

УДК 548.736:546.561

*А.М. Федько, Ю.И. Слывка, М.Г. Мыськив***СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА π -КОМПЛЕКСОВ Cu(I) С N-АЛЛИЛ-1,2,3-ТРИАЗОЛОМ СОСТАВА $[Cu(C_5H_7N_3)Br]$, $[Cu(C_5H_7N_3)_2(CH_3C_6H_4SO_3)]$ И $[Cu(C_5H_7N_3)(CF_3COO)]$** **Львовский национальный университет имени Ивана Франко**

Методом переменного-токового электрохимического синтеза, исходя из $CuBr_2$, $Cu(p-CH_3C_6H_4SO_3) \cdot xH_2O$, $Cu(CF_3COO)_2 \cdot xH_2O$ и смеси 1-N-аллил-1,2,3-триазола и 2-N-аллил-1,2,3-триазола в ацетонитрильном растворе на медных электродах получены три новые π -комплексы меди(I): $[Cu(C_5H_7N_3)Br]$ (I), $[Cu(C_5H_7N_3)_2(CH_3C_6H_4SO_3)]$ (II) и $[Cu(C_5H_7N_3)(CF_3COO)]$ (III). Соединение I кристаллизуется в триклинной сингонии, пр. гр. P $\bar{1}$: $a=7,107(3)$ Å, $b=7,162(3)$ Å, $c=8,050(3)$ Å, $\alpha=98,83(3)^\circ$, $\beta=106,41(3)^\circ$, $\gamma=100,52(3)^\circ$, $V=377,2(3)$ Å³, $Z=2$. Соединения II и III кристаллизуются в моноклинной сингонии: (II) – пр. гр. P2₁/c: $a=7,977(3)$ Å, $b=31,665(8)$ Å, $c=7,959(3)$ Å, $\beta=101,44(3)^\circ$, $V=1970,4(12)$ Å³, $Z=4$; (III) – пр. гр. P2₁/n: $a=8,215(3)$ Å, $b=10,212(4)$ Å, $c=11,520(4)$ Å, $\beta=93,30(3)^\circ$, $V=964,8(6)$ Å³, $Z=4$. В структурах всех соединений содержится один независимый атом Cu(I) с тригонально-пирамидальной координацией. Наблюдалось изомер-селективное комплексообразование: в соединениях I и II молекула 1-N-аллил-1,2,3-триазола – мостиковая π, σ -дентантная, в соединении III тридентантная молекула 2-N-аллил-1,2,3-триазола полностью проявляет свои координационные возможности, выполняя мостиково-хелатную π, σ -функцию. Соединение II является лишь вторым примером π -комплексов толуолсульфоната меди(I).

Ключевые слова: медь(I), π -комплекс, 1,2,3-триазол, аллильные производные, кристаллическая структура.

Введение

1,2,3-Триазолы – группа гетероциклических соединений, которые широко используются во многих областях, в частности, они известны как флуоресцентные отбеливающие агенты, фотостабилизаторы полимерных материалов, красители, ингибиторы коррозии [1–3]. Вследствие биохимической активности они находят применение в агрохимии и медицине: проявляют антимикробную, противовирусную и противоопухолевую активность [4]. Более того, особенности структуры молекулы 1,2,3-триазола обуславливают его широкое использование в синтезе новых биологически активных веществ. Комплексы d-металлов с производными 1,2,3-триазола, среди которых есть и соединения Cu(I), благодаря относительной дешевизне могут применяться как люминесцентные примеси в органических светодиодах [5]. Комплексы же меди(I) с аллильными производными 1,2,3-бензотриазола и тетразола [6,7] проявляют нелинейные

оптические свойства, благодаря которым могут быть использованы при исследовании процессов развития раковых клеток, что сопровождается изменением содержания меди(I) в здоровых и поврежденных болезнью тканях. Производные 1,2,3-триазола, в частности аллильные, применяются для синтеза новых металлоорганических соединений в аспекте кристаллической инженерии, поскольку они могут координироваться к атому металла различными способами: как одним или двумя атомами азота гетероцикла, так и $-C=C-$ связью аллильной группы. Ранее был изучен ряд π -комплексов Cu(I) с 1-аллил (и 2-аллил) бензотриазолом [8–10] в присутствии различных неорганических анионов. В продолжение этих исследований и с целью изучения координационных особенностей аллильных производных 1,2,3-триазола нами осуществлен синтез и рентгеноструктурный анализ трех новых π -комплексов меди(I) состава $[Cu(Nalt1)Br]$ (1), $[Cu(Nalt1)_2(CH_3C_6H_4SO_3)]$ (2)

и $[\text{Cu}(\text{Nalt}2)(\text{CF}_3\text{COO})]$ (3), где Nalt1 – 1-N-аллил-1,2,3-триазол, а Nalt2 – 2-N-аллил-1,2,3-триазол.

