

УДК 548.736:661.857

**ОСОБЛИВОСТІ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ
КОМПЛЕКСУ АРГЕНТУМ(I) *n*-ТОЛУЕНСУЛЬФОНАТУ З
3-АЛІЛ-2-СУЛЬФАНІЛІДЕНІМІДАЗОЛІДИН-4-ОНОМ
СКЛАДУ $[Ag_2(L)_4(CH_3C_6H_4SO_3)_2]$**

А. А. Федорчук^{1*}, В. Кінжибало², Ю. Сливка¹, М. Миськів¹

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: fa95@i.ua;

²Інститут низьких температур та структурних досліджень,
Окульна 2, 50-422 Вроцлав, Польща

Одержано і досліджено методом монокристала комплекс складу $[Ag_2(L)_4(CH_3C_6H_4SO_3)_2]$ (**1**) (де L–3-аліл-2-сульфаніліденімідазолідин-4-он). Кристалічна структура сполуки має чітко виражену ланцюгову будову. Основу координаційних ланцюгів формують іони Ag^+ , зв'язані між собою містковими атомами S ліганду та атомами O *n*-толуенсульфонат-аніону. У структурі сполуки **1** наявні три кристалографічно-незалежні атоми Ag(I) з дещо відмінними координаційними оточеннями. В межах одного ланцюга також існують водневі зв'язки між атомами гідрогену NH-груп ліганду L та атомами O аніону $CH_3C_6H_4SO_3^-$, які додатково стабілізують координаційний полімер.

Ключові слова: аргентум (I), комплексна сполука, імідазолідин-4-он, кристалічна структура.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.5901.140>

Похідні імідазолідин-4-ону, в тім числі і2-сульфаніліденімідазолідин-4-ону, володіють широким спектром цінних властивостей. Зокрема, протимікробні та протиракові властивості забезпечують перспективу їх застосування в медицині [1–3], тоді як здатність до інгібування корозії та наявність люмінесценції із солями Cu(I) та Cu(II) сприяють їх застосуванню у техніці та промисловості [4, 5]. Також 2-сульфаніліденімідазолідин-4-они широко використовують в аналітичній хімії, зокрема, як реагенти у визначенні таких металів, як Pd(II), Cu(I), Cu(II), Ag(I) та Hg(II) [6–8]. Незважаючи на це, координаційну поведінку цих сполук щодо вищезгаданих металів вивчено ще недостатньо. У Кембриджській базі кристалографічних даних (CCDC) є інформація лише про 28 координаційних сполук 2-сульфаніліденімідазолідин-4-ону, в тім числі про одну із Ag(I). З метою вивчення особливостей координаційної поведінки похідних 2-сульфаніліденімідазолідин-4-ону щодо аргентуму (I) одержано та рентгеноструктурно досліджено комплекс складу $[Ag_2(L)_4(CH_3C_6H_4SO_3)_2]$.

Усі вихідні речовини отримано з комерційно доступних джерел. Дані ЯМР-спектроскопії: ^1H NMR (500 MHz), $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz) одержано на Bruker Avance 500 MHz ЯМР-спектрометрі. Хімічні зсуви зазначені у м.ч. (p.p.m.) та прокалібровані щодо залишкового піка розчинника – дейтерованого CD_3OD . ІЧ спектр ліганду отримано на ІЧ-спектрометрі BrukerIFS-88в нуйолі. Спектри ЯМР ^1H і ^{13}C ліганду підтвердили чистоту одержаного продукту.

