

УДК 548.736: 547.539.16

**СИНТЕЗ ТА КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА π -КОМПЛЕКСУ КУПРУМУ(I)
СУЛЬФАМАТУ 32-(N-АЛІЛ)-АМІНО-5-МЕТИЛ-1,3,4-ТІАДІАЗОЛОМ
СКЛАДУ $[\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_3\text{S}_2)_2(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2]$**

М. Лук'янов*, Ю. Сливка, Б. Ардан, М. Миськів

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: mykhailo.lukyanov@lnu.edu.ua*

Кристали π -комплексу складу $[\text{Cu}_2(\text{Mepeta})_2(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2]$ (**1**), (де *Mepeta*–2-(N-аліл)-аміно-5-метил-1,3,4-тіадіазол), одержані методом змінно струмного електрохімічного синтезу й рентгеноструктурно досліджено методом монокристала. Сполука кристалізується у триклінній сингонії: просторова група *P*-1, $a = 7,799(2)$, $b = 8,054(3)$, $c = 10,165(2)$ Å, $\alpha = 96,003(7)$, $\beta = 109,17(3)$, $\gamma = 112,95(3)^\circ$, $V = 535,2(3)$ Å³, $Z = 1$, $D_x = 1,954(3)$ г/см³, $R(F) = 0,056$ для 2052 незалежних відбиттів з $F \geq 4\sigma(F_0)$. Органічний ліганд *Mepeta* у сполуці **1** виконує містково-хелатну функцію, координуючись до іона металу кратним зв'язком алільної групи та двома атомами нітрогену гетероциклу, формуючи центросиметричний димер $[\text{Cu}_2(\text{Mepeta})_2(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2]$. Координаційний поліедр купруму (I) доповнюється атомом N сульфамат-аніона.

Ключові слова: купрум (I), сульфамат-аніон, π -комплекс, 1,3,4-тіадіазол, кристалічна структура.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.5901.157>

Інтерес фахівців із різних галузей до похідних 1,3,4-тіадіазолів викликаний можливістю їх застосування у багатьох сферах: медицині, хімічній промисловості, органічному синтезі та сільському господарстві [1–4]. Сьогодні також ретельно вивчаються комплекси перехідних металів, до складу яких входять молекули 1,3,4-тіадіазолів, що обумовлено низкою цінних їх властивостей [5–6]. З погляду кристалічної інженерії цей гетероцикл вирізняється ще й тим, що у його кільці присутні одразу кілька гетероатомів, а прищепленням до нього різних за природою замісників можна впливати на комплексоутворення з солями металів.

Для доповнення вже існуючої групи сполук [7–8] та глибшого розуміння координаційної поведінки алільних похідних 1,3,4-тіадіазолів у реакціях комплексоутворення з солями купруму (I) ми отримали та рентгеноструктурно дослідили новий π -комплекс складу $[\text{Cu}_2(\text{Mepeta})_2(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2]$ (**1**), (де *Mepeta*–2-(N-аліл)-аміно-5-метил-1,3,4-тіадіазол).

Ліганд *Mepeta*, добутий за відомою реакцією Пульвермахера при взаємодії алілтіосемікарбазиду з ацетилхлоридом, детально описаний у [7].

Сполуку $[\text{Cu}_2(\text{Mepeta})_2(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2]$ одержано методом змінно-струмного електрохімічного синтезу [9, 10] із суміші, приготовленої змішуванням пропанольного розчину *Mepeta* та водного розчину $\text{Cu}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Впродовж трьох діб на електродах реактора утворились прозорі безбарвні кристали сполуки у формі блоків.

