

**СИНТЕЗ І КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА НОВИХ π -КОМПЛЕКСІВ Cu(I)
ТА Ag(I) З АЛІЛЬНИМИ ПОХІДНИМИ 1,2,3-ТРИАЗОЛУ**

ЗМІСТ

Вступ	3
1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	5
1.1. π -Координаційні сполуки Cu(I) та Ag(I) з алільними похідними бензотриазолу	5
1.2. π -Координаційні сполуки Cu(I) з 3-алілтїю-4-алїл-5-фенїл-1,2,4-триазолом	7
2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	9
2.1. Синтез сполук	9
2.2. Рентгеноструктурний аналіз	10
3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ	13
3.1. Кристалїчна структура π -комплексїв Cu(I)	13
3.2. Кристалїчна структура π -комплексїв Ag(I)	18
ВИСНОВКИ	22
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	23

ВСТУП

Актуальність та наукова новизна дослідження

1,2,3-Триазоли важливий клас гетероциклічних сполук, що знаходять широке застосування в багатьох галузях, зокрема використовуються як флуоресцентні відбілюючі агенти, фотостабілізатори полімерів, барвники, інгібітори корозії [1-3]. Завдяки своїй біологічній активності вдало знайшли застосування в агрохімії та медицині: проявляють антимікробну, протівірусну і протипухлинну активність [4]. Більше того, структурні особливості триазолу дають змогу імітувати різні функціональні групи, що виправдовує його широке застосування для синтезу нових активних речовин. Також відомо, що комплекси *d*-металів з похідними триазолу, серед яких і комплекси Cu(I), які є значно дешевшими для отримання, у порівнянні з комплексами шляхетних металів, можуть застосовуватися в якості люмінесцентних домішок в органічних світлодіодах [5]. До того ж комплекси Cu(I), зокрема з похідними бензотриазолу та тетразолу [6,7], проявляють нелінійні оптичні властивості, завдяки яким можуть знайти своє застосування при дослідженні процесів розвитку ракових клітин, що супроводжується різким зменшенням вмісту купруму(I) в тканинах, вражених пухлиною.

Алільні похідні 1,2,3-триазолу слугують ефективними інструментами для синтезу нових металоорганічних комплексів, які з фундаментальної точки зору є цікавими об'єктами кристалічної інженерії: зокрема вдалося добути π -комплекс Cu(I) з безпосередньою взаємодією Cu–F у гексафторсиліктному комплексі з 1-алілбензотриазолом [8], а з його ізомером – 2-алілбензотриазолом – отримано єдиний π -комплекс з CuHSO₄[9].

Раніше було синтезовано і досліджено ряд π -комплексів з алільним похідним бензотриазолу [8-12] та з алільними похідними 1,2,4-триазолу [13]. У наведеній роботі представлений синтез та дослідження кристалічної структури 5 нових π -комплексів Cu(I) та Ag(I), вперше отриманих з N-аліл-1,2,3-триазолами. Виявлено ізомер-селективне комплексоутворення у випадку використання суміші ізомерів 1-аліл-1,2,3-триазолу та 2-аліл-1,2,3-триазолу [14, 15].

Мета дослідження та її реалізація

Метою роботи є дослідження координаційних особливостей 1- і 2-алільних похідних 1,2,3-триазолу щодо комплексоутворення з Cu(I) та Ag(I) в присутності різних аніонів.

Об'єкт дослідження – π -комплекси Cu(I) та Ag(I) з N-алільними похідними 1,2,3-триазолу та їх кристалічна структура

Предмет дослідження – структурні особливості π -комплексів Cu(I) та Ag(I) з алільними похідними 1,2,3-триазолу.

Методи дослідження – синтез у вигляді якісних монокристалів комплексів та їх рентгеноструктурний аналіз

Обсяг і структура роботи

Робота складається зі вступу, трьох розділів, висновків і переліку посилань. Її викладено на 25 сторінках основного тексту без додатків, рукопис містить 10 рисунків і 6 таблиць.

1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Координаційні сполуки Cu(I) та Ag(I) з алільними похідними 1,2,3-триазолу

Згідно з Кембриджською Структурною Базою Даних (CCDC) [16] на сьогодні невідомо жодної структурно вивченої координаційної сполуки Cu(I) та Ag(I) з алільними похідними моноциклічного 1,2,3-триазолу. Серед відомих сполук є низка досліджених π -комплексів купруму(I) з алільними похідними бензотриазолу та 1-феніл-1,2,3-триазолу [8-12]. Щодо сполук Ag(I), досі відомо лише одну нітратну сполуку на основі 1-алілоксибензотриазолу [17].

Щодо олефінових комплексів Cu(I), то їх в Кембриджській Структурній Базі Даних налічується 13, з яких 10 є комплексами з алільними похідними бензотриазолу, найближчими до об'єктів даного дослідження.

Для 1-алілбензотриазолу типовою є місткова π, σ -координація, що призводить до утворення полімерних ланцюгів. У випадку 2-алілбензотриазолу додатково проявляється хелатна функція ліганду. Цікаво відмітити, що при використанні суміші ізомерів 1- та 2-алілбензотриазолу спостерігалось ізомер-селективне комплексоутворення: 1-алілбензотриазол взаємодіє виключно з CuCl, CuNO₃, Cu(Cl,Br) [10-12], в той час як CuClO₄, CuBF₄ і CuHSO₄ надають перевагу взаємодії з 2-алілбензотриазолом [9].

Розглянемо детальніше будову деяких з цих сполук.

Так, в π -комплексі [Cu₂(1-N-алілбензотриазол)₂(H₂O)₂SiF₆] $\cdot$ 2H₂O з 1-алілбензотриазолом [8], де вперше зафіксовано безпосередню взаємодію між F та Cu(I), атом купруму(I) знаходиться в тригонально-пірамідальному оточенні C=C зв'язку алільної групи, атома нітрогену N1, атома F аніона SiF₆²⁻, а також молекули води. Атом нітрогену N2 триазольного циклу залишається некоординованим (Рис.1.1.).

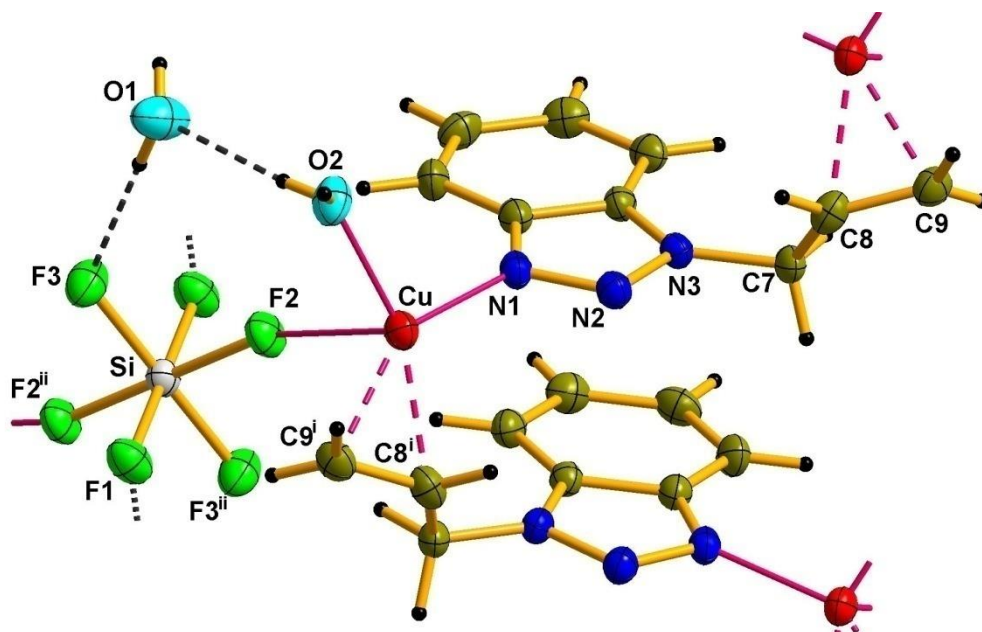


Рис.1.1. Координаційна сфера купруму(I) в структурі $[\text{Cu}_2(1\text{-N-алілбензотриазол})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{SiF}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Коди симетрії: (i) $0.5+x, 0.5-y, z$; (ii) $2-x, -y, -z$.