3-Аліл-2-сульфаніліденімідазолідин-4-он синтезовано з алілізотіоціанату та гліцину у присутності триетиламіну і піридину за відомою методикою [9]. ^1H NMR (500 MHz, CD_3OD) δ , 5,84 p.p.m. (ddt, $J = 17,1, 10,4, 5,6$ Hz, =CH), 5,18 p.p.m. (ddd, $J = 17,1, 2,9, 1,5$ Hz, 1H, $\text{CH}_2=$), 5,14 p.p.m. (ddd, $J = 10,5, 2,5, 1,0$ Hz, 1H, - $\text{CH}_2=$), 4,38 p.p.m. (dt, $J = 5,6$ Hz, 1,5 2H, CH_2), 4,14 (s, 2H, CH_2). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CD_3OD) δ , p.p.m. 185,74 p.p.m. (-C=S), 174,17 p.p.m. (-C=O), 132,62 p.p.m. (=CH), 117,94 p.p.m. ($\text{CH}_2=$), 49,48 p.p.m. (CH_2), 43,80 p.p.m. (CH_2). IR (nujol, cm^{-1}): 3488 (w), 3225 (s), 3091 (w), 3011 (vw), 1864 (vw), 1751 (vs), 1650 (m), 1524 (vs), 1431 (vs), 1367 (w), 1344 (vs), 1306 (s), 1289 (w), 1260 (s), 1176 (vs), 1106 (m), 1048 (m), 1029 (m), 994 (m), 977 (w), 930 (s), 893 (m), 755 (vw), 719 (w), 700 (vs), 610 (m), 581 (m), 563 (m), 541 (m), 515 (m), 474 (m), 440 (vw).

Кристали сполуки $[\text{Ag}_2(\text{L})_4(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_2]$ (**1**) синтезовано за такою методикою: у суміші ліганду (3-аліл-2-сульфаніліденімідазолідин-4-ону, L) (0,186 г, 1,2 ммоль) і Ag_2CO_3 (0,092 г, 0,33 ммоль) з 1 мл *n*-пропанолу розчинили 0,292 г (1,7 ммоль) *n*-толуенсульфокислоти. Після припинення виділення газу одержали жовтий розчин з рН~2 та коричневим аморфним осадом. Жовтуваті кристали $[\text{Ag}_2(\text{L})_4(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_2]$ на поверхні осаду з'явилися після витримування реакційної суміші у темному місці впродовж шести діб.

Масив дифракційних даних для монокристала **1** отриманий на монокристальному дифрактометрі AgilentXcalibur з детектором RubyCCD. Одержані дані опрацьовано за допомогою програми CrysAlisPro [10]. Структуру розв'язано й уточнено за допомогою програм SHELXT та SHELXL з використанням відповідного графічного інтерфейсу програми OLEX² [11, 12]. Позиції більшості негідрогенових атомів знайдено прямими методами, а решти – з різницевих синтезів Фур'є. Атоми карбону алільної групи третьої молекули ліганду C5C6C, розвпорядковані у двох позиціях із коефіцієнтами заповнення позицій відповідно 0,75 та 0,25. Координатні та теплові параметри негідрогенових атомів уточнено повноматричним анізотропним методом для атомів Ag і S та ізотропним для C, N, O на основі масиву $F^2(hkl)$. Позиції атомів гідрогену в **1** знайдені із геометричних міркувань й уточнені в моделі "вершника". Умови рентгенівського експерименту та кристалографічні характеристики комплексу **1** наведено в табл. 1.

Комплекс **1** кристалізується в триклінній сингонії, просторова група *P*-1. В структурі цієї сполуки є три кристалографічно незалежні атоми Ag, два з яких лежать на центрах симетрії та перебувають у ПСТ 1(b) (Ag2) та 1(h) (Ag3) (табл. 2). Структура комплексної сполуки має ланцюгову будову. Основу координаційних ланцюгів формують іони Ag^+ , зв'язані між собою містковими атомами S ліганду та атомами O *n*-толуенсульфонат-аніону (рис. 1).

Таблиця 1

Деталі рентгеноструктурного аналізу та кристалографічні характеристики
сполуки $[\text{Ag}_2(\text{L})_4(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_2]$

Table 1

Details of X-ray diffraction analysis and crystallographic characteristics
of $[\text{Ag}_2(\text{L})_4(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_2]$ compound