За допомогою фотометоду проведено попереднє визначення параметрів ґратки і дифракційний клас кристалів одержаної сполуки. Дифракційний масив для комплексу отримано на монокристальному дифрактометрі Rigaku AFC7, обладнаному детектором Mercury CCD при 200 К: графітовий монохроматор, $\text{MoK}\alpha$ -випромінювання, ω -сканування, низькотемпературна приставка. Дифракційні дані опрацьовано за допомогою програми Rigaku Crystal Clear[11]. Структуру розв'язано й уточнено за допомогою програм SHELXS та SHELXL з використанням відповідного графічного інтерфейсу програми WinGX[12–15]. Позиції більшості негідрогенових атомів знайдено прямими методами, а решти – з різницевих синтезів Фур'є. Координати та параметри теплових зміщень негідрогенових атомів уточнено повноматричним анізотропним методом на основі масиву $F^2(hkl)$. Позиції атомів гідрогену в **1** знайдено з геометричних міркувань й уточнені в моделі “вершника”. Поправку на поглинання введено аналітичним методом [16].

Кристаліграфічні параметри сполуки та умови дифракційного експерименту подано в табл. 1, координати та ізотропні параметри зміщення атомів – у табл. 2, основні довжини зв'язків та валентні кути – у табл. 3.

Таблиця 1

Кристаліграфічні параметри та умови рентгенівського експерименту для сполуки $[\text{Cu}_2(\text{Mepeta})_2(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2]$

Table 1

Crystallographic data and experimental details for structure of $[\text{Cu}_2(\text{Mepeta})_2(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2]$

Параметр	Значення
Емпірична формула	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{Cu}_2\text{N}_8\text{O}_6\text{S}_4$
M , г/моль	629,76
Розмір кристала	$0,10 \times 0,10 \times 0,09$
T , К	200
Колір, форма	Безбарвні блоки
Дифрактометр	Rigaku AFC7
Довжина хвилі випромінювання, Å	0,71069,
Просторова група	$P-1$
Параметри елементарної комірки:	
a , Å	7,7994(18)
b , Å	8,054(3)
c , Å	10,165(2)
α , °	96,003(7)
β , °	109,168(4)
γ , °	112,949(5)
V , Å ³	535,2(3)
Z	1
D_x	1,954(3)
μ , мм ⁻¹	2,43
$F(000)$	320
hkl	$-10 < h < 10; -11 < k < 10; -12 < l < 12$
Усього відбить	5263
Відбить з $F \geq 4\sigma(F_0)^*$	2052

Закінчення табл. 1

Кількість уточнюваних параметрів	145
$2\theta_{\text{макс}}$, °	58,4
Вагова схема	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0966P)^2 + 0,9444P]**$
$R(F)$ ($F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$); $R_w(F)$	0,056; 0,162
Goof	1,12
Макс. і мін. залишкова ел. густина, е·Å ⁻³	1,21 і -0,85

* Уведено поправку на фактори Лоренца і поляризації.

** $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$.

Таблиця 2

Координати атомів та їхні параметри теплових зміщень у структурі сполуки **1**

Table 2

Coordinates and thermal displacements parameters of atoms in the structure of the compound **1**

Атом	x/y	y/b	z/c	$U_{\text{екв}}/U_{\text{ізо}}$, Å ² *
Cu1	0,12336(7)	0,07023(6)	0,69000(5)	0,0316(2)
S1	0,2685(2)	0,5546(2)	0,4956(3)	0,0382(3)
C2	0,1961(6)	0,4338(5)	0,6152(5)	0,0309(8)
N3	0,0936(5)	0,2506(5)	0,5600(4)	0,0280(7)
N4	0,0641(5)	0,1987(5)	0,4151(4)	0,0290(7)
S2	0,5728(2)	0,0587(2)	0,7479(2)	0,0338(3)
O1	0,6962(7)	0,0364(9)	0,6763(5)	0,0833(2)
O2	0,4699(7)	-0,1050(6)	0,7863(6)	0,0872(2)
O3	0,6748(5)	0,2242(5)	0,8626(4)	0,0548(1)
N7	0,2420(6)	0,5222(5)	0,7508(4)	0,0400(8)
H1N7	0,3094	0,6422	0,7796	0,048*
N1	0,3804(5)	0,0805(6)	0,6279(4)	0,0383(8)
H1N1	0,3262	-0,0109	0,5461	0,046*
H2N1	0,4335	0,1901	0,6068	0,046*
C5	0,1475(6)	0,3415(6)	0,3680(5)	0,0343(9)
C6	0,1803(7)	0,4196(6)	0,8498(5)	0,0382(9)
H61	0,0331	0,3504	0,8095	0,046*
H62	0,223	0,5076	0,9406	0,046*
C7	0,2714(6)	0,2846(6)	0,8783(4)	0,0359(9)
H71	0,3972	0,3149	0,8744	0,043*
C8	0,1779(8)	0,1221(7)	0,9091(5)	0,0423(1)
H81	0,0519	0,0889	0,9135	0,051*
H82	0,2396	0,0437	0,9258	0,051*
C9	0,1431(8)	0,3295(7)	0,2199(5)	0,0455(1)
H91	0,2169	0,2631	0,2047	0,068*
H92	0,205	0,4533	0,2092	0,068*
H93	0,0047	0,2643	0,1501	0,068*