Экспериментальная часть

Синтез

N-Аллилтриазол (Nalt) в виде смеси изомеров Nalt1 и Nalt2 (в соотношении приблизительно 1:1) получен по известной методике [9], исходя из хлористого аллила и 1,2,3-триазола в этаноле в присутствии NaHCO_3 .

π -Комплекс $[\text{Cu}(\text{Nalt}1)\text{Br}]$ (I) в виде качественных монокристаллов получен с помощью переменного-токового электрохимического синтеза [11], исходя из ацетонитрильного раствора смеси Nalt (0,33 г) и CuBr_2 (0,22 г) при напряжении переменного тока на медных электродах 0,55 В в течение 10 дней. Общий объем раствора 4 мл.

Кристаллы соединения



получены упомянутым методом при напряжении на медных электродах 0,70 В в течение 3 дней, исходя из 4 мл этанольного раствора смеси Nalt (0,33 г) и $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (0,42 г).

Монокристаллы комплекса



получены аналогичным методом при напряжении 0,57 В в течение 4 дней, исходя из 4 мл этанольного раствора Nalt (0,33 г) и $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (0,33 г, для $x=2$).

Рентгеноструктурный анализ (РСА)

Массив интегральных интенсивностей отражений для кристалла соединения I получен на монокристалльном дифрактометре Kuma KM-4-CCD (MoK α -излучение, графитовый монохроматор, детектор Mercury CCD), а для кристаллов комплексов II и III – Agilent Xcalibur (MoK α -излучение, графитовый монохроматор, детектор Atlas CCD). Все структуры решены и уточнены с помощью программ SHELXT и SHELXL с использованием интерфейса OLEX² [12]. Позиционные и тепловые параметры всех неводородных атомов для I–III уточнены полноматричным методом наименьших квадратов с использованием F². Аллильная группа лиганда в III разупорядочена в двух позициях с соответствующими заполнениями этих позиций 0,802(8) (C7A, C8A) и 0,198(8) (C7B, C8B). Атомы водорода найдены геометрическим способом и уточнены с фиксированным расстоянием C–H и значениями $U_{\text{iso}}(\text{H})=1,2U_{\text{eq}}(\text{C})$, а для атомов водорода метильной группы в II –

$U_{\text{iso}}(\text{H})=1,5U_{\text{eq}}(\text{C})$. Детали РСА и основные кристаллоструктурные данные для соединений I–III приведены в табл. 1.

Координаты атомов и другие параметры соединений I–III депонированы в Кембриджском банке структурных данных (соответственно № CCDC 1823778, № CCDC 1823783 и № CCDC 1823784): www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Результаты и их обсуждение

В структурах π -комплексов $[\text{Cu}(\text{Nalt}1)\text{Br}]$ (I) и $[\text{Cu}(\text{Nalt}1)_2(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)]$ (II) лигандом выступает молекула 1-N-аллил-1,2,3-триазола (Nalt1) с ожидаемой π, σ -координацией к меди(I). Атом Cu(I) в I находится в тригонально-пирамидальном окружении, образованном C=C-связью аллильной группы, атомом N3 соседней молекулы лиганда и двумя атомами брома. Мостиковый характер как Nalt1, так и атомов Br, способствует реализации бесконечной двойной цепи (рис. 1, табл. 2).

Тригонально-пирамидальное окружение Cu(I) в структуре соединения II формируют две молекулы Nalt1, причем одна – π, σ -мостиковая, другая – координирована к атому Cu(I) лишь наиболее нуклеофильным атомом N триазольного кольца. Апикальное положение тригональной пирамиды Cu(I) занимает атом O аниона толуолсульфоната (рис. 2, табл. 3). Связь C=C аллильной группы второй молекулы Nalt1 не принимает участия в координировании Cu(I). Следует отметить, что соединение II является лишь вторым изученным толуолсульфонатным π -комплексом меди(I) [7]. Среди π -комплексов арилсульфонатов переходных металлов к настоящему времени изучена структура лишь трех соединений Cu(I), причем одна из них является π -комплексом бензолсульфоната Cu(I) с аллильным производным 1,3,4-тиадиазола [13].

Об эффективном взаимодействии Cu–(C=C) в структуре II свидетельствует удлинение π -координированной олефиновой связи C7=C8 аллильной группы Nalt1 до 1,379(3) Å в сравнении со связью C17=C18 (1,321(3) Å) второй молекулы лиганда Nalt1. Выше сказанное также подтверждается достаточно близким расстоянием Cu1–m (1,919(2) Å) и практически полной компланарностью (0,82°) связи C7=C8 с основанием тригональной пирамиды атома металла.