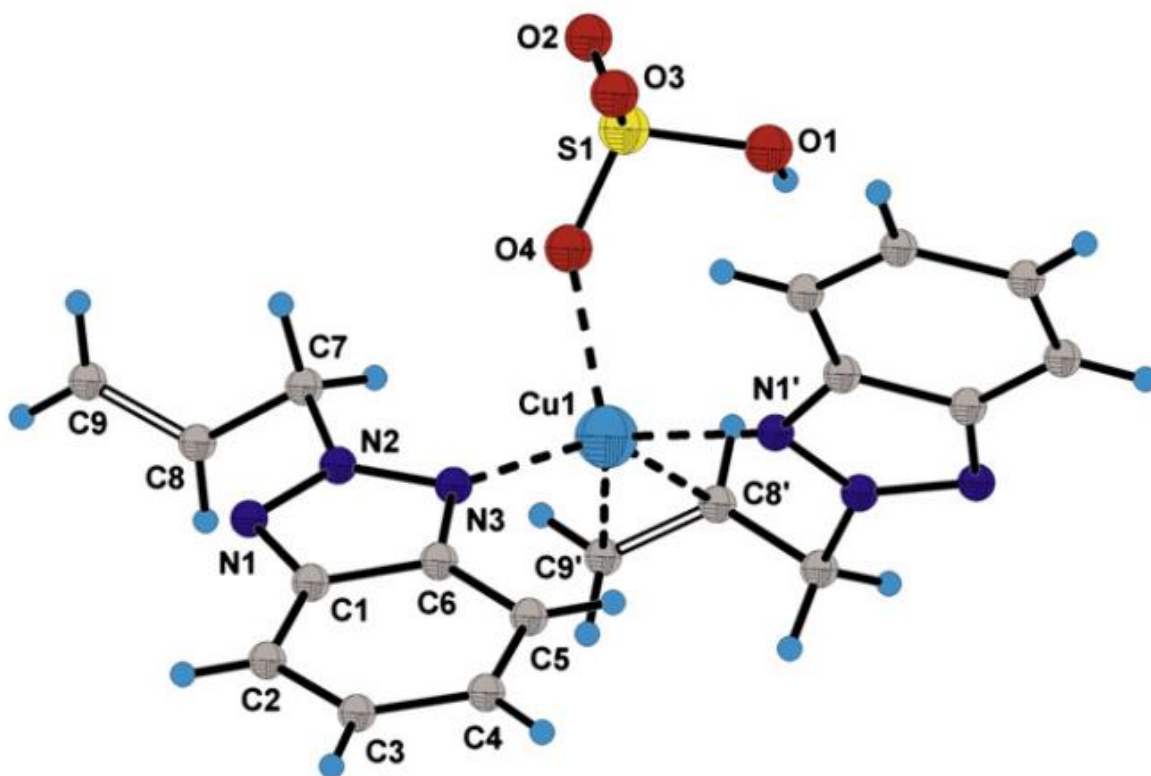


Рис.1.2. Координаційна сфера купруму(I) в структурі $[\text{Cu}(2\text{-N-алілбензотриазол})\text{HSO}_4]$

З другим ізомером бензотриазолу (2-алілбензотриазол) навіть отримано π -комплекс з CuHSO_4 складу $[\text{Cu}(\text{2-алілбензотриазол})\text{HSO}_4]$ (Рис.1.2.) [9]. Тут ліганд здатний виконувати халатну функцію й вдало її проявляє, використовуючи всі свої координаційні властивості. Атом Cu1 знаходиться в тригонально-пірамідальному оточенні π -зв'язку алільної групи атома нітрогену N1 , та атома нітрогену N3 сусідньої молекули ліганду.

1.2. π -Координаційні сполуки Cu(I) з 3-алілтіо-4-аліл-5-феніл-1,2,4-триазолом (L)

1,2,4-Триазол є ізомерним до 1,2,3-триазолу. Однак із алільними похідними самого 1,2,4-триазолу немає даних в літературі про π -комплекс Cu(I) чи Ag(I) , проте є дані про кристалічну структуру 6 координаційних сполук: $[\text{Cu}_2\text{L}_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Cu}_2\text{L}_2\text{Br}_2]$, $[\text{Cu}_2\text{L}_2\text{I}_2](\mathbf{a})$, $[\text{Cu}_2\text{L}_2\text{I}_2]_2(\mathbf{b})$, $[\text{Cu}_2\text{L}_2\text{Cl}_2(\text{CuCl}_2)_2]$, $[\text{Cu}_2\text{L}_2\text{Cu}_2\text{Br}_4][13]$. Розглянемо один приклад π -комплексу Cu(I) з його алільним похідним складу $[\text{Cu}_2\text{L}_2\text{I}_2]_2(\mathbf{b})$. Характерним у всіх сполуках є формування димерного стабільного біядерного циклу $\{\text{Cu}_2\text{N}_4\}$ з тригонально-пірамідальним оточенням атома Cu . Зокрема для йодидних комплексів виявлено поліморфізм упакування за рахунок наявності розщеплення в одній із структур на 2 незалежні одиниці (Рисунок 1.3).

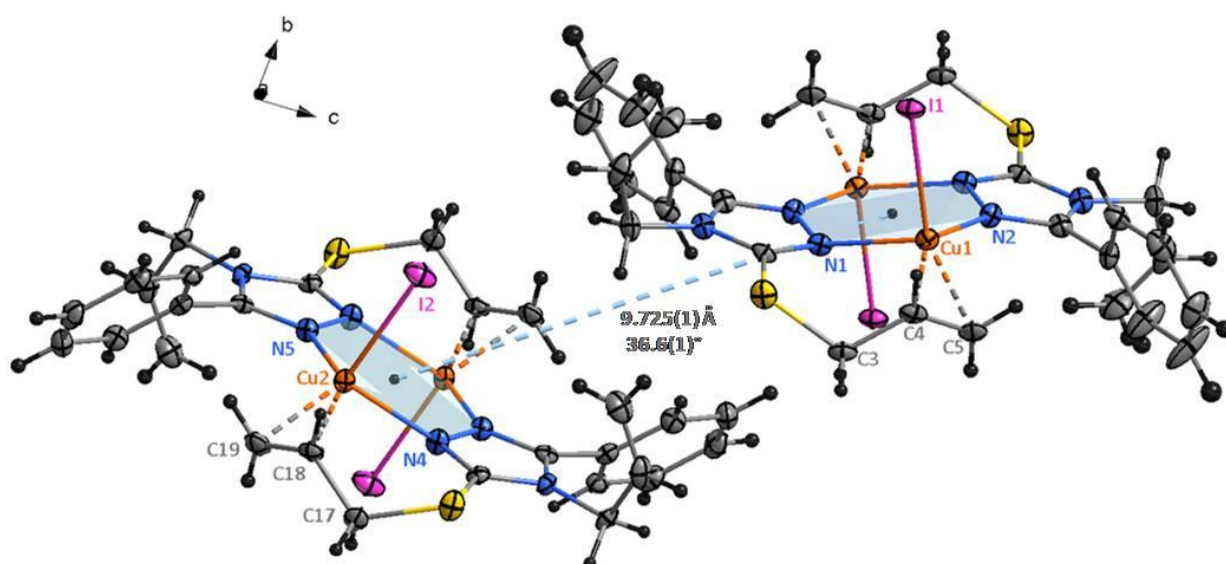


Рис.1.3. Йодидний π -комплекс $[\text{Cu}_2\text{L}_2\text{I}_2]_2(\mathbf{b})$ з 2 кристалографічно незалежними одиницями димерного фрагменту $\{\text{Cu}_2\text{N}_4\}$.

