

УДК 548.736:546.561

**СИНТЕЗ ТА КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА
π-КОМПЛЕКСУ КУПРУМУ(I) НІТРАТУ
З 1-(4-МЕТИЛФЕНІЛ)-5-АЛІЛТІО-1H-ТЕТРАЗОЛОМ**

Ю. Сливка*, Н. Походило, М. Миськів

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: yura_slyvka@ukr.net

Методом змінно-струмного електрохімічного синтезу одержано та рентгеноструктурно досліджено новий π-комплекс $[\text{Cu}_2(\text{Matht})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ (**1**) на основі 1-(4-метилфеніл)-5-алілтїо-1H-тетразолу (*Matht*). Сполука кристалізується в ацентричній просторовій групі $Pna2_1$: $a = 27,2002(7)$, $b = 9,7219(3)$, $c = 10,9773(3)$ Å, $V = 2902,81(14)$ Å³, $Z = 4$. Органометалічна складова структури комплексу **1** представлена димером $\{\text{Cu}_2(\text{Matht})_2\}^{2+}$, який утворений координацією до йонів Cu^+ двох хелатно-місткових органічних молекул *Matht*. Йон Cu(I) має близьке до тригонально-пірамідального координаційне оточення (2N, (C=C) + O), у яке входять η²-алільна група, два найбільш нуклеофільні атоми N двох сусідніх тетразольних ядер та молекула води.

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

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6201.109>

1. Вступ

Тетразоли – відомий клас органічних сполук, які застосовують в аграрному секторі (як пестициди та регулятори росту рослин), у фармацевтичній хімії (проявляючи антибактеріальну, протитуберкульозну, протисудомну активності тощо), а також як інгібітори корозії, люмінофори та зручні інструменти для дизайну різноманітних координаційних сполук, і, зокрема π-комплексів [1–5]. Згідно з літературними даними π-комплекси купруму(I) з алільними похідними тетразолу представлені п'ятнадцятьма структурно дослідженими сполуками, і деякі із них, зокрема на основі тіоалільних похідних 1-арилтетразолу, виявили можливість їх потенційного використання як нових нелінійно-оптичних матеріалів [6–11]. З метою продовження вивчення комплексоутворення солей купруму(I) з алільними похідними тетразолу у цій праці одержано та рентгеноструктурно вивчено новий π,σ-комплекс складу $[\text{Cu}_2(\text{Matht})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ (**1**) на основі 1-(4-метилфеніл)-5-алілтїо-1H-тетразолу (*Matht*).

2. Експериментальна частина

1-(4-Метилфеніл)-5-алілтїо-1H-тетразол одержано чотиристадійним синтезом за відомими методиками [10] згідно зі схемою 1, виходячи із 4-метиланіліну.

Кристали сполуки **1** одержано методом змінно-струмного електрохімічного синтезу [12]. Для цього готували розчин 1,1 ммоль (0,256 г) 1-(4-метилфеніл)-5-алілітіо-1*H*-тетразолу та 1,0 ммоль (0,242 г) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в 4,5 мл 95 % етанолу. Одержаний розчин піддавали змінно-струмному електрохімічному відновленню за напруги змінного струму 0,45 В, і через два тижні реактор перенесли в холодильник, де упродовж місяця на мідних електродах виростили поодинокі кристали π -комплексу **1**. $T_{\text{пл.}}$ 135 °С.

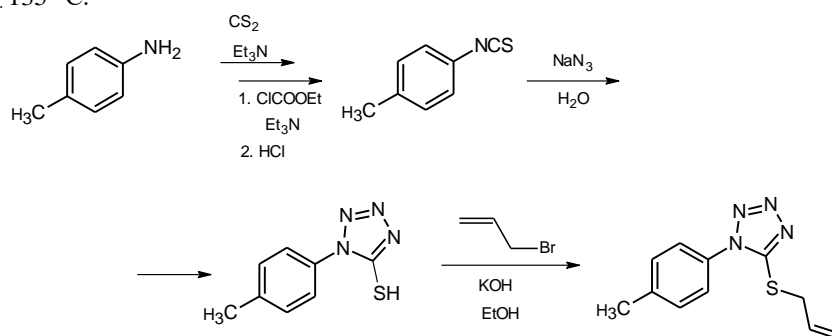


Схема 1. Схема синтезу 1-(4-метилфеніл)-5-алілітіо-1*H*-тетразолу
Scheme 1. Synthesis of the 1-(4-methylphenyl)-5-allylsulfanyl-1*H*-tetrazole