В структуре соединения III лигандом является Nalt2, который выполняет мостиково-хелатную π, σ -функцию, координируясь атомом N1 и двойной связью аллильной группы к од-

Таблица 1

Детали PCA и основные кристаллоструктурные данные для соединений I–III

Характеристика	Соединение		
	I	II	III
Эмпирическая формула	C ₅ H ₇ BrCuN ₃	C ₁₇ H ₂₁ CuN ₆ O ₃ S	C ₇ H ₇ CuF ₃ N ₃ O ₂
M, г/моль	252,59	453,01	285,71
T, К	150	100	100
Сингония	Триклинная	Моноклиная	Моноклиная
Излучение	MoK _α	MoK _α	MoK _α
Пространственная группа	P 1̄	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n
a, Å	7,107(3)	7,977(3)	8,215(3)
b, Å	7,162(3)	31,665(8)	10,212(4)
c, Å	8,050(3)	7,959(3)	11,520(4)
α, град,	98,83(3)	90	90
β, град,	106,41(3)	101,44(3)	93,30(3)
γ, град,	100,52(3)	90	90
V, Å ³	377,2(3)	1970,4(12)	964,8(6)
Z	2	4	4
ρ(выч.), г/см ³	2,224	1,527	1,967
μ, мм ⁻¹	8,113	1,246	2,298
F(000)	244,0	936,0	568,0
Размер кристалла, мм	0,64×0,40×0,31	0,68×0,16×0,11	0,38×0,30×0,14
θ _{min} ÷θ _{max} , град,	3,0÷36,8	2,7÷29,4	3,2÷29,3
Граничные значения индексов Миллера	-11≤h≤8, -9≤k≤12, -10≤l≤12	-10≤h≤10, -41≤k≤42, -10≤l≤9	-10≤h≤11, -9≤k≤13, -15≤l≤12
Количество рефлексов:			
измеренных	4920	30722	4700
независимых	2740	4989	2245
использованных при уточнении, I≥2σ(I)	2492	4573	1930
Количество независимых параметров	91	254	154
S по F ²	1,057	1,015	1,033
R[F ² >2σ(F ²)]	0,0449	0,0352	0,0309
wR(F ²)	0,1327	0,0933	0,0725
Максимальный и минимальный остаточной элемент плотности, е·Å ⁻³	1,10 и -1,39	0,50 и -0,46	0,98 и -0,51

Таблица 2

Основные длины связей (d) и валентные углы (ω) в структуре I

Связь	d, Å	Угол	ω, град
CuI–C7 ⁱⁱ	2,087(3)	N3–CuI–m ⁱⁱ	126,03(6)
CuI–C8 ⁱⁱ	2,071(3)	N3–CuI–Br1	101,36(8)
C7 ⁱⁱ –C8 ⁱⁱ	1,355(4)	N3–CuI–Br1 ⁱ	100,46(8)
CuI–N3	1,997(3)	N3–CuI–C7 ⁱⁱ	144,71(6)
CuI–Br1	2,476(1)	N3–CuI–C8 ⁱⁱ	107,09(6)
CuI–Br1 ⁱ	2,600(1)	C7 ⁱⁱ –CuI–C8 ⁱⁱ	38,04(12)
CuI–m ⁱⁱ	1,965(3)	C6–C7–C8	122,1(3)

Примечание: m – середина связи C7=C8; коды симметрии: (i) 2–x, 1–y, 2–z; (ii) x, y, 1+z.

Таблица 3

Основные длины связей (d) и валентные углы (ω) в структуре II

Связь	d, Å	Угол	ω, град
CuI–C7 ⁱ	2,045(2)	O1–CuI–m ⁱ	104,01(7)
CuI–C8 ⁱ	2,033(2)	O1–CuI–N13	90,22(6)
CuI–O1	2,2471(8)	O1–CuI–N3	95,56(7)
C7–C8 ⁱ	1,379(3)	O1–CuI–C7 ⁱ	101,69(7)
CuI–N3	2,000(2)	O1–CuI–C8 ⁱ	104,67(7)
CuI–N13	2,009(2)	C7 ⁱ –CuI–C8 ⁱ	39,53(8)
CuI–m ⁱ	1,919(2)	C6–C7–C8	122,6(2)

Примечание: ⁱm – середина связи C7=C8; коды симметрии: (i) -1+x, y, z.

Synthesis and crystal structure of Cu(I) π-complexes with N-allyl-1,2,3-triazole of [Cu(C₅H₇N₃)Br], [Cu(C₅H₇N₃)₂(CH₃C₆H₄SO₃)] and [Cu(C₅H₇N₃)(CF₃COO)] composition