Висновки з огляду літератури

1. У літературі відсутні відомості про існування π -комплексів Cu(I) і Ag(I) з алільними похідними самого моноциклічного 1,2,3-триазолу.
2. Комплекси алілбензотриазолу є полімерними за рахунок місткової π, σ -координації, що призводить до “зшивання” мономерних ланок в один ланцюг.
3. У випадку з використанням суміші ізомерів алілбензотриазолу спостерігалось ізомер-селективне комплексоутворення, яке залежить від типу аніону солі Cu(I).
4. Для фенілзаміщених алільних похідних 1,2,4-триазолу характерним є утворення біядерного циклу $\{Cu_2N_4\}$ з тригонально-пірамідальним оточенням атома купруму(I).
5. Аналіз літературних даних π -комплексів Cu(I) з алільними похідними бензотриазолу показують його оригінальну координаційну поведінку щодо атома металу, тому було б доцільно отримати π -комплекси Cu(I) чи Ag(I) з алільними похідними самого 1,2,3-триазолу і проаналізувати його координаційну поведінку відносно атома металу(I) у присутності різних аніонів.

1. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1. Синтез сполук

2.1.1. Синтез органічного ліганду Nalt (N-аліл-1,2,3-триазол)

Ліганд Nalt отримано у вигляді суміші ізомерів Nalt1 (1-N-аліл-1,2,3-триазол) та Nalt2 (2-N-аліл-1,2,3-триазол) у співвідношенні приблизно 1:1 за відомою методикою [9], виходячи з хлористого алілу та 1,2,3-триазолу в етанолі, у присутності NaHCO_3 .

2.1.2. Синтез π -комплексів Cu(I)

Сполуки $[\text{Cu}(\text{Nalt1})\text{Br}](1)$, $[\text{Cu}(\text{Nalt1})_2(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)](2)$ і $[\text{Cu}(\text{Nalt2})(\text{CF}_3\text{COO})](3)$ отримано у вигляді якісних монокристалів методом зміннострумного електрохімічного синтезу[18]. Спочатку готувався розчин вихідних речовин, а саме відповідної солі Cu(II) та органічного ліганду в ацетонітрилі або етанолі, який поміщали у спеціальний реактор із двома електродами, на які прикладали напругу (0,5-0,7 В) змінного струму частотою 50 Гц. Для синтезу використовували мідні електроди– стрижневий, поміщений в середину спірального з діаметром близько 0,8 см. Доступ кисню запобігався закриванням реакційної суміші корком, через який проходили кінці мідних електродів. Якісні кристали комплексів, придатні для рентгеноструктурного аналізу, утворювалися на електродах та на стінках реактора.

$[\text{Cu}(\text{Nalt1})\text{Br}]$ (1). Виходячи з ацетонітрильного розчину суміші Nalt (0,33 г) і CuBr_2 (0,22 г) при напрузі змінного струму на мідних електродах 0,55 В протягом 10 днів отримано якісні монокристали. Загальний об'єм розчину 4 мл.

$[\text{Cu}(\text{Nalt1})_2(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)]$ (2). Вихідний розчин об'ємом 4 мл складався із етенольного розчину суміші Nalt (0,33 г) і $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (0,42 г). Напруга на електродах – 0,70 В. Протягом 3 днів появлялися кристали комплексу.

$[\text{Cu}(\text{Nalt2})(\text{CF}_3\text{COO})]$ (3). При напрузі змінного струму 0,57 В на електродах, занурених в етанольний розчин Nalt (0,33 г) і $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (0,33 г, для $x=2$) об'ємом 4 мл впродовж 3 днів утворювалися кристали комплексу.

Виходи кристалічних комплексів 1-3 коливалися в межах 20-25 %. Відносно невеликі виходи пов'язані з необхідністю отримати якісні монокристали для наступного рентгеноструктурного дослідження.

2.1.3. Синтез π -комплексів Ag(I)

[Ag(Nalt1)(NO₃)] (4). Після змішування підігрітих до 50°C 1,5 метанольного розчину Nalt (0,62 г) та 2,5 мл водного розчину AgNO₃ (0,98 г) в результаті повільного охолодження до кімнатної температури і подальшого витримування реактора при -5°C протягом 48 годин спостерігалось формування монокристалів комплексу 4.

[Ag(Nalt1)(CF₃SO₃)] (5). До 1,5 мл водно-метанольного розчину Nalt (0,6 г) додавався осад Ag₂CO₃ при кімнатній температурі. рН суспензії довели до 3 з використанням CF₃SO₃H (CF₃SO₃Ag утворювався *in situ*). Витримування реактора при кімнатній температурі протягом 48 годин призвело до появи кристалів комплексу 5 (на поверхні осаду).

2.2. Рентгеноструктурний аналіз

Масив інтегральних інтенсивностей відбить для кристала сполуки **1** був отриманий на моно кристалльному дифрактометрі Kuma KM-4-CCD (MoK_α-випромінювання, графітовий монохроматор, детектор Mercury CCD), а для кристалів комплексів **2**, **3** і **5** – Agilent Xcalibur (MoK_α-випромінювання, графітовий монохроматор, детектор Atlas CCD). Дифракційні дані для кристалів комплексу **4** отримані на дифрактометрі Agilent GeminiA (MoK_α-випромінювання, детектор Atlas CCD). Всі структури розв'язані і уточнені за допомогою програм SHELXT і SHELXL з використанням інтерфейсу OLEX² [19]. Позиційні й теплові параметри зміщень всіх не водневих атомів для **1-5** уточнені повно матричним методом найменших квадратів з використанням F^2 . Алільна група ліганда в **3** розвпорядкована в двох позиціях з відповідними заповненнями для цих позицій 0,802(8) (C7A, C8A) і 0,198(8) (C7B, C8B). В сполуці **5** розвпорядкованими в двох позиціях є атом срібла, нітрат-аніон із заповненнями для цих позицій відповідно 0,674(8) (Ag1A, C6A, C7A, O1A, O2A, O3A,) і 0,326(8) (Ag1B, C6B, C7B, O1B, O2B, O3B,). Атоми гідрогену знайдені геометричним способом і уточнені з фіксованою відстанню C–H і значеннями $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(C)$, а для атомів гідрогену метильної групи в **2** – $U_{iso}(H) = 1.5U_{eq}(C)$. Деталі PCA і основні кристалоструктурні дані для сполук **1-5** наведено в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1

Деталі PCA і основні кристалографічні дані для сполук 1-5

	1	2	3	4	5
Емпірична 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	C ₅ H ₇ AgN ₄ O ₃	C ₆ H ₇ AgF ₃ N ₃ O ₃ S
М (г/моль)	252,59	453,01	285,71	279,02	366,08
Т (К)	150	100	100	150	100
Сингонія	Триклінна	Моноклінна	Моноклінна	Ромбічна	Моноклінна
Випромінювання	MoK _α	MoK _α	MoK _α	MoK _α	MoK _α
Просторова група	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>Pbca</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	7,107(3)	7,977(3)	8,215(3)	8,032(3)	5,678(3)
<i>b</i> (Å)	7,162(3)	31,665(8)	10,212(4)	13,439(4)	14,614(4)
<i>c</i> (Å)	8,050(3)	7,959(3)	11,520(4)	14,926(4)	12,827(4)
<i>α</i> (град)	98,83(3)	90	90	90	90
<i>β</i> (град)	106,41(3)	101,44(3)	93,30(3)	90	97,51(3)
<i>γ</i> (град)	100,52(3)	90	90	90	90
<i>V</i> (Å ³)	377,2(3)	1970,4(12)	964,8(6)	1611.1(9)	1055,2(7)
<i>Z</i>	2	4	4	8	4