Параметр	Значення
Емпірична формула	$\text{C}_{38}\text{H}_{46}\text{Ag}_2\text{N}_8\text{O}_{10}\text{S}_6$
Номер CCDC*	1811330
T , К	100(2)
Довжина хвилі випромінювання, Å	0,71073 MoK_α
Сингонія	триклінна
Просторова група	$P-1$
Параметри комірки:	
a , Å	12,377(7)
b , Å	14,344(8)
c , Å	15,490(13)
α , град.	101,51(6)
β , град.	112,50(7)
γ , град.	102,08(5)
V , Å ³	2362(3)
Z	2
Усього відбить	12262
Використаних в уточненні відбить з $F > 4\sigma(F_0)$	4588
Кількість уточнюваних параметрів	312
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0,092
$wR(F^2)$	0,254

*Відповідний запис CCDC містить додаткові кристалографічні та інші дані, в тім числі координати та параметри теплових зміщень атомів, для структур представлених в статті. Копію цих даних можна отримати заповнивши аплікаційну форму на сторінці <https://summary.ccdc.cam.ac.uk/structure-summary-manual-request-form> сайту Кембріджського 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).

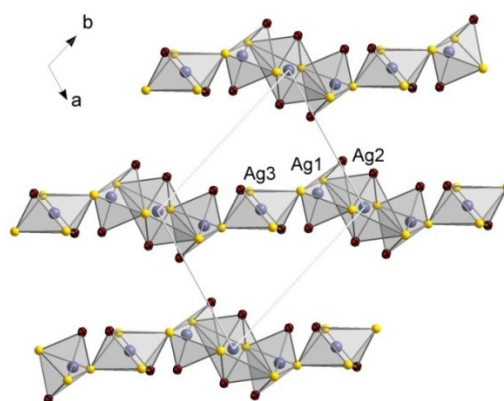


Рис. 1. Укладання полімерних ланцюгів у структурі сполуки 1.

Для наочності зображено лише атоми Ag та їх найближче координаційне оточення

Fig. 1. Polymer chains stacking in the structure of compound 1.

For clarity, only the atoms of Ag and their closest coordination environment are depicted

Таблиця 2

Основні довжини зв'язків та валентні кути у структурі 1

Table 2

Selected bond lengths and valence angles in the structure 1

Зв'язок	$d, \text{Å}$	Кут	$\omega, \text{град.}$
Ag1–S1	2,436(5)	S3–Ag1–S1	103,46(19)
Ag1–S2	2,453(6)	S3–Ag1–S2	106,2(2)
Ag1–S3	2,864(7)	S3–Ag1–O25	83,95(5)
Ag1–O25	2,731(6)	S3–Ag1–O36	77,87(4)
Ag1–O36	2,964(4)	S1–Ag1–O36	100,18(6)
		S1–Ag1–O25	99,00(5)
		O25–Ag1–S2	99,90(6)
		S2–Ag1–O36	70,06(5)
		S2–Ag1–S1	146,2(2)
		O25–Ag1–O36	155,44(6)
Ag2–O26	2,901(7)	S2–Ag2–S3	86,05(5)
Ag2–S3	2,398(5)	S2–Ag2–O26	79,34(4)
Ag2–S2	3,688(2)	S3–Ag2–O26	74,14(5)
Ag3–S1	3,191(9)	S1–Ag3–S4	89,42(5)
Ag3–S4	2,465(7)	S1–Ag3–O15	70,25(5)
Ag3–O15	2,700(5)	O15–Ag3–S4	91,70(5)

У структурі сполуки $[\text{Ag}_2(\text{L})_4(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_2]$ атом Ag1 формує своє оточення з трьох кристалографічно незалежних атомів S трьох різних молекул ліганду та двох атомів O з двох кристалографічно незалежних *n*-толуенсульфонат-аніонів (рис. 2). Згідно із геометричним індексом, запропонованим Едісоном (*Addison*) [13], координаційне оточення атома Ag(I) можна вважати тетрагонально-пірамідальним ($\tau_5=0,15$). У апікальній позиції знаходиться атом S3 (відстань Ag1–S3 становить 2,864(7) Å), а в екваторіальних позиціях розташовані атоми S1, S2, O25 та O36 (вихід Ag1 з усередненої площини основи становить 0,276(2) Å). Атом Ag1 зміщений з центру тетрагону в бік атома O25, в той час як відстань до протилежного атома O36 становить 2,964(4) Å, що є дещо більше, ніж відстань до апікального S3.