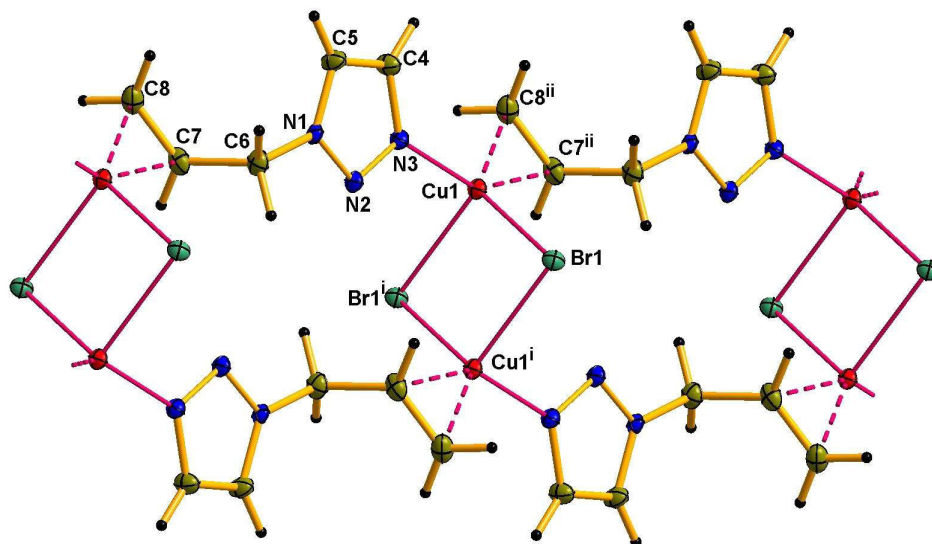


Рис. 1. Фрагмент кристаллической структуры соединения I. Коды симметрии: (i) $2-x, 1-y, 2-z$; (ii) $x, y, 1+z$

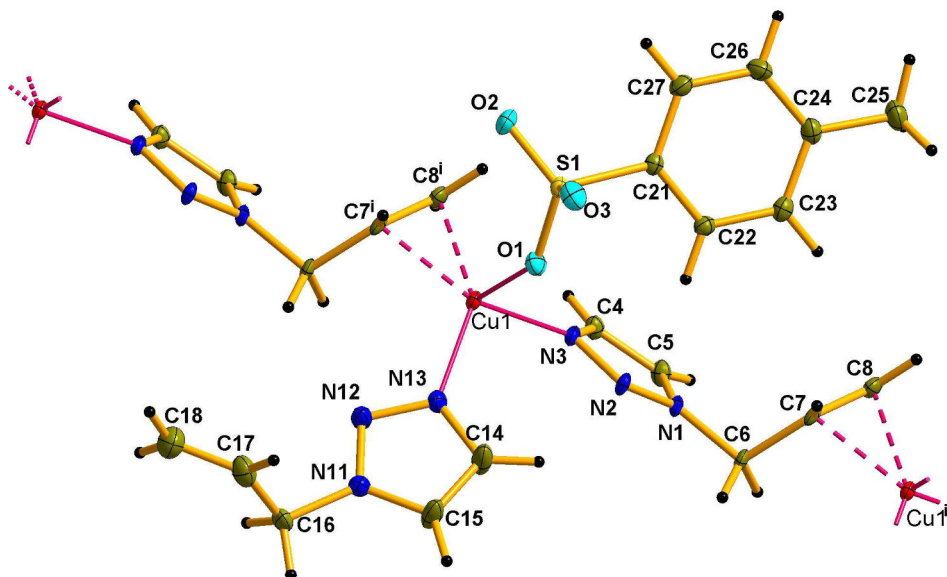


Рис. 2. Фрагмент кристаллической структуры соединения II. Коды симметрии: (i) $-1+x, y, z$; (ii) $1+x, y, z$

ному атому Cu1, а атомом N3 – к соседнему атому металла (рис. 3,а, табл. 4). Подобным строением обладает ранее изученный π -комплекс CuClO_4 с 2-N-аллилбензотриазолом – $[\text{Cu}(2\text{-all-bta})\text{ClO}_4]$ [9] (рис. 3,б), в структуре которого наблюдается удлинение связи $\text{C}8=\text{C}9$ ($1,349(6)$ Å), сопоставимое с длиной связи $\text{C}7=\text{C}8$ ($1,352(5)$ Å) в комплексе 3.

Наблюдаемая селективность координации лиганда Nalt1 либо Nalt2 в структуре π -комплексов I–III согласуется с теорией ЖМКО: Cu^+ является мягкой кислотой Пирсона, как, в принципе, и анион Br^- . Атом N триазольного ядра – основание немного жёстче Br^- , однако, несколь-

Таблица 4
Основные длины связей (d) и валентные углы (ω) в структуре III

Связь	d, Å	Угол	ω , град
Cu1–C7A	2,099(3)	O1–Cu1–m	108,50(3)
Cu1–C8A	2,147(3)	O1–Cu1–N1	102,39(8)
Cu1–O1	2,069(2)	O1–Cu1–N3 ⁱ	105,40(8)
C7A–C8A	1,352(5)	O1–Cu1–C7A	101,26(10)
Cu1–N3 ⁱ	2,008(2)	O1–Cu1–C8A	113,84(14)
Cu1–N1	2,064(2)	C7A–Cu1–C8A	37,11(14)
Cu–m	2,013(3)	C6–C7A–C8A	122,2(3)

Примечание: *m – середина связи $\text{C}7=\text{C}8$, код симметрии: (i) $0,5-x, 0,5+y, 0,5-z$.