Масиви інтегральних інтенсивностей відбить для монокристала комплексу **1** отримано на монокристальному дифрактометрі Rigaku AFC7 (графітовий монохроматор, $\text{MoK}\alpha$ -випромінювання, детектор Mercury CCD), опрацювання даних рентгенівського експерименту виконано за допомогою програми CrysAlis RED. Структуру розв'язано й уточнено за допомогою програм SIR-92 та SHELXL [13, 14]. 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 $F^2(hkl)$. Атоми гідрогену молекул води знайдено з різницевих синтезів Фур'є та уточнено в ізотропному наближенні. Позиції інших атомів гідрогену знайдено з геометричних міркувань й уточнено в моделі “вершника”. Умови рентгенівського експерименту та кристалографічні характеристики комплексу **1** наведено в табл. 1.

3. Результати та обговорення

Органометалічна складова структури комплексу **1** представлена димером $\{\text{Cu}_2(\text{Matht})_2\}^{2+}$, який утворений координацією до йонів Cu^+ двох хелатно-місткових органічних молекул *Matht* (рис. 1, рис. 2, табл. 2).

В комплексі йон $\text{Cu}(\text{I})$ має близьке до тригонально-пірамідального координаційне оточення (2N, (C=C) + O), у яке входять η^2 -алільна група, два найбільш нуклеофільні атоми N двох сусідніх тетразольних ядер та молекула води. Атом O координаційної води посідає апікальну позицію поліедра купруму(I). Відповідний геометричний індекс τ_4 для $\text{Cu}(\text{I})$ становить 0,81 для $\text{Cu}1$ та 0,79 для $\text{Cu}2$. Вихід йонів купруму із основи тригональної піраміди становить 0,26 Å та 0,14 Å для $\text{Cu}1$ та $\text{Cu}2$, відповідно. Арильне кільце в **1** повернуте відносно площини тетразольного ядра на 50,0°.

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*	2040623
Емпірична формула	C ₂₂ H ₂₈ Cu ₂ N ₁₀ O ₈ S ₂
<i>M</i> , г/моль	751,75
<i>T</i> , К	200(2)
Довжина хвилі, Å	0,71069
випромінювання	MoK _α
Сингонія	ромбічна
Просторова група	<i>Pna2</i> ₁
Параметри комірки,	
<i>a</i> , Å	27,2002(7)
<i>b</i> , Å	9,7219(3)
<i>c</i> , Å	10,9773(3)
<i>V</i> , Å ³	2902,81(14)
<i>Z</i>	4
$\rho_{\text{теор.}}$, г/см ³	1,709
μ , мм ⁻¹	1,674
<i>F</i> (000)	1536
Розмір кристала, мм	0,10×0,12×0,12
Усього відбить	12717
Використаних в уточненні, відбить з $F > 4\sigma(F_0)$	5691
Кількість уточнюваних параметрів	444
Goof	1,133
$R(F)$ ($F_0^2 > 2\sigma(F_0^2)$)	0,0451
$R_w(F)$	0,1272
Макс. і мін. залишкова ел. густина, е·Å ⁻³	0,53 і -0,55

* Відповідний запис 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 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).

Таблиця 2

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

Table 2

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

Зв'язок	<i>d</i> , Å	Кут	ω , град.
Cu1—O1	2,174(4)	O1—Cu1— <i>m1</i>	109,5(2)
Cu1—N12	2,012(4)	N12—Cu1— <i>m1</i>	132,15(2)
Cu1—N21	2,022(3)	N21—Cu1— <i>m1</i>	113,93(2)
Cu1— <i>m1</i> ^a	1,945(5)	C22—Cu1—C23	38,32(19)
Cu1—C22	2,069(5)	N12—Cu1—N21	108,54(14)
Cu1—C23	2,049(5)	N12—Cu1—O1	90,95(17)
C22—C23	1,352(7)	C21—C22—C23	123,8(6)
Cu2—O2	2,187(5)	O2—Cu2— <i>m2</i>	99,95(2)
Cu2—N11	2,002(3)	N11—Cu2— <i>m2</i>	115,87(3)
Cu2—N22	1,992(4)	N22—Cu2— <i>m2</i>	132,52(3)
Cu2— <i>m2</i> ^a	1,935(5)	N11—Cu2—N22	109,01(14)

^a *m1* та *m2* – середини зв'язків C22=C23 та C32A=C33A, відповідно.