* Параметри теплових зміщень для негідрогенових атомів $U_{\text{екв}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* (\bar{a}_i \bar{a}_j)$, для атомів H – $U_{\text{ізо}}$.

π -Комплекс $[\text{Cu}_2(\text{Мерета})_2(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2]$ кристалізується у триклінній сингонії: просторова група $P-1$. Кристалічна структура сполуки **1** утворена з димерних фрагментів, у межах яких можна виокремити два шестичленні цикли $\{\text{CuN}_2\text{C}_2m\}$ (беручи до уваги m як середину подвійного зв'язку) та один шестичленний цикл $\{\text{Cu}_2\text{N}_4\}$. Координаційний поліедр іона металу (а саме тригональна піраміда) сформований з атомів нітрогену (N3 і N4 двох молекул ліганду та ще одним атомом N1 сульфамат-аніона) і кратного зв'язку алільної групи (рис. 1).

Про помірну ефективність π -взаємодії вказують незначне видовження подвійного зв'язку 1,355(7) Å (порівнянно з некоординованим зв'язком C=C в етилені з довжиною 1,338(1) Å [17]) (табл. 3) та вихід іона Cu(I) з площини екваторіальних лігандів на 0,31 Å. В основі тригональної піраміди іона Cu(I) розташовані майже на однаковій відстані атоми N3 і N4 та подвійний зв'язок алільного радикала, і лише аксіальний атом N1 неорганічного аніона віддалений на відстань 2,267(4) Å (табл. 3). Подібний хелатно-містковий характер ліганду *Mepeta*, який сприяє утворенню центросиметричних димерних катіонів $[\text{Cu}_2(\text{Mepeta})_2]^{2+}$ (рис. 1), уже простежувався у раніше вивчених комплексах алільних похідних 1,3,4-тіадіазолу з іншими неорганічними аніонами [18–19].

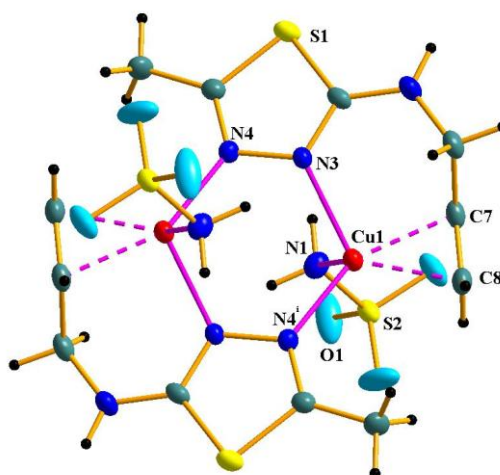


Рис. 1. Центросиметричний фрагмент у кристалічній структурі **1**.

Код симетрії: $i = 1-x, 1-y, 1-z$

Fig. 1. Centrosymmetric fragment of crystal structure **1**. Symmetry code: $i = 1-x, 1-y, 1-z$

Віддалення аніонів NH_2SO_3^- від центрального атома, з одного боку, пов'язане з підвищенням енергії d_{z^2} -орбіталі атома купруму внаслідок π -координації, з іншого, суттєвим перерозподілом електронної густини на атомі нітрогену внаслідок появи ефективних водневих зв'язків N-H...O [20–21] між аніонами сусідніх димерів (рис. 2). Утворені водневі зв'язки за участю аміногрупи сульфамат-аніона разом із аміногрупою органічного ліганду формують воднево зв'язані стрічки.

