Рис. 2. Водневі зв'язки у структурі комплексу **1**.
Коди симетрії: (*ii*) *x*, *y*, *z*+1; (*iii*) −*x*+1, *y*+1/2, −*z*+1
Fig. 2. Hydrogen bonds in the structure of complex **1**.
Symmetry codes: (*ii*) *x*, *y*, *z*+1; (*iii*) −*x*+1, *y*+1/2, −*z*+1

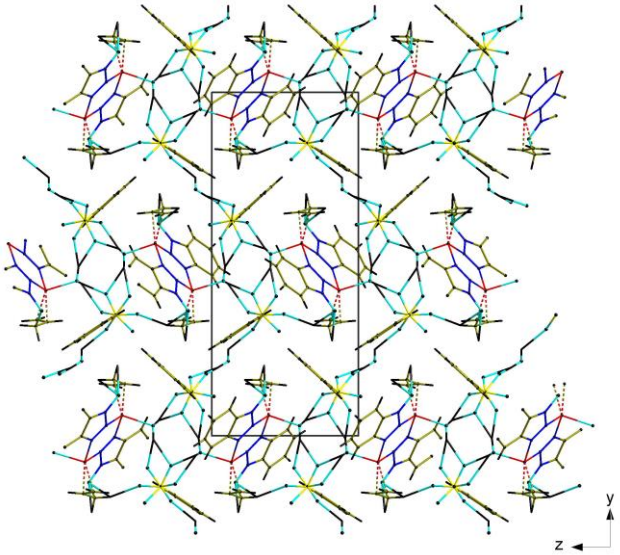


Рис. 3. Упаковка структури комплексу **1** вздовж напрямку [100]
Fig. 3. A view along the [100] direction of the crystal packing of the **1**

4. Висновки

Синтезовано та структурно досліджено новий π,σ-комплекс складу $[Cu_2(Aotr)_2(H_2O)_2](C_6H_5SO_3)_2 \cdot 0.5H_2O$ (**1**) на основі 1-алілоксибензотриазолу (*Aotr*). Органічні молекули, виконуючи роль містково-хелатного ліганду, в структурі **1** поєднують два йони купруму(I) у органометалічні димери $\{Cu_2(Aotr)_2\}^{2+}$. Координовані до Cu(I) молекули води беруть участь у формуванні розгалуженої системи водневих зв'язків між катіонними фрагментами $[Cu_2(C_9H_9N_3O)_2(H_2O)_2]^{2+}$ та бензенсульфонат-аніонами, поєднуючи їх у воднево-зв'язаний каркас.

1. *Ram V. Ji, 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. *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: https://doi.org/10.1039/9781849737692-00001
3. *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
4. *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

5. *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: https://doi.org/10.1007/s11244-005-3812-6
6. *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
7. *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
8. *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
9. *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
10. *Slyvka Yu. Fedorchuk A. A., Goreshnik E., Lakshminarayana G., Kityk I. V., Czaja P., Mys'kiv M.* 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
11. *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
12. *Goreshnik E. A., Schollmeyer D., Mys'kiv M. G.* Synthesis and crystal structures of two copper(I) π-complexes with 1-allyloxybenzotriazole of $CuBr \cdot C_6H_4N_3(OC_3H_5)$ and $2CuCl \cdot C_6H_4N_3(OC_3H_5)$ compositions // J. Chem. Crystallogr. 2005. Vol. 35, No. 7. P. 565–571. DOI: https://doi.org/10.1007/s10870-005-5385-4
13. *Slyvka Yu. I., Pavlyuk O. V., Luk'yanov M. Yu., Mys'kiv M. G.* Ukraine Patent UA 118819, Bull. No. 16, August 28, 2017.
14. Agilent. CrysAlis PRO. Agilent Technologies. Yarnton, England, 2011.
15. *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
16. *Sheldrick G. M.* Crystal structure refinement with SHELXL // Acta Cryst. 2015. Vol. C71. P. 3–8. DOI: https://doi.org/10.1107/S2053229614024218
17. *Dolomanov O. V., Bourhis L. J., Gildea R. J.* et al. $OLEX^2$: a complete structure solution, refinement and analysis program // J. Appl. Cryst. 2009. Vol. 42. P. 339–341. DOI: https://doi.org/10.1107/S0021889808042726
18. *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

19. *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 {*Acyt*(H^+)}[Cu_8{*Acyt*(H^+)}Cl_{10}] with the unusual anionic 1*D*-coordination polymer // Polyhedron. 2022. Vol. 224. Art. 116022. DOI: https://doi.org/10.1016/j.poly.2022.116022
20. *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

SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF π,σ-COMPLEX $[Cu_2(C_9H_9N_3O)_2(H_2O)_2](C_6H_5SO_3)_2{\cdot}0.5H_2O$ WITH 1-ALLYLOXYBENZOTRIAZOLE

Yu. Slyvka

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 $[Cu_2(Aotr)_2(H_2O)_2](C_6H_5SO_3)_2{\cdot}0.5H_2O$ (**1**) has been synthesized by the alternating-current electrochemical technique from ethanol solution of $Cu(C_6H_5SO_3)_2$ and 1-allyloxybenzotriazole (*Aotr*). 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 *OLEX*^{2}. Compound **1** crystallizes in the acentric space group $P2_1$: a = 8.5261(3), b = 21.6394(6), c = 9.4741(3) Å, β = 102.815(3) °, V = 1 704.43(10) Å^3, Z = 2. Asymmetric unit of the cell contains two crystallographically independent *Aotr* molecules and two copper(I) ions. The *Aotr* molecule acts as bridging-chelate ligand, forming organometallic dimers $\{Cu_2(Aotr)_2\}^{2+}$ with two seven-membered and one six-membered rings. The Cu1 and Cu2 atoms have similar disordered tetrahedral coordination environment, which includes two triazole N atoms, allylic C=C bond and H_2O molecule.

The oxycene atoms of two crystallographically independent anions are disordered over two sites, with an occupancy ratio of 0.68(1) : 0.32(1) and 0.61(1) : 0.39(1), respectively. Such disordering probably is due to the competitive participation of coordinated and uncoordinated water molecules (occupying position with sof 0.5) in the formation of strong hydrogen bonds. With the help of a branched system of effective hydrogen bonds (Ow)H···O with the participation of water molecules, the cationic fragments $[Cu_2(Aotr)_2(H_2O)_2]^{2+}$ and benzenesulfonate anions are combined into a hydrogen-bonded framework.

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

Отримано 15.11.2025;
в остаточному вигляді – 02.01.2026;
прийнято до друку – 12.02.2026;
оприлюднено онлайн − 06.11.2026.