$D_{обч}(\text{Г/см}^3)$	2,224	1,527	1,967	2,301	2,304
$\mu (\text{мм}^{-1})$	8,113	1,246	2,298	2,482	2,152
$F(000)$	244	936	568	1088	712
$\theta_{min} \div \theta_{max}$ (град)	3,0 ÷ 36,8	2,7 ÷ 29,4	3,2 ÷ 29,3	3,7 ÷ 28,9	3,2 ÷ 36,8
Граничні значення індексів Міллера	$-11 \leq h \leq 8$	$-10 \leq h \leq 10$	$-10 \leq h \leq 11$	$-10 \leq h \leq 10$	$-7 \leq h \leq 8$
	$-9 \leq k \leq 12$	$-41 \leq k \leq 42$	$-9 \leq k \leq 13$	$-17 \leq k \leq 18$	$-24 \leq k \leq 19$
	$-10 \leq l \leq 12$	$-10 \leq l \leq 9$	$-15 \leq l \leq 12$	$-19 \leq l \leq 19$	$-21 \leq l \leq 21$
Кількість рефлексів					
вимірних	4920	30722	4700	23816	13810
незалежних	2740	4989	2245	2001	4577
використаних при уточненні, $I \geq 2\sigma(I)$	2492	4573	1930	1716	4287
Кількість незалежних параметрів	91	254	154	167	154
S по F^2	1,057	1,015	1,033	1,171	1,076
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0,0449	0,0352	0,0309	0,0275	0,0387
$wR(F^2)$	0,1327	0,0933	0,0725	0,0661	0,1151
$\Delta\rho_{max}$ і $\Delta\rho_{min}$ ($\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$)	1,10 і -1,39	0,50 і -0,46	0,98 і -0,51	0,342 і -0,806	1,934 і -1,811

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВРЕННЯ

3.1. Кристалічна структура π -комплексів Cu(I)

В π -комплексах [Cu(Nalt1)Br] (**1**) і [Cu(Nalt1)(CH₃C₆H₄SO₃)] (**2**) лігандом виступає монодентатна молекула Nalt1. Ліганд проявляє очікувану місткову π, σ -функцію. Атом Cu(I) в **1** знаходиться в тригонально-пірамідальному оточенні ($\tau_4 = 0,82$), у яке входять зв'язок C=C алільної групи, атом N3 сусідньої молекули Nalt1 та два атоми бромю. Таким чином, атоми купруму об'єднують молекули Nalt1 в незкінченний ланцюг {Cu(Nalt1)}_n, який, в свою чергу, містковими атомами бромю перетворюється в подвійний ланцюг (Рис.3.1, Табл. 3.1).

Таблиця 3.1

Основні довжини зв'язків (d) і валентних кутів (ω) в структурі **1**

Зв'язок	d , Å	Кут	ω , град
Cu1—C7 ^{ii a}	2,087(3)	N3—Cu1— m^{ii}	126,03(6)
Cu1—C8 ⁱⁱ	2,071(3)	N3—Cu1—Br1	101,36(8)
C7 ⁱⁱ —C8 ⁱⁱ	1,355(4)	N3—Cu1—Br1 ⁱ	100,46(8)
Cu1—N3	1,997(3)	N3—Cu1—C7 ⁱⁱ	144,71(6)
Cu1—Br1	2,476(1)	N3—Cu1—C8 ⁱⁱ	107,09(6)
Cu1—Br1 ⁱ	2,600(1)	C7 ⁱⁱ —Cu1—C8 ⁱⁱ	38,04(12)
Cu1— m^{ii}	1,965(3)	C6—C7—C8	122,1(3)

^a m – середина зв'язку C7=C8; кодисиметрії: (i) 2–x, 1–y, 2–z; (ii) x, y, 1+z.

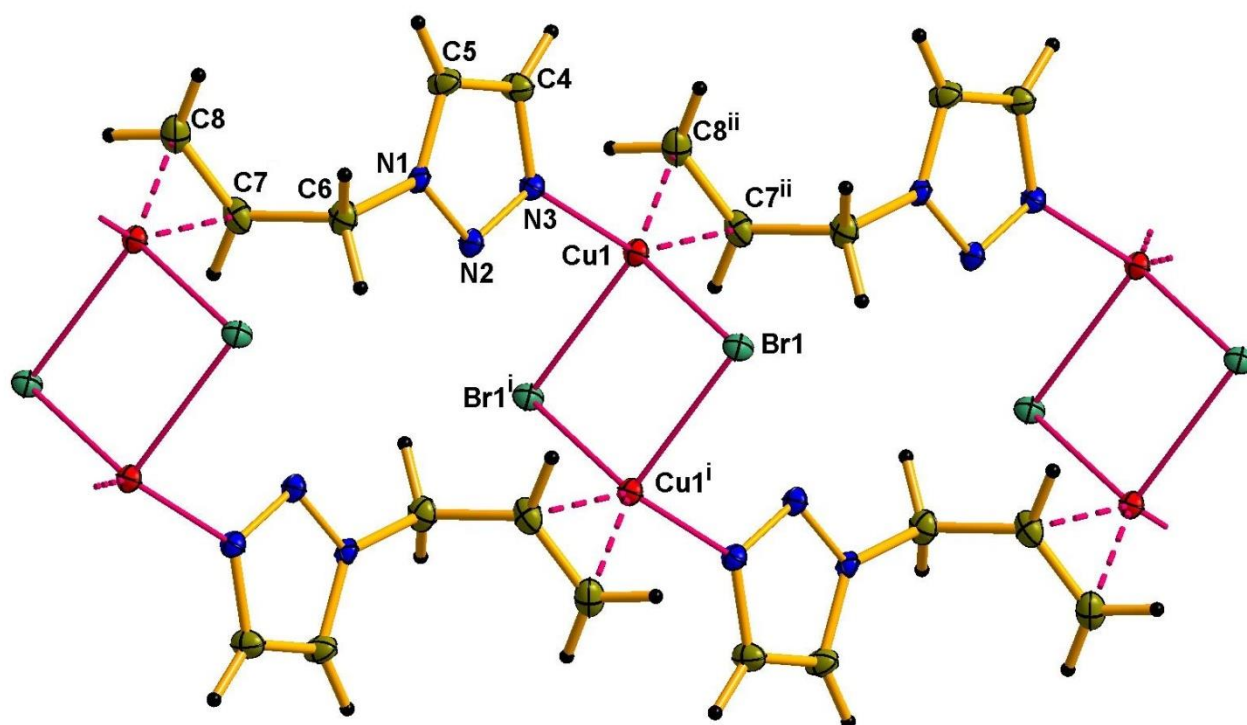


Рис. 3.1. Фрагмент кристалічної структури сполуки 1.

Коди симетрії: (i) $2-x, 1-y, 2-z$; (ii) $x, y, 1+z$.

При переході до толуолсульфонатного комплексу **2** координаційне оточення Cu(I) залишається тригонально-пірамідальним, до якого входять три молекули Nalt1, дві з яких координуються атомами нітрогену N3 та зв'язком C=C алільної групи, аналогічно як в сполуці **1**, формуючи полімерний ланцюг, натомість третя молекула Nalt1 координується лише атомом нітрогену N13, тоді як алільна група залишається незв'язаною з атомом металу. Атом оксигену O1 толуолсульфонатного аніону займає апікальне положення (Рис.3.2, Табл.3.2).