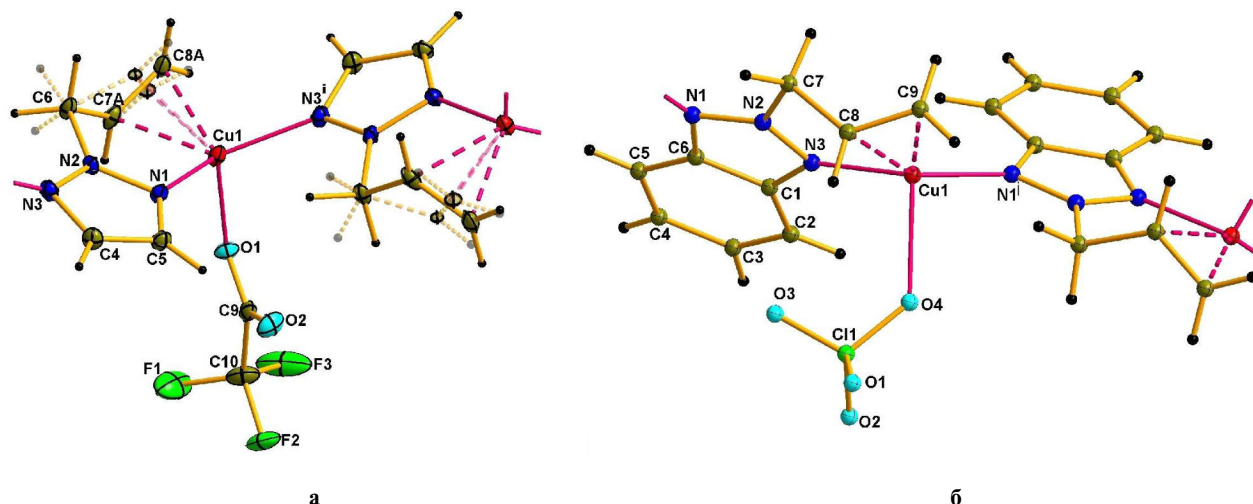


Рис. 3. Координационный узел Cu(I) в π -комплексах III (а) и $[\text{Cu}(2\text{-N-аллилбензотриазол})\text{ClO}_4]$. Код симметрии: (i) $0,5-x, 0,5+y, 0,5-z$. Разупорядоченная аллильная группа с $K3P=0,198(8)$ представлена разорванными линиями

ко мягче, чем атом О трифторацетатного аниона. Вследствие этого в структуре комплекса I в координационную сферу Cu(I), помимо двух атомов брома, входит связь C=C аллильной группы (мягкое основание) лиганда Nalt1 и лишь один триазольный атом N3, обладающий преимущественно большей нуклеофильностью по сравнению с также доступным атомом N2 этого же лиганда или двух практически эквивалентных атомов азота второго изомера Nalt2. Напротив, в присутствии более жесткого аниона CF_3COO^- в координации металла участвует молекула изомера Nalt2, задействуя в формировании координационного окружения меди(I) и связь C=C, и два атома N1 и N3 триазольного ядра. Что касается комплекса II, то, по-видимому, стерический эффект, создаваемый анионом толуолсульфоната способствует тому, что в окружение металла, кроме атома О самого аниона и одной связи C=C аллильной группы, входят также по одному наиболее нуклеофильному атому N3 от двух кристаллографически независимых молекул Nalt1. Сказанное выше подтверждается также изученным ранее примером изомер-селективного комплексообразования π -соединений Cu(I) со смесью изомеров N-аллилбензотриазола – 1-аллилбензотриазолом-1,2,3 (1-All-bta) и 2-аллилбензотриазолом-1,2,3 (2-All-bta), которое наблюдалось в случае π, σ -комплексов $[\text{Cu}(1\text{-All-bta})\text{Cl}]$, $[\text{Cu}(1\text{-All-bta})\text{NO}_3]$ и $[\text{Cu}(1\text{-All-bta})\text{Cl}_{0,85}\text{Br}_{0,15}]$ [14,15], а также $[\text{Cu}(2\text{-All-bta})\text{ClO}_4]$, $[\text{Cu}(2\text{-All-bta})\text{H}_2\text{O}]\text{BF}_4$ и $[\text{Cu}(2\text{-All-bta})\text{HSO}_4]$ [9]. В последних трех соединениях именно изомер 2-All-bta (как и в соединении III изомер Nalt2), благодаря π, σ -хелатно-мостиковой функции, способствует их стабильности.