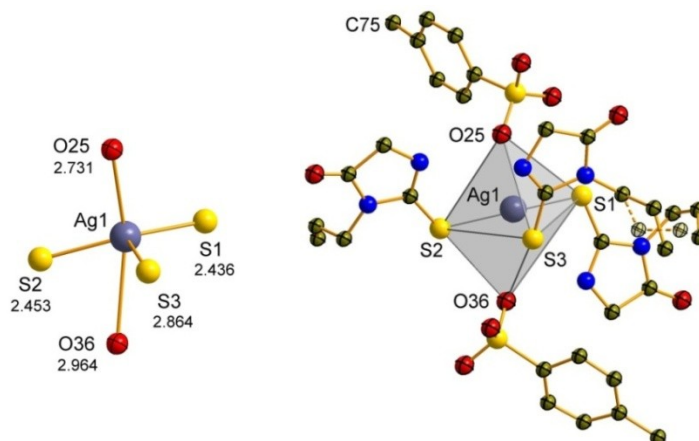


Рис. 2. Координаційне оточення атома Ag1 із зазначеними міжатомними відстанями. Атоми Гідрогену не показані для кращого сприйняття
 Fig. 2. Coordination environment of the Ag1 atom with indicated interatomic distances. Hydrogen atoms are not shown for better clarity

Атом Ag2 має спотворене тетрагонально-біпірамідальне координаційне оточення з чотирьох атомів S тіогруп ліганду та двох атомів O *n*-толуенсульфонат-аніонів (рис. 3). В екваторіальних позиціях перебувають два атоми S3 та два атоми O26, які утворюють паралелограм з кутом O26–Ag2–S3 рівним 74,14(5)°. В апікальних позиціях розташовані атоми S2, відстань до яких становить 3,688(2) Å, що, хоч і є менше за суму ван-дер-ваальсівських радіусів згідно з Бонді (3,52 Å), проте коротше, ніж відповідна відстань згідно з дослідженнями Бацанова (*Batsanov*) та Альвареза (*Alvarez*) (3,90 Å та 4,35 Å, відповідно) [14, 15], що може свідчити про наявність слабкої взаємодії між атомами Ag2 та S2.

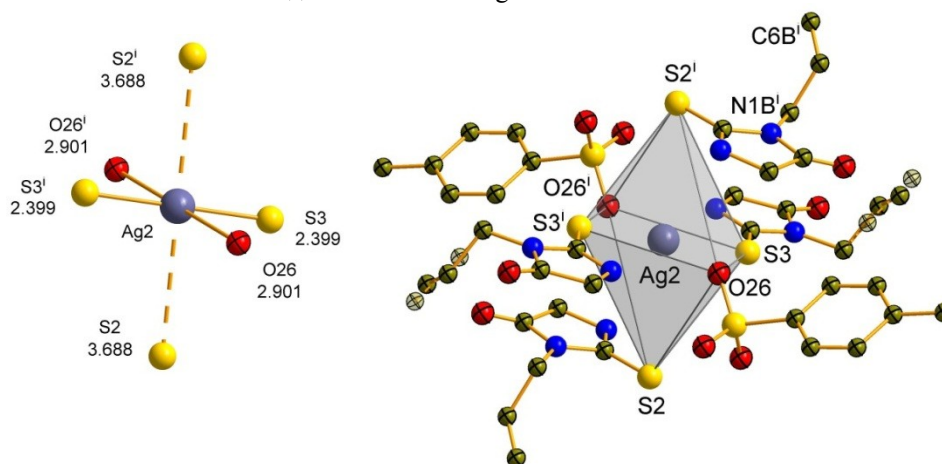


Рис. 3. Координаційне оточення атома Ag2 із зазначеними міжатомними відстанями. Атоми Гідрогену не показані для кращого сприйняття. Код симетрії: (i) 2–*x*, 2–*y*, 1–*z*

Fig. 3. Coordination environment of the Ag2 atom with indicated interatomic distances. Hydrogen atoms are not shown for better clarity. Symmetry code: (i) 2–*x*, 2–*y*, 1–*z*