Таблиця 3.2

Основні довжини зв'язків (d) і валентні кути (ω) в структурі 2

Зв'язок	d , Å	Кут	ω , град
Cu1—C7 ^{i a}	2,045(2)	O1—Cu1— m^i	104,01(7)
Cu1—C8 ⁱ	2,033(2)	O1—Cu1—N13	90,22(6)
Cu1—O1	2,2471(8)	O1—Cu1—N3	95,56(7)
C7—C8 ⁱ	1,379(3)	O1—Cu1—C7 ⁱ	101,69(7)
Cu1—N3	2,000(2)	O1—Cu1—C8 ⁱ	104,67(7)

Cu1—N13	2,009(2)	C7 ⁱ —Cu1—C8 ⁱ	39,53(8)
Cu1— <i>m</i> ⁱ	1,919(2)	C6—C7—C8	122,6(2)

^a*m* – середина зв'язку C7=C8; коди симетрії: (i) $-1+x, y, z$

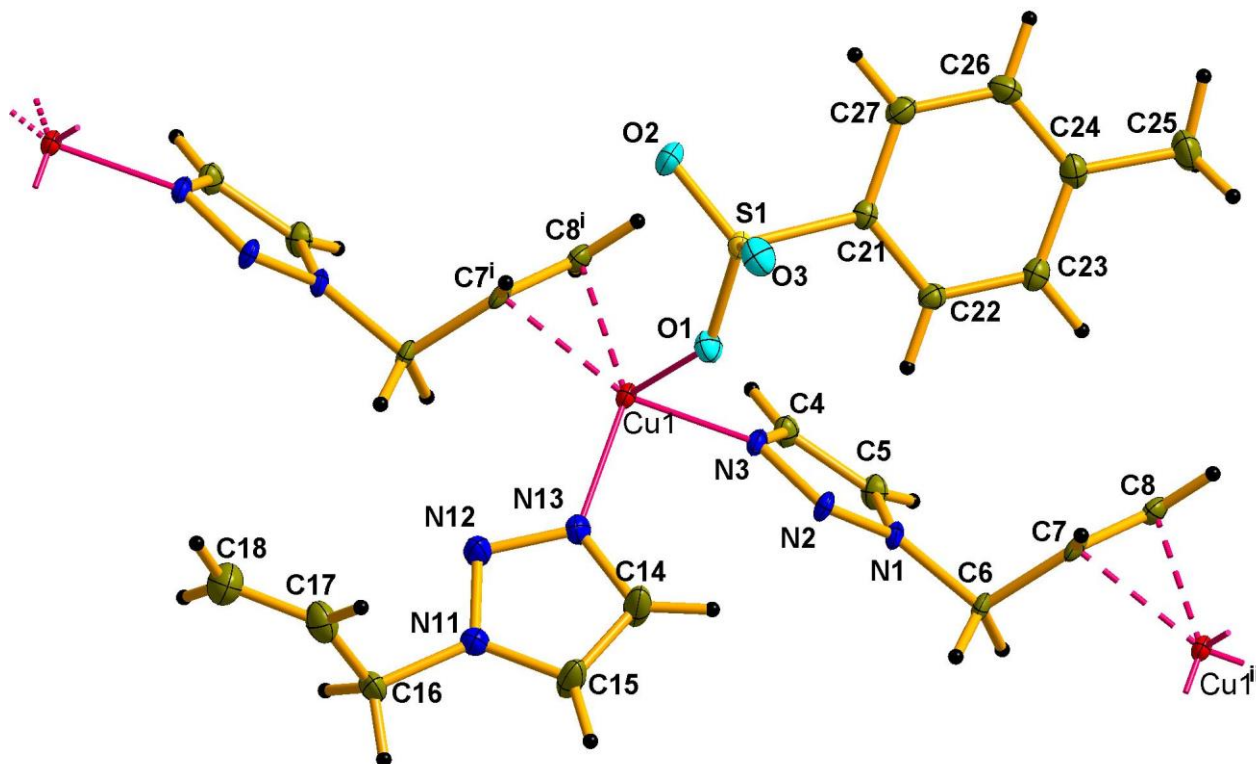


Рис. 3.2. Фрагмент кристалічної структури сполуки 2.

Коди симетрії: (i) $-1+x, y, z$; (ii) $1+x, y, z$.

На відміну від комплексів **1** та **2**, в структурі **3** участь у координації атома купруму(I) бере молекула Nalt2, яка виконує містково-хелатну π, σ -функцію, зв'язуючись атомом нітрогену N1 та подвійним зв'язком алільної групи до атома Cu1 (тригонально-пірамідальне оточення ($\tau_4 = 0,84$)), а атомом нітрогену N3 до сусіднього атома металу (Рис. 3.3). Апікальну позицію координаційного поліедра атома купруму Cu1 займає атом оксисену O1 аніону CF_3COO^- . Подібну кристалічну будову має комплекс CuClO_4 з 2-N-алілбензотриазолом – $[\text{Cu}(2\text{-N-алілбензотриазол})\text{ClO}_4]$ (Рис.3.3,б) [9]. В останньому, подібно до **3**, атом Cu1 знаходиться в тригонально-пірамідальному оточенні ($\tau_4 = 0,78$). Координаційне оточення відрізняється лише типом аніона (в апікальній позиції). Видовження π -зв'язку в обидвох структурах є співвимірним ($d(\text{C8}=\text{C9}) = 1,349(6) \text{ \AA}$ в $[\text{Cu}(2\text{-N-алілбензотриазол})\text{ClO}_4]$ і $d(\text{C7A}=\text{C8A}) = 1,352(5) \text{ \AA}$, відповідно в **3**(Табл.3.3).

Таблиця 3.3

Основні довжини зв'язків (d) і валентних кутів (ω) в структурі 3

Зв'язок	d , Å	Кут	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 ^{ia}	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)

^a m – середина зв'язку C7=C8; коди симетрії: (i) 0,5– x , 0,5+ y , 0,5– z .

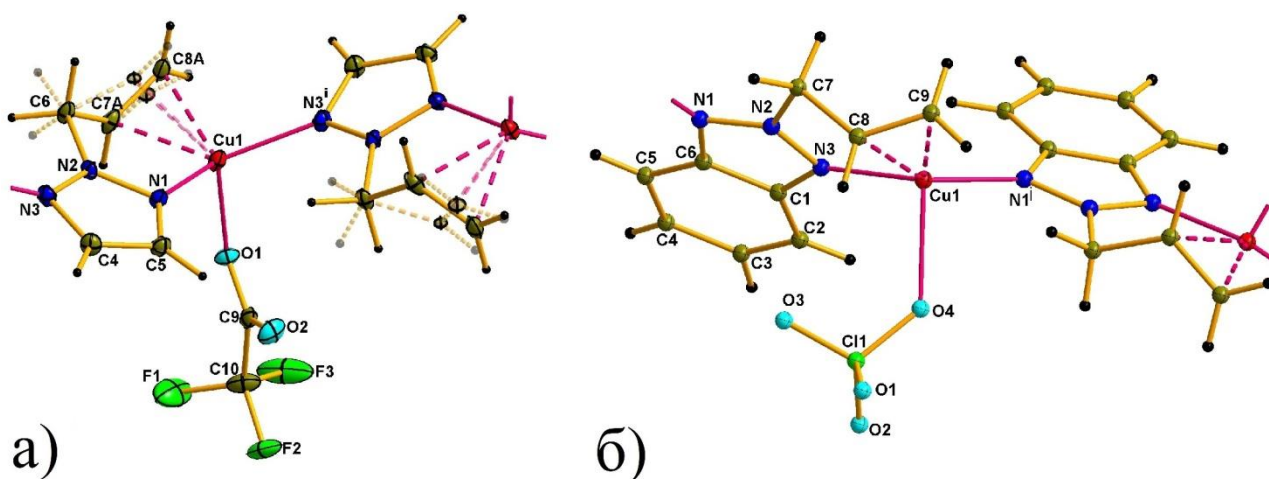


Рис.3.3. Координаційні оточення Cu(I) в π -комплексах 3(a) і [Cu(2-N-алілбензотриазол)ClO₄](б). Код симетрії: (i) 0,5– x , 0,5+ y , 0,5– z .