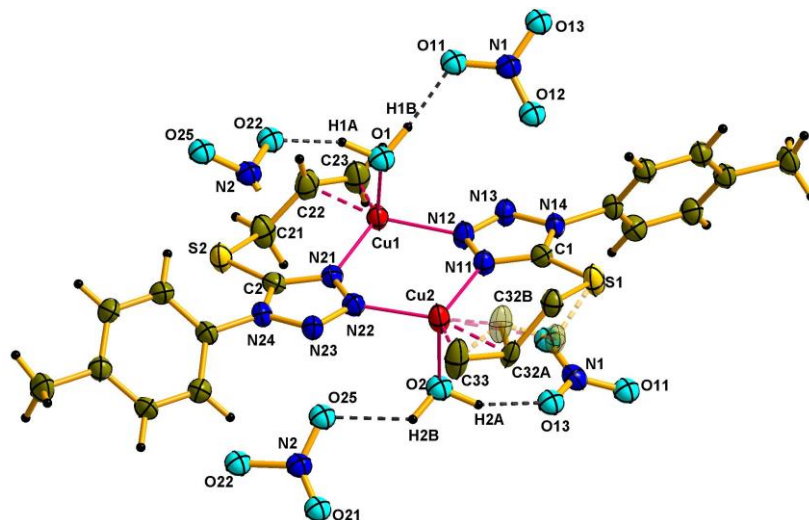


Рис. 1. Димерний фрагмент у структурі $[\text{Cu}_2(\text{Matht})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ (**1**).
Одну із розпорядкованих позицій алільної групи показано
штриховими напівпрозорими лініями

Fig. 1. Dimeric fragment in the structure $[\text{Cu}_2(\text{Matht})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ (**1**). One of the two disordered positions of the disordered allyl group is shown in semitransparent mode

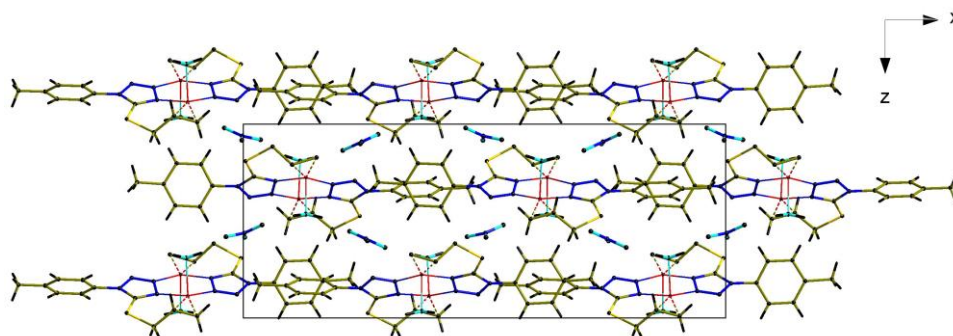


Рис. 2. Упаковка структури комплексу **1** вздовж напрямку $[010]$
Fig. 2. A view along the $[010]$ direction of the crystal packing of the **1**

У структурі комплексу **1**, незважаючи на транс-розташування координованих молекул відносно шестичленного циклу $\{\text{Cu}_2\text{N}_4\}$, формується ацентричний димер $\{\text{Cu}_2(\text{Matht})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}^{2+}$ із двома незалежними іонами купруму(I). Асиметрія останнього пов'язана із розпорядкуванням однієї із алільних груп (а саме атомів C31 і C32) у двох позиціях із КЗП = 0,5. Варто відмітити також, що комплекс кристалізується в ромбічній сингонії із ацентричною просторовою групою $Pna2_1$. Для порівняння, у структурі раніше дослідженого π -комплексу $[\text{Cu}_2(\text{Chmatht})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (**2**) (Просторова група $P\bar{1}$) (де – 1-(4-хлорофеніл)-5-алілітіо-1*H*-тетразол) наявні два кристалографічно незалежні центросиметричні димери $\{\text{Cu}_2(\text{Chmatht})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}^{2+}$ [6].