Атом Ag3 має схоже спотворене тетрагонально-біпірамідальне координаційне оточення з чотирьох атомів S молекул ліганду та двох атомів O *n*-толуенсульфонат-аніонів (рис. 4). В екваторіальних позиціях розташовані два атоми S4 та два атоми O15, які утворюють паралелограм з кутом O15–Ag3–S4, який дорівнює 91,70(5)°. В апікальних позиціях перебувають атоми S1, відстань до яких становить 3,191(9) Å, що значно перевищує відстані до атомів в екваторіальних позиціях (відстань Ag3–S4 становить 2,465(7) Å, а Ag3–O15 – 2,700(5) Å). Також, апікальні атоми S є дещо зміщеними до одного з екваторіальних оксигенів, кут O15–Ag3–S1 становить 70,25(5)°.

Таблиця 3

Геометрія найміцніших водневих зв'язків у структурі комплексу 1

Table 3

Geometry of the strongest hydrogen bonds in the structure of complex 1

Зв'язок	<i>d</i> , Å			
	D–H	H···A	D···A	D–H···A
N2A–H2A···O36	0,88	1,94	2,817(7)	172,8
N2B–H2B···O25	0,88	1,91	2,778(6)	169,6
N2C ⁱ –H2C ⁱ ···O26	0,88	2,12	2,979(5)	163,4
N2D–H2D···O15	0,88	2,06	2,819(9)	143,7

Коди симетрії: (i) 2–*x*, 2–*y*, 1–*z*.

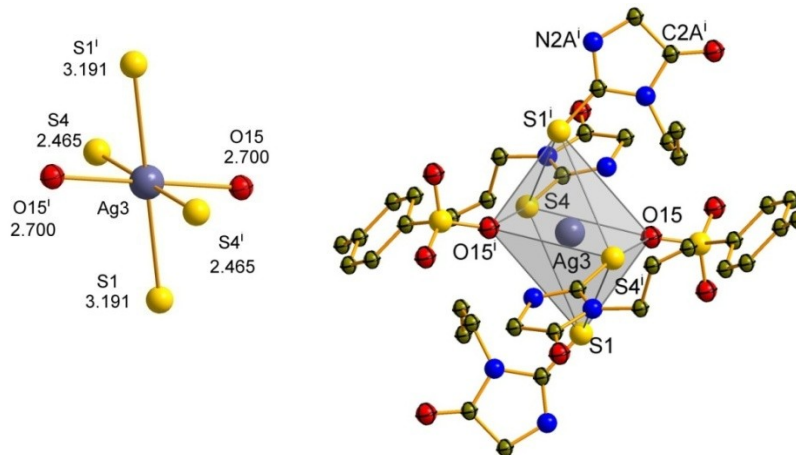


Рис. 4. Координаційне оточення атома Ag₃ із зазначеними міжатомними відстанями. Атоми Гідрогену не показані для кращого сприйняття. Код симетрії: (i) 1-x, 1-y, 1-z
 Fig. 4. Coordination environment of the Ag₃ atom with indicated interatomic distances. Hydrogen atoms are not shown for better clarity. Symmetry code: (i) 1-x, 1-y, 1-z

Атоми оксигену *n*-толуенсуфонат-аніону, крім координації до іонів металу, також беруть участь в утворенні водневих зв'язків. В обох кристалографічно незалежних фрагментах аніону є подібний характер взаємодії з рештою компонентів сполуки, а саме – два атоми оксигену, які також беруть участь у координації до атомів Ag, а також задіяні в утворенні водневих зв'язків, формуючи слабкі N-H...O контакти (Рис. 5).