Розвпорядкована алільна група з КЗП=0,198(8) представлена штриховими лініями.

Вибірковість комплексоутворення узгоджується з принципом ЖМКО: бромід-аніон є м'якою основою Пірсона, як і катіон Cu⁺ кислотою. Атом нітрогену триазольного циклу є дещо жорсткішою основою, ніж бромід, але м'якшою, ніж атом оксигену трифторацетату, за рахунок того, що кращою є делокалізація електронної густини в ароматичній системі 1,2,3-триазолу в порівнянні з делокалізацією заряду аніону між двома атомами оксигену аніону CF₃COO⁻. Саме тому з можливих варіантів координації Cu(I) в сполуці 1 реалізується участь двох бромід аніонів, а органічний ліганд виступає

монодентатним, а в сполуці **3** лігандом виступає халатний бідентатний ізомер алілтριαзолу – 2-аліл-1,2,3-триязол (Nalt2), в той час як аніон трифторацетату посідає лише одне координаційне положення. Щодо сполуки **2**, то важливішу роль відіграє стеричний ефект: утворюється комплекс завдяки кращій просторовій доступності атома нітрогену N3 триязольного циклу в Nalt1. Ізомер-селективне комплексоутворення раніше спостерігалось й у випадку комплексів CuCl, CuNO₃, Cu(Cl,Br) [10-12] з алілбензотриязолом : в подібних умовах утворювалися комплекси з 1-алілбензотриязолом, подібно як і у випадку сполуки **1**. Натомість CuClO₄, CuBF₄ і CuHSO₄ надали перевагу взаємодії з 2-алілбензотриязолом [9].

3.2. Кристалічна структура π -комплексів Ag(I)

Ag(I) має різноманітніші координаційні властивості, ніж Cu(I), оскільки завдяки більшому радіусу, може мати КЧ навіть рівне 5, що ми бачимо в кристалічній структурі сполуки **4**. Значення геометричного індексу $\tau_5=0,39$ вказує, що координаційний многогранник Ag(I) – тетрагональна піраміда. Координаційний поліедр складається з 2 атомів оксигену нітрат-аніонів, 2 атомів нітрогену 2 молекул Nalt1 та подвійного зв'язку алільної групи Nalt1. В структурі цього комплексу ліганд виконує містково-хелатну π, σ -функцію, а нітрат-аніон – місткову функцію (Рис.3.4, Табл.3.4). Варто зауважити, що в даній сполуці атом Ag(I), алільна група та нітрат-аніон є розвпорядкованими в двох положеннях з КЗП=0,674(8) та КЗП=0,326(8) (Рис.3.5).

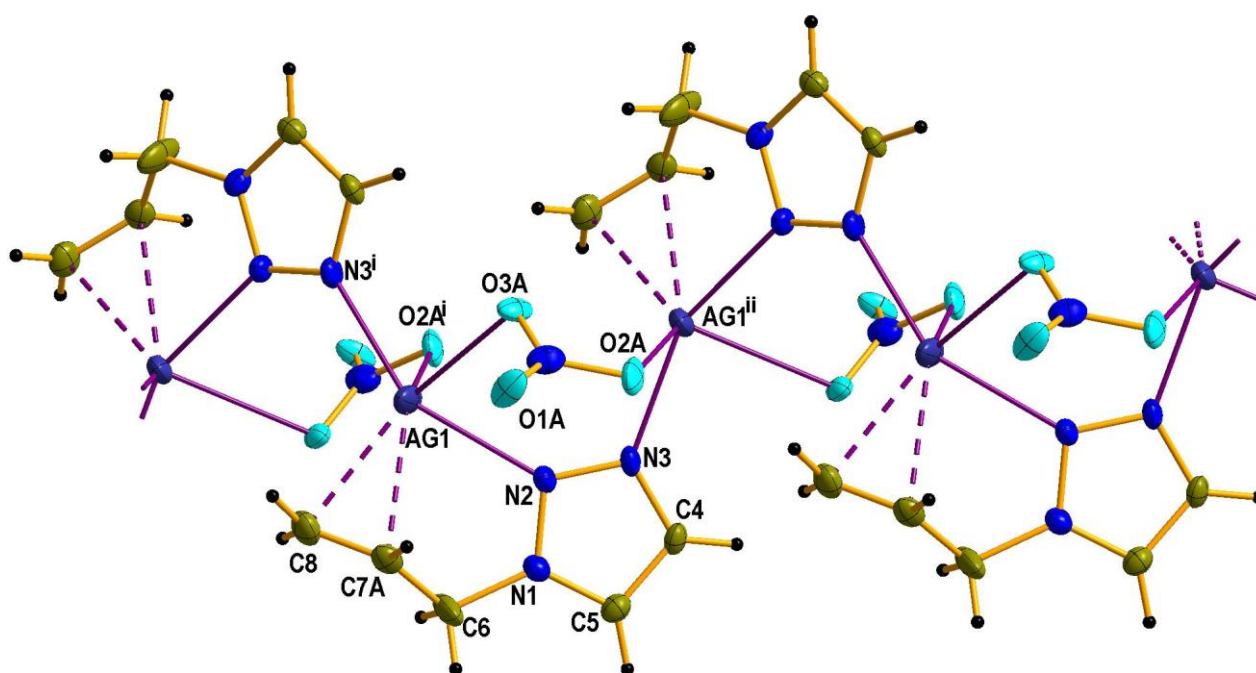


Рис.3.4. Фрагмент полімерного ланцюга в сполуці **4**. Розвпорядковані частини структури з КЗП=0,326(8) не представлені.

Коди симетрії: (i) $-0,5+x, -0,5-y, 1-z$; (ii) $0,5+x, -0,5-y, 1-z$

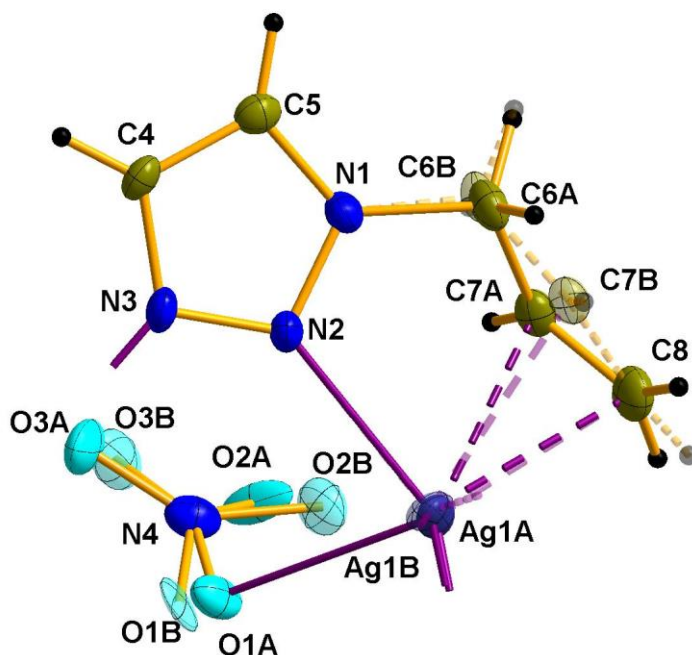


Рис.3.5. Кристалографічно незалежна частина в структурі **4**. Розвпорядкована частина з КЗП=0,326(8) представлена штриховими лініями.