Таблиця 3

Вибрані довжини зв'язків(Å) та валентні кути(°) у структурі **1**

Table 3

Selected bond distances (Å) and angles (°) in the structure **1**

Зв'язок	d , Å	Кут	ω , град.
Cu1–N3	2,092(3)	$\text{N4}^i\text{–Cu1–N3}$	112,8(3)
Cu1– N4^i *	1,998(4)	$\text{N4}^i\text{–Cu1–N1}$	95,5(4)
Cu1–N1	2,267(4)	$\text{N4}^i\text{–Cu1–}m^{**}$	130,5(2)
Cu1– m	1,965(4)	N3–Cu1–N1	86,5(3)
C8=C7	1,355(7)	$\text{N3–Cu1–}m$	109,6(3)

* Кодсиметрії: $i = 1-x, 1-y, 1-z$.

*Symmetry operation: $i = 1-x, 1-y, 1-z$.

** m – середина подвійного зв'язку C7=C8.

** m – a mid-point of C7=C8 double bond.

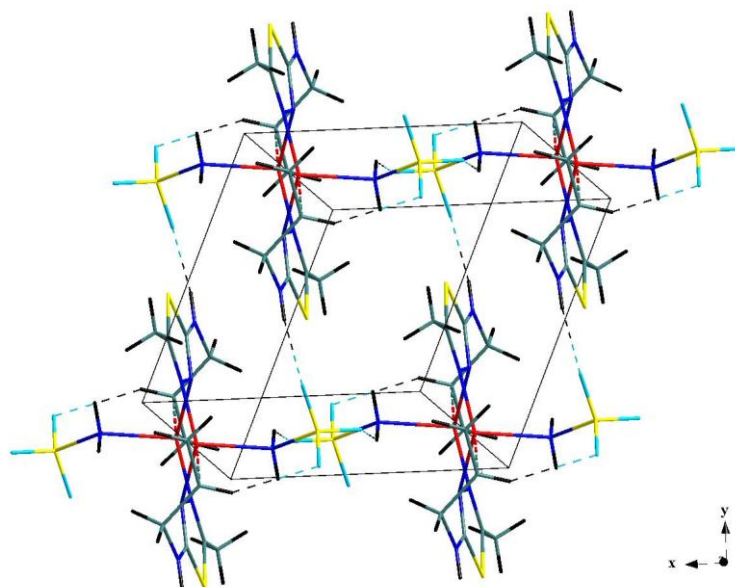


Рис. 2. Фрагмент кристалічної структури сполуки $[\text{Cu}_2(\text{Mepeta})_2(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2]$ та основні водневі зв'язки у **1**

Fig. 2. Fragment of crystal structure of $[\text{Cu}_2(\text{Mepeta})_2(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2]$ and hydrogen bonding in structure **1**.

Підсумовуючи вище сказане, бачимо, що головну структуроформуючу роль у π -комплексі $[\text{Cu}_2(\text{Mepeta})_2(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2]$ відіграє хелатно-містковий π, σ -ліганд *Mepeta*, а утворений центросиметричний димерний фрагмент $[\text{Cu}_2(\text{Mepeta})_2]^{2+}$ є головним будівельним блоком не тільки у побудові розглянутої структури **1**, а й у кристалічній інженерії інших π -комплексів купруму (I) з алільними похідними 1,3,4-тіадіазолів [7].