Молекули води в обох структурах **1** та **2** виконують роль своєрідного містка між катіонним органометалічним ядром та нітрат-аніонами, сполучаючи їх водневими зв'язками O–H···O [15]. Однак існує певна відмінність у поширенні цих зв'язків у межах структури: в **1** водневі зв'язки об'єднують окремі структурні фрагменти у воднево-зв'язаний каркас, тоді як в **2** окремі центросиметричні димери $\{Cu_2(L)_2(H_2O)_2\}^{2+}$ сполучені водневими зв'язками у 2D-структуру [16].

4. Висновки

Використанням змінно-струмного електрохімічного методу синтезу одержано кристали нового π -комплексу $[Cu_2(\textit{Math})_2(H_2O)_2](NO_3)_2$ (**1**) на основі 1-(4-метилфеніл)-5-алільтіо-1H-тетразолу (*Math*). Як і в структурах більшості раніше досліджених π -комплексів купруму з алільними похідними тетразолу, в **1** гетероциклічний ліганд виконує хелатно-місткову функцію, формуючи органометалічні острівні димери $\{Cu_2(L)_2\}^{2+}$. Розвпорядкування атомів карбону алільної групи одного із лігандів димеру сприяє реалізації ацентричних катіонних частинок, які водневими зв'язками O–H···O поєднані у воднево-зв'язаний каркас.

5. Подяка

Ю. Сливка та Н. Походило висловлюють подяку Міністерству освіти і науки України за фінансову підтримку проекту молодих учених (2020–2022). Автори також висловлюють подяку доктору Є. Горешніку (Інститут Йозефа Стефана, м. Любляна, Словенія) за одержання дифракційного масиву для кристала **1** на монокристалльному дифрактометрі.

1. Gaponik P. N., Voitekhovich S. V., Ivashkevich O. A. Metal derivatives of tetrazole // Russ. Chem. Rev. 2006. Vol. 75. P. 507–539.
DOI: <https://doi.org/10.1070/RC2006v075n06ABEH003601>
2. 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>
3. Łodyga-Chruścińska E. Tetrazole peptides as copper(II) ion chelators // Coord. Chem. Rev. 2011. Vol. 255. P. 1824–1833. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2011.02.023>
4. Hu Y., Li C.-Y., Wang X.-M., Yang Y.-H., Zhu H.-L. 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. Karabanovich G., Roh J., Smutný T., Němeček J., Vicherek P. et al. 1-Substituted-5-[(3,5-dinitrobenzyl)sulfanyl]-1H-tetrazoles and their isosteric analogs: A new class of selective antitubercular agents active against drug-susceptible and multidrug-resistant mycobacteria // Europ J. Med. Chem. 2014. Vol. 82. P. 324–340.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2014.05.069>
6. Slyvka Yu., Pokhodylo N., Savka R., Goresnik E., Mazej Z., Mys'kiv M. Copper(I) π -complexes with 5-(allylthio)-1-(4-chlorophenyl)-1H-tetrazole. Synthesis and crystal structure of $[Cu_2(C_{10}H_9ClN_4S)_2(H_2O)_2](NO_3)_2 \cdot C_2H_5OH$ and $[Cu_3(C_{10}H_9ClN_4S)Cl_3]$ π -compounds // Chem. Met. Alloys. 2009. Vol. 2, No. 3/4. P. 130–137.
DOI: <https://doi.org/10.30970/cma2.0091>