Благодарность

Авторы благодарны доктору Кинжибало В.В. (Институт низких температур и структурных исследований им. В. Тшебятковского ПАН) за получение дифрактометрических массивов кристаллов соединений I–III.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Synthesis and characterization of fluorescent brightening agents with chiral 2(5H)-furanone and bis-1,2,3-triazole structure* / J.-P. Huo, J.-C. Luo, W. Wu, J.-F. Xiong, G.-Z. Mo, Z.-Y. Wang // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2013. – Vol.52. – No. 34. – P.11850-11857.
2. *1,2,3-Triazole derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium: experimental and computational chemistry studies* / Q. Ma, S. Qi, X. He, Y. Tang, G. Lu // *Corros. Sci.* – 2017. – Vol.129. – P.91-101.
3. *Design, synthesis, and in vitro biological evaluation of 1H-1,2,3-triazole-4-carboxamide derivatives as new anti-influenza A agents targeting virus nucleoprotein* / H. Cheng, J. Wan, M.-I. Lin, Y. Liu, X. Lu, J. Liu, Y. Xu, J. Chen, Z. Tu, Y.-S.E. Cheng, K. Ding // *J. Med. Chem.* – 2012. – Vol.55. – No. 5 – P.2144-2153.
4. *The 1,2,3-triazole ring as a bioisostere in medicinal chemistry* / E. Bonandi, M.S. Christodoulou, G. Fumagalli, D. Perdicchia, G. Rastelli, D. Passarella // *Drug. Discov. Today* – 2017. – Vol.22. – No. 10 – P.1572-1581.
5. *Sustainable metal complexes for organic light-emitting diodes (OLEDs)* / C. Bizzarri, E. Spuling, D.M. Knoll, D. Volz, S. Brase. // *Coord. Chem. Rev.* – 2017 (in press). Available at: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.09.011>.
6. *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 / Yu. Slyvka, A.A. Fedorchuk, N.T. Pokhodylo, T. Lis, I.V. Kityk, M.G. Mys'kiv // *Polyhedron*. – 2018. – Vol.147. – P.86-93.

7. *Synthesis*, structural and NLO properties of the novel copper(I) *p*-toluenesulfonate π -complex with 1-allyloxybenzotriazole / Yu. Slyvka, A.A. Fedorchuk, E. Goreshnik, G. Lakshminarayana, I.V. Kityk, P. Czaja, M. Mys'kiv // *Chem. Phys. Lett.* – 2018. – Vol.694. – P.112-119.

8. *Goreshnik E.A., Slyvka Yu.I., Mys'kiv M.G.* The first example of a direct $\text{Cu}^+ - \text{SiF}_6^{2-}$ bond. Synthesis and crystal structure of two closely related copper(I) hexafluorosilicate π -complexes with 1-allylbenzotriazole of $[\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3(\text{C}_3\text{H}_5))_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{SiF}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3(\text{C}_3\text{H}_5))_2(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SiF}_6$ composition // *Inorg. Chim. Acta*. – 2011. – Vol.377. – No. 1. – P.177-180.

9. *Isomer-selective* complexation of copper(I) ionic salts towards 1- and 2-allylbenzotriazoles. Synthesis and characterization of $\text{CuBF}_4 \cdot 2\text{-all-bta} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuClO}_4 \cdot 2\text{-all-bta}$, $\text{CuClO}_4 \cdot 1\text{-all-bta} \cdot 2\text{-all-bta}$ and $\text{CuHSO}_4 \cdot 2\text{-all-bta}$ – the first known example of CuHSO_4 π -complexes / E.A. Goreshnik, A.A. Vakulka, Yu.I. Slyvka, M.G. Mys'kiv // *J. Organomet. Chem.* – 2012. – Vol.710. – P.1-5.

10. *Goreshnik E.A.* Synthesis and crystal structure of copper(I) chloride π -complex with 1-allylbenzotriazole of $\text{CuCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3(\text{C}_3\text{H}_5)$ composition // *Pol. J. Chem.* – 1999. – Vol.73. – No. 8. – P.1253-1258.

11. *Sposib syntezu monokystaliv ionnykh kuprum(I)-olefinovykh spolkov* / Yu.I. Slyvka, O.V. Pavlyuk, M.Yu. Luk'yanov, M.G. Mys'kiv. Ukrainian Patent 118819U, Bull. № 16, 2017.

12. *OLEX2 a complete* structure solution, refinement and analysis program / O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea, J.A.K. Howard, H. Puschmann // *J. Appl. Cryst.* – 2009. – Vol.42. – P.339-341.

13. *Ligand-forced* dimerization of copper(I)-olefin complexes bearing a 1,3,4-thiadiazole core / B. Ardan, V. Kinzhybalo, Yu. Slyvka, O. Shyuka, M. Luk'yanov, T. Lis, M. Mys'kiv // *Acta Crystallogr. Section C*. – 2017. – Vol.73. – No. 1. – P.36-46.

14. *Goreshnik E.A., Mys'kiv M.G.* Synthesis and crystal structure of copper(I) nitrate π -complex with 1-allylbenzotriazole of equimolar composition // *Acta Chim. Slov.* – 2011. – Vol.58. – No. 4. – P.772-776.

15. *Goreshnik E.A., Mykhalichko B.M., Davydov V.N.* Changes in the conformational parameters of 1-allylbenzotriazole in a mixed halide π -complex $[\text{CuCl}_{0.85}\text{Br}_{0.15}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{CH}_2=\text{CH}_2)]$ under the action of bromine atoms // *J. Struct. Chem.* – 2005. – Vol.46. – P.172-176.