Таблиця 3.4.

Основні довжини зв'язків (d) і валентних кутів (ω) в структурі **4**

Зв'язок	d , Å	Кут	ω , град
Ag1A–C7A	2,506(5)	N2—Ag1—O1	89,69(7)
Ag1A–C8	2,462(4)	N2—Ag1—C7	143,30(7)
C7A=C8	1,301(4)	N2—Ag1—C8	120,72(7)
Ag1A–N3 ⁱ	2,208(4)	N3—Ag1—O1	105,17 (6)
Ag1A–N2	2,399(4)	N3 ⁱ —Ag1—N2	106,82(7)
Ag1—O1	2,573(2)	N3 ⁱ —Ag1—C7	100,03(7)
Ag1–m*	2,309(5)	N3 ⁱ —Ag1—C8	131,05(8)
		C7—Ag1—C8	32,62(7)
		O1—Ag1—C7	107,10(7)
		O1—Ag1—C8	87,05(7)

* m – середина зв'язку C(7A)=C(8), код симетрії: (i) $-0,5+x, -0,5-y, 1-z$

В присутності трифлатного аніону формується комплекс, в якому атом аргентуму є тетраедрично координованим. Ліганд виконує місткову π, σ -функцію, координуючись одночасно до трьох атомів Ag(I): подвійним $-C=C-$ зв'язком алільної групи, атомом нітрогену N2 до одного атома аргентуму та

атомом N1 до іншого атома аргентуму, який є аналогічно координований алільною групою та атомом N2 іншої молекули ліганду – утворюються центросиметричні димерні фрагменти, що містять шестичленний цикл $\{Ag_2N_4\}$. Цей фрагмент є ланкою 1D-драбини з довжиною кроку 3,26 Å (Рис. 3.7, Табл.3.5).

Таблиця 3.5.

Основні довжини зв'язків (d) і валентних кутів (ω) в структурі 5

Зв'язок	d , Å	Кут	ω , град
Ag1–C7	2,417(2)	N2—Ag1 ⁱ —O1	89,69(7)
Ag1–C8	2,395(2)	N2—Ag1 ⁱ —C7	143,30(7)
C7=C8	1,352(3)	N2—Ag1 ⁱ —C8	120,72(7)
Ag1 ⁱⁱ –N3	2,272(2)	N3—Ag1 ⁱ —O1	105,17 (6)
Ag1 ⁱ –N2	2,280(2)	N3—Ag1 ⁱ –N2	106,82(7)
Ag1 ⁱ –O1	2,573(2)	N3—Ag1 ⁱ –C7	100,03(7)
Ag1– m^*	2,309(2)	N3—Ag1 ⁱ –C8	131,05(8)
		C7—Ag1 ⁱ –C8	32,62(7)
		O1—Ag1 ⁱ –C7	107,10(7)
		O1—Ag1 ⁱ –C8	87,05(7)

* m – середина зв'язку C(7)=C(8), коди симетрії: (i) 1+x,y,z; (ii) 2-x,1-y,2-z.

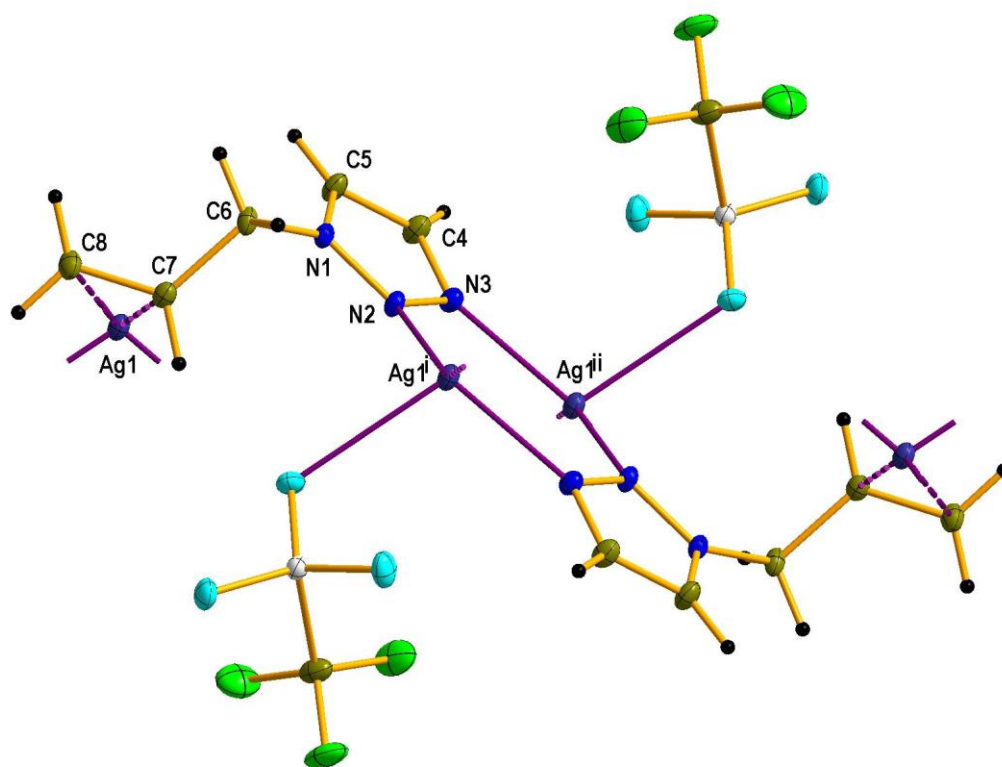


Рис.3.6. Димерний фрагмент полімерного ланцюга в сполучі 5.

Коди симетрії: (i) $2-x, 1-y, 2-z$; (ii) $x, y, 1+z$.

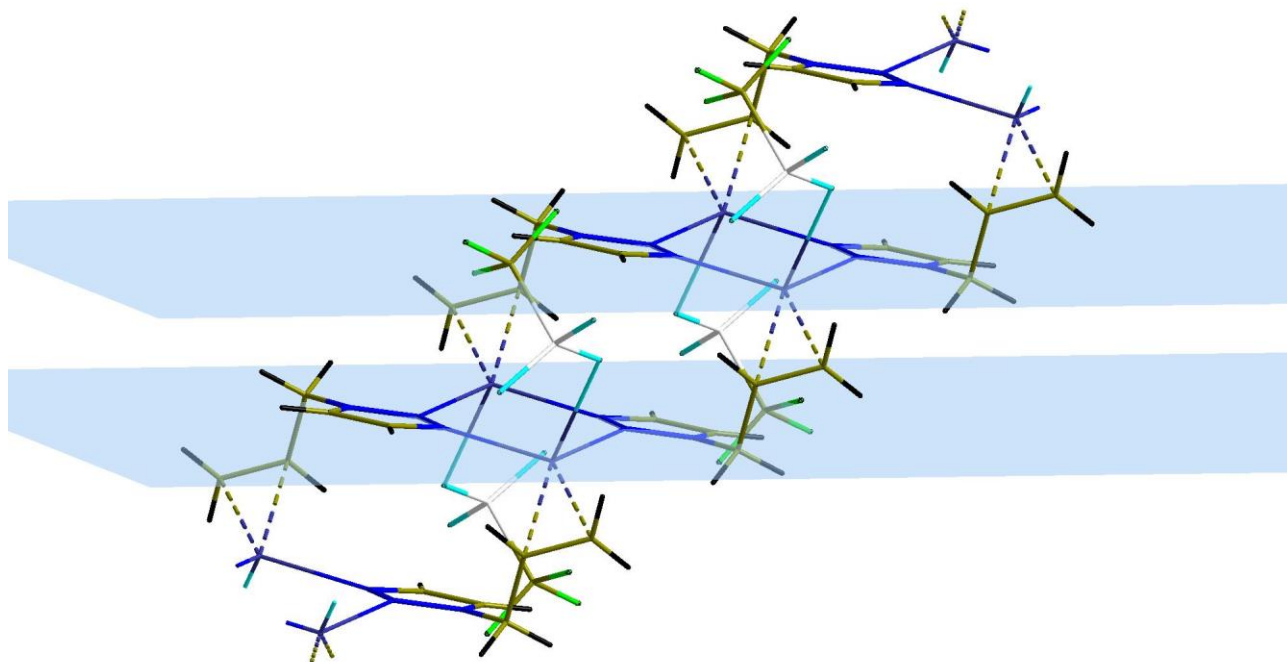


Рис.3.7. 1D-драбина в сполуці 5.