7. *Slyvka Yu., 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>
8. *Slyvka Yu., Goreshnik E., Pokhodylo N., Pavlyuk O., Mys'kiv M.* Two related copper(I) π -complexes based on 2-allyl-5-(2-pyridyl)-2*H*-tetrazole ligand: Synthesis and structure of [Cu(2-apyt)NO₃] and [Cu(2-apyt)(H₂O)](BF₄) compounds // *Acta Chim. Slov.* 2016. P. 399–405. DOI: <https://doi.org/10.17344/acsi.2016.2486>
9. *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)-1*H*-tetrazole ligand: Alternating-current electrochemical crystallization, DFT calculations, structural and NLO properties studies // *Polyhedron.* 2018. Vol. 147. P. 86–93. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.03.015>
10. *Slyvka Yu., Goreshnik E., Veryasov G., Morozov D., Fedorchuk A. A., Pokhodylo N., Kityk I., Mys'kiv M.* The novel copper(I) π, σ -complexes with 1-(aryl)-5-(allylthio)-1*H*-tetrazoles: Synthesis, structure characterization, DFT-calculation and third-order nonlinear optics // *J. Coord. Chem.* 2019. Vol. 72, No. 5–7. P. 1049–1063.
DOI: <https://doi.org/10.1080/00958972.2019.1580699>
11. *Slyvka Yu. I., Pokhodylo N. T., Mys'kiv M. G.* Copper(I) π -complexes with allyl substituted 1-aryl-1*H*-tetrazole-5-thiols: synthesis and their structural features // *Vopr. Khim. Khim. Tekh.* 2019, No. 2. P. 30–38.
DOI: <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2019-123-2-30-38>
12. *Slyvka Yu. I., Pavlyuk O. V., Luk'yanov M. Yu., Mys'kiv M. G.* Ukraine Patent UA 118819, Bull. No. 16, August 28, 2017.
13. *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/S002188989400021X>
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. *Steiner T.* The hydrogen bond in the solid state // *Angew. Chemie 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)
16. *MacDonald J. C., Dorrestein P. C., Pilley M. M., Foote M. M., Lundburg J. L., Henning R. W., Schultz A. J., Manson J. L.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. Vol. 122, No. 47. P. 11692–11702. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja002102v>

**SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF COPPER(I) NITRATE
 π -COMPLEX WITH 1-(4-METHYLPHENYL)-5-ALLYLSULFANYL-1H-
TETRAZOLE**

Yu. Slyvka*, N. Pokhodylo, M. Mys'kiv

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: yura_slyvka@ukr.net

By means of the alternating-current electrochemical technique a novel copper(I) π,σ -compound $[\text{Cu}_2(\text{Matht})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ (**1**) with 1-(4-methylphenyl)-5-allylsulfanyl-1H-tetrazole (*Matht*) was obtained in a single crystal form and structurally characterized by single crystal X-ray diffraction. 1-(4-Methylphenyl)-5-allylsulfanyl-1H-tetrazole was prepared in several stages by known protocol, starting from 4-methylaniline. Diffraction data for **1** were collected on a Rigaku AFC7 diffractometer using Mo K_α radiation ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$). The collected diffraction data were processed using CrysAlis RED program. The structure was solved by SIR-92 and refined by least squares method on F^2 by ShelXL. π -Complexes crystallize in the acentric space group $Pna2_1$: $a = 27.2002(7)$, $b = 9.7219(3)$, $c = 10.9773(3) \text{ \AA}$, $V = 2902.81(14) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$. The organometallic component of the structure of complex **1** is represented by the dimer $\{\text{Cu}_2(\text{Matht})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}^{2+}$, which is formed by chelate-bridging coordination of two organic molecules *Matht* to Cu^+ ions. The Cu(I) ion assumes a close to trigonal-pyramidal coordination environment (2N, (C=C) + O), which includes the η^2 -allyl group, the two most nucleophilic N atoms of two adjacent tetrazole nuclei and a water molecule. The water O atom occupies the apical position of the copper(I) polyhedron. The corresponding geometric index τ_4 for copper(I) is 0.81 (for Cu1) and 0.79 (for Cu2). In the structure, despite the trans-arrangement of coordinated molecules relatively to the six-membered $\{\text{Cu}_2\text{N}_4\}$ cycle, an acentric dimer $\{\text{Cu}_2(\text{Matht})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}^{2+}$ with two independent copper(I) ions is formed. The asymmetry of the latter is associated with the arrangement of one of the allylic groups (atoms C31 and C32) in two positions with a S.O.F. = 0.5. The dihedral angle between the planes of tetrazole and aryl rings equals to 50.0° . Water molecule plays a role of bridge among the cationic organometallic nucleus and nitrate anions, connecting them by means of hydrogen bonds $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ into H-bonded framework.

Keywords: copper(I), π -complex, allyl tetrazole, crystal structure.

Стаття надійшла до редколегії 27.10.2020
Прийнята до друку 18.05.2021