Поступила в редакцію 06.06.2018

СИНТЕЗ І КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА π -КОМПЛЕКСІВ Cu(I) З N-АЛІЛ-1,2,3-ТРИАЗОЛОМ СКЛАДУ $[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_3)\text{Br}]$, $[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_3)_2(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)]$ І $[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_3)(\text{CF}_3\text{COO})]$

A.M. Федько, Ю.І. Сливка, М.Г. Миськів

Методом змінно-струмового електрохімічного синтезу, виходячи із ацетонітрильних розчинів CuBr_2 , $\text{Cu}(n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3) \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ та суміші 1-N-аліл-1,2,3-триазолу і 2-N-аліл-1,2,3-триазолу, на мідних електродах одержано три нових π -комплекси купруму(I): $[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_3)\text{Br}]$ (I), $[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_3)_2(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)]$ (II) та $[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_3)(\text{CF}_3\text{COO})]$ (III). Сполука I кристалізується в триклінній сингонії, пр. гр. P $\bar{1}$: $a=7,107(3)$ Å, $b=7,162(3)$ Å, $c=8,050(3)$ Å, $\alpha=98,83(3)^\circ$, $\beta=106,41(3)^\circ$, $\gamma=100,52(3)^\circ$, $V=377,2(3)$ Å³, $Z=2$. Комплекси II та III кристалізуються в моноклінній сингонії, (II) – пр. гр. P $2_1/c$: $a=7,977(3)$ Å, $b=31,665(8)$ Å, $c=7,959(3)$ Å, $\beta=101,44(3)^\circ$, $V=1970,4(12)$ Å³, $Z=4$; (III) – пр. гр. P $2_1/n$: $a=8,215(3)$ Å, $b=10,212(4)$ Å, $c=11,520(4)$ Å, $\beta=93,30(3)^\circ$, $V=964,8(6)$ Å³, $Z=4$. У структурах всіх трьох сполук наявний один кристалографічно незалежний атом Cu(I) з тригонально-пірамідальною координацією. Виявлено ізомер-селективне комплексоутворення: в сполуках I та II молекула 1-N-аліл-1,2,3-триазолу – місточкова π, σ -дентантна, в сполуці III тридентатна молекула 2-N-аліл-1,2,3-триазолу повністю проявляє свої координаційні можливості, виконуючи місточково-хелатну π, σ -функцію. Сполука II є другим структурно вивченим π -комплексом купрум(I) *p*-толуенсульфонату.

Ключові слова: купрум(I), π -комплекс, 1,2,3-триазол, алільні похідні, кристалічна структура.

SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF Cu(I) π -COMPLEXES WITH N-ALLYL-1,2,3-TRIAZOLE OF $[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_3)\text{Br}]$, $[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_3)_2(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)]$ AND $[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_3)(\text{CF}_3\text{COO})]$ COMPOSITION

A.M. Fed'ko, Yu.I. Slyvka, M.G. Mys'kiv

Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, Ukraine

Using the alternating-current electrochemical technique, three novel copper(I) π -complexes $[\text{Cu}(\text{Nalt1})\text{Br}]$ (I), $[\text{Cu}(\text{Nalt1})_2(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)]$ (II) and $[\text{Cu}(\text{Nalt2})(\text{CF}_3\text{COO})]$ (III) were synthesized from acetonitrile solutions of the mixture of 1-N-allyl-1,2,3-triazole and 2-N-allyl-1,2,3-triazole and the corresponding copper(II) salts (CuBr_2 , $\text{Cu}(n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3) \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). The compounds were studied by single crystal X-ray diffraction: (I) sp. gr. P $\bar{1}$: $a=7.107(3)$ Å, $b=7.162(3)$ Å, $c=8.050(3)$ Å, $\alpha=98.83(3)^\circ$, $\beta=106.41(3)^\circ$, $\gamma=100.52(3)^\circ$, $V=377.2(3)$ Å³, $Z=2$; (II) sp. gr. P $2_1/c$: $a=7.977(3)$ Å, $b=31.665(8)$ Å, $c=7.959(3)$ Å, $\beta=101.44(3)^\circ$, $V=1970.4(12)$ Å³, $Z=4$; (III) sp. gr. P $2_1/n$: $a=8.215(3)$ Å, $b=10.212(4)$ Å, $c=11.520(4)$ Å, $\beta=93.30(3)^\circ$, $V=964.8(6)$ Å³, $Z=4$. Structures I–III are characterized by the presence of one crystallographically independent Cu(I) ion, possessing trigonal-pyramidal environment. Isomer-selective complexation toward copper(I) ion was observed: π, σ -bridged 1-N-allyl-1,2,3-triazole molecule is coordinated to metal centers in structures I and II, while 2-N-allyl-1,2,3-triazole fully realizes its coordination ability and is bonded to copper(I) atoms in π, σ -chelate bridging mode. Complex III is the second-known structurally studied copper(I) π -complex with *p*-toluenesulfonate ion.