1. Jain A.K., Sharma S., Vaidya A. et al. 1,3,4-Thiadiazole and its derivatives: a review on recent progress in biological activities // *Chemical Biology & Drug Design*. 2013. Vol. 81. Is. 5. P. 557–576. DOI: <https://doi.org/10.1111/cbdd.12125>
2. Flefel E. M., El-Sayed W.A., Mohamed A.M. et al. Synthesis and anticancer activity of new 1-thia-4-azaspiro[4.5]decane, their derived thiazolopyrimidine and 1,3,4-thiadiazole thioglycosides // *Molecules* 2017. Vol. 22. P. 170–183. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules22010170>
3. Shawali A. S. 1,3,4-Thiadiazoles of pharmacological interest: Recent trends in their synthesis via tandem 1,3-dipolar cycloaddition: Review // *J. Adv. Res.* 2014. Vol. 5. Is. 1. P. 1–17. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jare.2013.01.004>
4. Hu Y., Li C.-Y., Wang X.-M. et al. 1,3,4-Thiadiazole: synthesis, reactions, and applications in medicinal, agricultural, and materials chemistry // *Chem. Rev.* 2014. Vol. 114. P. 5572–5610. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr400131u>

5. *Mashhadizadeh M.H., Karami Z.* Solid phase extraction of trace amounts of Ag, Cd, Cu, and Zn in environmental samples using magnetic nanoparticles coated by 3-(trimethoxysilyl)-1-propanthiol and modified with 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole and their determination by ICP-OES // *J. Haz. Mat.* 2011. Vol. 190. Is. 1–3. P. 1023–1029. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.04.051>
6. *Laachira A., Guesmia S., Saadi M.* et al. Copper(II) coordination chain complex with the 2,5-bis(2-pyridyl)-1,3,4-thiadiazole ligand and an asymmetric μ -2,1,1-azido double-bridged: Synthesis, crystal structure and magnetic properties // *J. Mol. Str.* Vol. 1123. P. 400–406.
7. *Ardan B., Slyvka Yu., Goreshnik E.* et al. First N-allyl-thiadiazole copper(I) π -complexes: synthesis and structural peculiarities of $[\text{Cu}(\text{L})\text{CF}_3\text{SO}_3]$ and $[\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{SiF}_6) \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ compounds (L = 2-(allyl)-amino-5-methyl-1,3,4-thiadiazole) // *Acta. Chim. Slov.* 2013. Vol. 60. No. 3. P. 484–490.
8. *Goreshnik E.A., Veryasov G., Morozov D.* et al. Solvated copper(I) hexafluorosilicate π -complexes based on $[\text{Cu}_2(\text{amtd})_2]^{2+}$ (amtd = 2-allylamino-5-methyl-1,3,4-thiadiazole) dimer // *J. Organomet. Chem.* 2016. Vol. 810. P. 1–11. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2016.03.001>
9. B. M. Mykhalichko, M.G. Mys'kiv. Ukraine Patent UA 25450A, Bull. No. 6, 1998.
10. Yu. I. Slyvka, O. V. Pavlyuk, M. Yu. Luk'yanov, M.G. Mys'kiv. Ukraine Patent UA 118819U, Bull. No. 16, 2017.
11. Rigaku Corporation. The Woodlands. Texas, USA. (1999) CrystalClear.
12. *Altomare A., Cascarano G., Giacovazzo C.* et al. SIR92 – a program for automatic solution of crystal structures by direct methods // *J. Appl. Cryst.* 1994. Vol. 27. P. 435–436. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0021889894000221>
13. *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>
14. *Sheldrick G. M.* Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Cryst.* 2015. Vol. C71. P. 3–8. DOI: <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
15. *Farrugia L. J.* WinGX Program Features. // *J. Appl. Cryst.* 1999. Vol. 32. P. 837–838. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0021889899006020>
16. *Clark R. C., Reid J. S.* The analytical calculation of absorption in multifaceted crystals // *Acta Cryst. A.* 1995. Vol. 51. No. 6. P. 887–897. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0108767395007367>
17. *Duncan J.L.* The ground-state average and equilibrium structures of formaldehyde and ethylene // *Mol. Phys.* 1974. Vol. 28. P. 1177–1191. DOI: <https://doi.org/10.1080/00268977400102501>
18. *Ardan B., Kinzhybalov V., Slyvka Yu.* et al. Ligand for dimerization of copper(I)-olefin complexes bearing 1,3,4-thiadiazole core // *Acta. Cryst. Sect. C.* 2017. Vol. C73. P. 36–46. DOI: <https://doi.org/10.1107/S2053229616018751>
19. *Ardan B.* The influence of non-covalent interactions in structural building of Cu_2SiF_6 π -complexes with allyl derivatives of 1,3,4-thiadiazole // *Visnyk Lviv. Univ. Ser. Chem.* 2016. Vol. 57. Pt. 1. P. 138–147 (in Ukrainian).
20. *Steiner T.* The Hydrogen Bond in the Solid State. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002. Vol. 41. No. 1. P. 48–76. DOI: [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20020104\)41:1<48::AID-ANIE48>3.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020104)41:1<48::AID-ANIE48>3.0.CO;2-U)
21. *Desiraju G. R.* Hydrogen bridges in crystal engineering: interactions without borders // *Acc. Chem. Res.* 2002. Vol. 35. No. 7. P. 565–573. DOI: <https://doi.org/10.1021/ar010054t>

**SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF COPPER(I) SULFAMATE
 π -COMPLEX WITH 5-METHYL-*N*-(Allyl)-1,3,4-THIADIAZOL-2-AMINE OF
[Cu₂(C₆H₁₀N₃S₂)₂(NH₂SO₃)₂] COMPOSITION**

M. Luk'yanov*, Yu. Slyvka, B. Ardan, M. Mys'kiv

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

[Cu₂(*Mepeta*)₂(NH₂SO₃)₂] compound has been obtained by means of alternating current electrochemical technique starting from the mixture of propanolic solution of 5-methyl-*N*-(allyl)-1,3,4-thiadiazol-2-amine (*Mepeta*) and water solution of Cu(NH₂SO₃)₂·xH₂O and later X-ray structurally characterized by single crystal method. High-quality crystals of the compound appeared in three days. The compound crystallizes in the triclinic system: Sp. gr. – *P*-1, *a* = 7.799(2), *b* = 8.054(3), *c* = 10.165(2) Å, α = 96.003(7), β = 109.17 (3), γ = 112.95(3)°, *V* = 535.2 (3) Å³, *Z* = 1, *D*_x = 1.954(3) g/sm³, *R*(*F*) = 0.056 for 2052 independent reflections with *F* ≥ 4σ(*F*).

In the structure **1**, organic molecule *Mepeta* acts as chelate-bridging tridentate ligand being connected to copper (I) by two N atoms of thiadiazole ring and (C=C)-bond from allyl-group, resulting in a formation of stable cationic dimers [Cu₂(*Mepeta*)₂]²⁺. In the structure **1**, N atom from sulfamate-anion occupies an apical position of the metal coordination polyhedron. The efficiency of Cu(I)-(C=C) interaction is confirmed by the fact that allylic C=C bond is slightly elongated to 1.355(7) Å. Selected bond length (in Å) and angle (in deg) values: Cu1–N3 2.092(3), Cu1–N4ⁱ 1.998(4), Cu1–N1 2.267(4), Cu–*m* 1.965(4) (*m* – middle point of C7=C8 bond), C8–C9 1.355(7), N4ⁱ–Cu1–N3 112.8(3), N4ⁱ–Cu1–N1 95.5(4), N4ⁱ–Cu1–*m* 130.5(2), N3–Cu1–N1 86.5(3), N3–Cu1–*m* 109.6(3). Despite the presence of sulfamate anion NH₂SO₃[–]-N-atom, thiadiazole ligand participates in the formation of stable tectone [Cu₂(*L*)₂]²⁺ previously found in the structures of other Cu(I) π -complexes with allyl derivatives of 1,3,4-thiadiazole.

Hydrogen bonds N–H···O play an additional stabilizing role in the formation of hydrogen-bonded chains.

Keywords: copper (I), sulfamate anion, π -complex, 1,3,4-thiadiazole, crystal structure.

Стаття надійшла до редколегії 1.11.2017

Прийнята до друку 11.04.2018