ВИСНОВКИ

1. Вперше отримано (у вигляді монокристалів) 3 π -комплекси Cu(I) з 1- та 2-аліл-1,2,3-триазолом методом зміннострумного електрохімічного синтезу, а також 2 π -комплекси Ag(I) з тими ж лігандами, та досліджено їх кристалічну структуру.
2. Для Nalt1 характерною є місткова π, σ -функція при якій атом нітрогену N2 залишається некоординованим в комплексах Cu(I). В комплексах Ag(I) цей ліганд повністю проявляє свої π, σ -координаційні властивості, що спричинено ширшим діапазоном координаційних можливостей аргентуму(I).
3. У структурах сполук **1-3** є один незалежний атом Cu(I), який є тригонально-пірамідально координованим, натомість атом Ag(I) в нітратному комплексі **4** знаходиться в тетрагонально-пірамідальній, а у трифлатному (**5**) – тригонально-пірамідальній координації.
4. N-аліл-1,2,3-триазол, який представлений сумішшю ізомерів Nalt1 і Nalt2 демонструє ізомер-селективне комплексоутворення з солями купруму(I): в π -комплексах CuBr та $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Cu}$ бере участь Nalt1 (комплекси **1,2**), в той час як з CF_3COOCu (з переважаючим йонним характером зв'язку) взаємодіє ізомер Nalt2 (сполука **3**).
5. У випадку π -комплексів Ag(I) спостерігається дещо відмінна організація структури цих сполук.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. J.-P. Huo, J.-C. Luo, W. Wu, J.-F. Xiong, G.-Z. Mo, Z.-Y. Wang. Synthesis and Characterization of Fluorescent Brightening Agents with Chiral 2(5H)-Furanone and Bis-1,2,3-triazole Structure // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2013. – Vol.52. – № 34. – P.11850-11857. <https://doi.org/10.1021/ie401149p>
2. Q. Ma, S. Qi, X. He, Y. Tang, G. Lu. 1,2,3-Triazole derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium: Experimental and computational chemistry studies // *Corrosion Science.* – 2017. – Vol.129. – P.91-101. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.09.025>
3. 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. 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 // *J. Med. Chem.* – 2012. – Vol.55. – № 5 – P. 2144-2153. <https://doi.org/10.1021/jm2013503>
4. E. Bonandi, M.S. Christodoulou, G. Fumagalli, D. Perdicchia, G. Rastelli, D. Passarella. The 1,2,3-triazole ring as a bioisostere in medicinal chemistry // *Drug. Discov. Today* – 2017. – Vol.22. – № 10 – P.1572-1581. <https://doi.org/10.1016/j.drudis.2017.05.014>
5. C. Bizzarri, E. Spuling, D.M. Knoll, D. Volz, S. Bräse. Sustainable metal complexes for organic light-emitting diodes (OLEDs) // *Coord. Chem. Rev.* 2017, <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.09.011>. (InPress)
6. Yu. Slyvka, A.A. Fedorchuk, N.T. Pokhodylo, T. Lis, I.V. Kityk, M.G. Mys'kiv. 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. – P.86-93. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.03.015>
7. Yu. Slyvka, A.A. Fedorchuk, E. Goreshnik, G. Lakshminarayana, I.V. Kityk, P. Czaja, M. Mys'kiv. 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.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2018.01.041>
8. E.A. Goreschnik, Yu.I. Slyvka, M.G. Mys'kiv. 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. – № 1 – P.177-180.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2011.08.008>
 9. E.A. Goreschnik, A.A. Vakulka, Yu.I. Slyvka, M.G. Myskiv. 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 // J. Organomet. Chem. – 2012. – Vol.710. – P.1-5.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2012.02.024>
 10. E.A. Goreschnik. Synthesis and Crystal Structure of Copper(I) Chloride π -Complex with 1-Allylbenzotriazole of $\text{CuCl} \times \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3(\text{C}_3\text{H}_5)$ Composition // Pol. J. Chem. – 1999. – Vol.73. – № 8 – P.1253-1258.
 11. E.A. Goreschnik, M.G. Mys'kiv. Synthesis and Crystal Structure of Copper(I) Nitrate π -complex with 1-allylbenzotriazole of Equimolar Composition // Acta Chim. Slov. – 2011. – Vol.58. – № 4 – P.772-776. <http://acta-arhiv.chem-soc.si/58/58-4-772.pdf>
 12. E.A. Goreschnik, B.M. Mykhalichko, V.N. Davydov. 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.
<https://doi.org/10.1007%2Fs10947-006-0026-0>.
 13. O.R. Hordiychuk, V.V. Kinzhybalo, E.A. Goreschnik, Yu.I. Slyvka, M.S. Krawczyk, M.G. Myskiv. Influence of apical ligands on $\text{Cu}-(\text{C}=\text{C})$ interaction in Copper(I) halides (Cl^- , Br^- , I^-) π -complexes with an 1,2,4-triazole allyl-

derivative: syntheses, crystal structures and NMR spectroscopy // J. Organomet. Chem. – 2017. – Vol. 838. – P.1-8.

<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2017.03.022>

14. **A. M. Fed'ko, Yu. I. Slyvka, M. G. Mys'kiv.** 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 // *Vopr. Khim. Khim. Tekh.* – 2018. – № 5. – P. 69–75.
<http://udhtu.edu.ua/public/userfiles/file/VHHT/2018/5/Fed'ko.pdf>

15. **A. M. Fedko, Yu. I. Slyvka, M. G. Mys'kiv.** Synthesis and crystal structure characterization of novel copper(I) π -complexes with N-allyl-1,2,3-triazole // I International (XI Ukrainian) scientific conference for students and young scientists “Current chemical problems”, 27-29 March 2018, Vinnytsia (Ukraine): Book of abstracts. – P.122.

16. CCDC, 12 Union Road, Cambridge, CB2, 1 EZ, UK

17. **A.V. Noshchenko, Yu.I. Slyvka, A.V. Pavlyuk, M.G. Mys'kiv.** Coordination behavior of 1,4-diallylpiperazinium and 1-allyloxybenzotriazole toward silver(I) in the crystalline π -Complexes [Ag₂(C₄H₈N₂(C₃H₅)₂(H⁺)₂)(H₂O)₂(NO₃)₂](NO₃)₂ and [Ag(C₆H₄N₃(OC₃H₅)(NO₃))] // *Rus. Journal of Coord. Chem.* – 2010. – Vol.36. – № 8 – P.585-590. <https://doi.org/10.1134/S1070328410080051>

18. **Yu.I. Slyvka, O.V. Pavlyuk, M.Yu. Luk'yanov, M.G. Mys'kiv.** Ukraine Patent UA 118819U, Bull. № 16, 2017.

19. **O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea, J.A.K. Howard, H. Puschmann.** OLEX2 a complete structure solution, refinement and analysis program // *J. Appl. Cryst.* – 2009. – Vol.42. – P.339-341.
<https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>