Keywords: copper(I); π -complex; 1,2,3-triazole; allyl derivatives; crystal structure.

REFERENCES

1. Huo J.-P., Luo J.-C., Wu W., Xiong J.-F., Mo G.-Z., Wang Z.-Y. Synthesis and characterization of fluorescent brightening agents with chiral 2(5H)-furanone and bis-1,2,3-triazole structure. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, vol. 52, pp. 11850-11857.
2. Ma Q., Qi S., He X., Tang Y., Lu G. 1,2,3-Triazole derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium: experimental and computational chemistry studies. *Corrosion Science*, 2017, vol. 129, pp. 91-101.
3. Cheng H., Wan J., Lin M.-I., Liu Y., Lu X., Liu J., Xu Y., Chen J., Tu Z., Cheng Y.-S.E., Ding K. Design, synthesis, and in vitro biological evaluation of 1H-1,2,3-triazole-4-carboxamide derivatives as new anti-influenza A agents targeting virus nucleoprotein. *Journal of Medicinal Chemistry*, 2012, vol. 55, pp. 2144-2153.
4. Bonandi E., Christodoulou M.S., Fumagalli G., Perdicchia D., Rastelli G., Passarella D. The 1,2,3-triazole ring as a bioisostere in medicinal chemistry. *Drug Discovery Today*, 2017, vol. 22, pp. 1572-1581.
5. Bizzarri C., Spuling E., Knoll D.M., Volz D., Brase S. Sustainable metal complexes for organic light-emitting diodes (OLEDs). *Coordination Chemistry Reviews*, 2017, in press. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.09.011>.
6. Slyvka Yu.I., Fedorchuk A.A., Pokhodylo N.T., Lis T., Kityk I.V., Mys'kiv M.G. 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, pp. 86-93.
7. Slyvka Yu., Fedorchuk A.A., Goresnik 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. *Chemical Physics Letters*, 2018, vol. 694, pp. 112-119.
8. Goresnik E.A., Slyvka Yu.I., Mys'kiv M.G. The first example of a direct $\text{Cu}^+ - \text{SiF}_6^{2-}$ bond. Synthesis and crystal structure of two closely related copper(I) hexafluorosilicate π -complexes with 1-allylbenzotriazole of $[\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3(\text{C}_3\text{H}_5)_2)(\text{H}_2\text{O})_2\text{SiF}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3(\text{C}_3\text{H}_5)_2)(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SiF}_6$ composition. *Inorganica Chimica Acta*, 2011, vol. 377, pp. 177-180.
9. Goresnik E.A., Vakulka A.A., Slyvka Yu.I., Mys'kiv M.G. Isomer-selective complexation of copper(I) ionic salts through 1- and 2-allylbenzotriazoles. Synthesis and characterization of $\text{CuBF}_4 \cdot 2\text{-all-bta} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuClO}_4 \cdot 2\text{-all-bta}$, $\text{CuClO}_4 \cdot 1\text{-all-bta} \cdot 2\text{-all-bta}$ and $\text{CuHSO}_4 \cdot 2\text{-all-bta}$ – the first known example of CuHSO_4 π -complexes. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2012, vol. 710, pp. 1-5.
10. Goresnik E.A. Synthesis and crystal structure of copper(I) chloride π -complex with 1-allylbenzotriazole of $\text{CuCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3(\text{C}_3\text{H}_5)$ composition. *Polish Journal of Chemistry*, 1999, vol. 73, pp. 1253-1258.
11. Slyvka Yu.I., Pavlyuk O.V., Luk'yanov M.Yu., Mys'kiv M.G., *Sposib syntezu monokystaliv ionnykh kuprum(I)-olefinovykh spoluk* [Method for the synthesis of the single crystals of ionic copper(I)-olefinic coordination compounds]. Patent UA, no. 118819U, 2017. (in Ukrainian).
12. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. *Journal of Applied Crystallography*, 2009, vol. 42, pp. 339-341.
13. Ardan B., Kinzhybalov V., Slyvka Y., Shyyka 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 Crystallographica Section C: Structural Chemistry*, 2017, vol. 73, pp. 36-46.
14. Goresnik E.A., Mys'kiv M.G. Synthesis and crystal structure of copper(I) nitrate π -complex with 1-allylbenzotriazole of equimolar composition. *Acta Chimica Slovenica*, 2011, vol. 58, pp. 772-776.
15. Goresnik E.A., Mykhalichko B.M., Davydov V.N. Changes in the conformational parameters of 1-allylbenzotriazole in a mixed halide π -complex $[\text{CuCl}_{0.85}\text{Br}_{0.15}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{CH}_2=\text{CH}_2)]$ under the action of bromine atoms. *Journal of Structural Chemistry*, 2005, vol. 46, pp. 172-176.