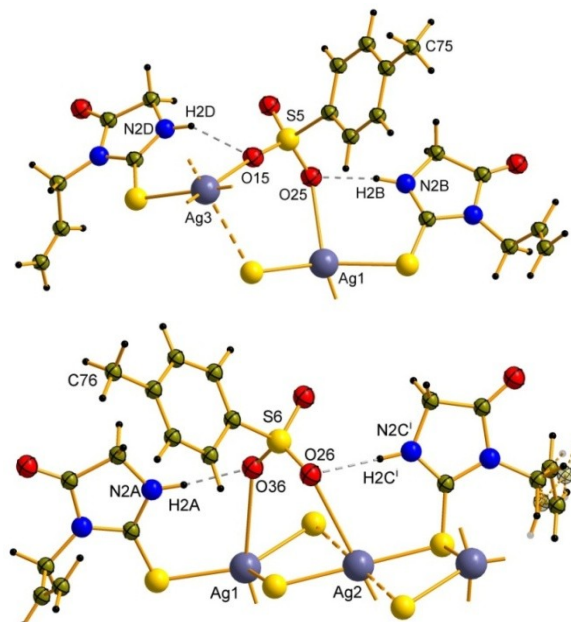


Рис. 5. Найміцніші водневі зв'язки у сполуці 1. Коди симетрії: (i) 2-x, 2-y, 1-z
 Fig. 5. Strongest hydrogen bonds in compound 1. Symmetry codes: (i) 2-x, 2-y, 1-z

Усі чотири кристалографічно незалежні молекули ліганду утворюють по одному водневому зв'язку до атома О аніону. Таким чином, відбувається замикання шестичленного циклу {AgSCNHO} внаслідок участі молекул ліганду в одночасній координації до атома Ag(I) атомом сульфуру та утворенні водневих зв'язків за участю атому гідрогену NH-групи.

1. *Nuno Vale, Fátima Nogueirab, Virgílio E. do Rosário et al.* Primaquine dipeptide derivatives bearing an imidazolidin-4-one moiety at the N-terminus as potential antimalarial prodrugs // *Eur. J. of Med. Chem.* 2009. Vol. 44. P. 2506–2516. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2009.01.018>
2. *Ki-Cheul Lee, Eeda Venkateswararao, Vinay Kumar Sharma et al.* Investigation of amino acid conjugates of (S)-1-[1-(4-aminobenzoyl)-2,3-dihydro-1H-indol-6-sulfonyl]-4-phenyl-imidazolidin-2-one (DW2282) as water soluble anticancer prodrugs // *Eur. J. of Med. Chem.* 2014. Vol. 80. P. 439–446. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2014.04.048>
3. *Carmi C., Cavazzoni A., Zuliani V. et al.* 5-Benzylidene-hydantoin as new EGFR inhibitors with antiproliferative activity // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2006. Vol. 16. P. 4021–4025. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2006.05.010>
4. *Ayşe Ongun Yüce, Esra Telli, Başak Doğru Mert et al.* Experimental and quantum chemical studies on corrosion inhibition effect of 5,5 diphenyl 2-thiohydantoin on mild steel in HCl solution // *J. Mol. Liq.* 2016. Vol. 218. P. 384–392. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.02.087>
5. *Weifeng Zeng, Xiaodong Yang, Xiuli Chen et al.* Conjugated polymers containing 2-thiohydantoin: Detection of cuprous ion, hydrogen peroxide and glucose // *Eur. Polym. J.* 2014. Vol. 61. P. 309–315. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.10.015>
6. *Montaña González M. T., Gómez Ariza J. L., Pino F. et al.* Derivatives of 2-thiohydantoin as spectrophotometric analytical reagents // *Talanta*. 1978. Vol. 25. P. 331–337. DOI: [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(78\)80137-4](https://doi.org/10.1016/0039-9140(78)80137-4)
7. *Atsushi Sugii, Masanobu Matsuo, Yoshihumi Ohara et al.* Studies on 3-substituted-2-thiohydantoin as analytical reagent. II. Polarographic investigation of color reaction of 3-methyl-2-thiohydantoin // *Chem. and Pharm. Bul.* 1974. Vol. 22. P. 1366–1371. DOI: <https://doi.org/10.1248/cpb.22.1366>
8. *Montana Gonzalez M. T., Sanchez Martin A., Gomez Ariza J. L.* Derivatives of 2-thiohydantoin as spectrophotometric analytical reagents // *Mikrochim. Acta [Wien]*. 1982. Vol. II. P. 363–369. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF01197985>
9. *Garst Michael E., Dolby Lloyd J., Esfandiari Shervin et al.* Patent 2007. U. Patent 7.919.630 B2. April 5. 2011.
10. Agilent, CrysAlis PRO, Agilent Technologies, Yarnton. England, 2011.
11. *Sheldrick G. M.* Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Cryst.* 2015. C71. P. 3–8. DOI: <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
12. *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>
13. *Addison A. W., Rao N. T., Reedijk J. et al.* Synthesis, structure, and spectroscopic properties of copper(II) compounds containing nitrogen–sulphur donor ligands; the crystal and molecular structure of aqua[1,7-bis(N-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane]copper(II) perchlorate // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1984. P. 1349–1356. DOI: <https://doi.org/10.1039/DT9840001349>

14. Bondi A. Van der Waals volumes and radii // J. Phys. Chem. 1964. Vol. 68. P. 441–451. DOI: <https://doi.org/10.1021/j100785a001>
15. Alvarez Santiago A cartography of the van der Waals territories // Dalton Trans. 2013. Vol. 42. P. 8617–8636. DOI: <https://doi.org/10.1039/C3DT50599E>

**CRYSTAL STRUCTURE PECULIARITIES OF SILVER (I)
p-TOLUENESULPHONATE COMPLEX WITH
3-ALLYL-2-SULFANYLIDENEIMIDAZOLIDIN-4-ONE OF
[Ag₂(L)₄(CH₃C₆H₄SO₃)₂] COMPOSITION**

A.A. Fedorchuk^{1*}, V. Kinzhybalo², Yu. Slyvka¹, M. Mys'kiv¹

¹Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005, Lviv, Ukraine
e-mail: fa95@i.ua;

²Institute of Low Temperature and Structure Research,
Okolna 2, 50-422 Wroclaw, Poland

Crystalline complex of [Ag₂(L)₄(CH₃C₆H₄SO₃)₂] composition (**1**) (L – 3-allyl-2-sulfanylideneimidazolidin-4-one) has been obtained and studied by X-ray single crystal diffraction. The structure was solved by ShelXT and refined by least squares method on F² by ShelXL software with graphical user interface of OLEX². Atomic displacements for Ag and S atoms have been refined using an anisotropic model and for the C, N and O atoms – using isotropic mode. Hydrogen atoms were placed in geometrically calculated positions and refined as riding atoms with relative isotropic displacement parameters. Complex **1** crystallizes in centro symmetric space group *P*-1: *a* = 12.377(7) Å, *b* = 14.344(8) Å, *c* = 15.490(13) Å, *α* = 101.51(6)°, *β* = 112.50(7)°, *γ* = 102.08(5)°, *V* = 2362(3) Å³. Crystal structure of compound **1**, has a clearly expressed chain character. Coordination polymer is formed by Ag⁺ cations, which are bonded through bridging S atoms of L molecules and O atoms of *p*-toluenesulphonate ions.

In the structure **1**, three crystallography-independent Ag(I) atoms are presented. Each of them possesses a slightly different coordination environment. Coordination surrounding of Ag1 could be treated as tetragonal-pyramidal (*τ*₅ = 0.15). The apical position of metal surrounding is occupied by S atom of one L molecule (Ag1-S3 distance is equal to 2.864(7) Å), equatorial sites are occupied by S1, S2, O25 and O36 atoms (deviation of the Ag1 from the averaged plane of tetragonal-pyramidal base is equal to 0.276(2) Å). Ag2 and Ag3 atoms have similar distorted tetragonal-bipyramidal coordination environment, both of which include four L thiogroup S atoms and two O atoms of two *p*-toluenesulphonate ions. Diverse coordination modes of silver (I) is possible due to the flexibility of ligand allyl group. Hydrogen bonds between NH-group of L molecules and O atoms of CH₃C₆H₄SO₃⁻ anions are formed within one coordination chain.

Keywords: silver(I), coordination compound, imidazolidin-4-one, crystal structure.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2017

Прийнята до друку 11.04.2018