

УДК 546.561:548.315:547.869.2

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2025.78.182>

Альона ЛУБА-ОНУФРІЙЧУК, Олексій ПАВЛЮК

**КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ N-АЛІЛЬНИХ ПОХІДНИХ
ТІОМОРФОЛІНУ З Cu(I) ГАЛОГЕНИДАМИ: СИНТЕЗ І
КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУК
[C₄H₈NS(C₃H₅)₂CuBr₂] ТА C₄H₈NS(C₃H₅)₂I**

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

Методом зміннострумного електрохімічного синтезу, виходячи з етанольного розчину CuBr₂ і N,N'-диалілтіоморфоліній броміду (C₄H₈NS(C₃H₅)₂Br), отримано у вигляді монокристалів та досліджено за допомогою X-променевого структурного аналізу σ -комплекс складу [C₄H₈NS(C₃H₅)₂CuBr₂] (1): просторова група P2₁/c, Z = 4, a = 8,1635(4), b = 13,3270(6), c = 13,1121(7) Å, β = 104,310(5)°, V = 1382,27(12) Å³, ρ_{обч.} = 1,959 g/cm³, μ(MoK_α) = 7,48 mm⁻¹, θ_{макс.} = 28,9°, 20071 вимірюваних рефлексів, 3169 використано, R(F²) = 0,025, S = 1,02. Виходячи з ацетонітрильного розчину N,N'-диалілтіоморфоліній броміду та йоду в умовах модифікованого зміннострумного синтезу, отримано сполуку складу C₄H₈NS(C₃H₅)₂I (2): просторова група P2₁/c, Z = 4, a = 10,1197(6), b = 8,7394(6), c = 14,5837(9) Å, β = 102,702(6), V = 1258,22(14) Å³, ρ_{обч.} = 1,643 g/cm³, μ(MoK_α) = 2,67 mm⁻¹, θ_{макс.} = 29,0°, 6518 вимірюваних рефлексів, 2777 використано, R(F²) = 0,033, S = 1,05.

У кристалічній структурі досліженого купробромідного комплексу [C₄H₈NS(C₃H₅)₂CuBr₂] атоми металу перебувають у деформованому тетраедричному координаційному оточенні з одного атома сульфуру гетероциклічного ліганду та трьох галогенід-іонів. Обидві алільні групи катіона N,N'-диалілтіоморфолінію некоординовані до атома металу.

У кристалічній структурі C₄H₈NS(C₃H₅)₂I одна з алільних груп розпорядкована. В побудові кристалічної структури досліжених сполук важливу роль відіграють водневі контакти C–H...Hal.

Ключові слова: Cu(I), координаційні сполуки, N-алільні похідні, кристалічна структура, зміннострумний електрохімічний синтез

Вступ

Сучасний розвиток науки і техніки значно розширює тематику науково-дослідних робіт у галузі медичної хімії та хімічного матеріалознавства. Великі зусилля наукової спільноти скеровані на цілеспрямоване отримання нових хімічних речовин з прогнозованими властивостями.

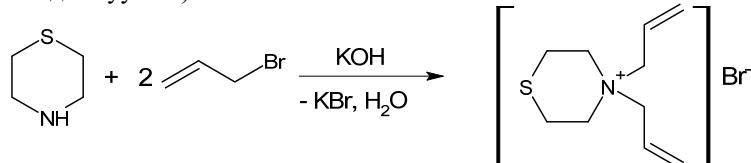
Різноманітні алільні органічні похідні останнім часом привертають увагу як потенційні лікарські препарати [1], теж стосується сполук, що містять тюморфолінове ядро [2, 3].

Купргалогенідні сполуки цікаві з погляду практичного використання [4], як об'єкти для удосконалення теорії будови твердого тіла. Зокрема, раніше було з'ясовано, що хлорид і бромід іонів доволі по-різому впливають на комплексоутворення Cu(I) з N-алільними органічними похідними: з тими самими лігандами може утворюватися безперервний ряд ізоструктурних комплексів (включно з змішаногалогенідними) [5] та речовин з доволі різною будовою та складом [6]. Також в умовах зміннострумного електрохімічного синтезу, виходячи з етанольних розчинів $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ чи CuBr_2 і N,N'-диалілтюморфоліній хлориду отримано у вигляді монокристалів та досліджено за допомогою X-променевого структурного аналізу ізоструктурні хлоридний і хлоридо/бромідний σ-комpleкси складу $[\text{C}_4\text{H}_8\text{NS}(\text{C}_3\text{H}_5)_2 \times \text{CuHal}_2]$ [7].

У такому контексті цікаво було б дослідити особливості комплексоутворення купруму(I) з N,N'-диалілтюморфолініем в присутності броміду чи йодид іонів.

Матеріали та методика експерименту

Для синтезу вихідного ліганду було адаптовано літературну методику [8]. Комерційно доступний тюморфолін (*Aldrich*) розчиняли у бензені, до реакційної посудини додавали твердий калій гідроксид, утворену суспензію кип'ятили зі зворотним холодильником у присутності надлишку аліл броміду (попередньо перегнано під вакуумом).



Розчинник випаровували, дрібнокристалічний осад складу $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{NSBr}$ використали в подальших дослідженнях.

Кристалічний 4,4'-диалілтюморфоліній бромід розчиняли в етанолі та змішували з розчином CuBr_2 , утворену реакційну суміш поміщали у реактор та піддавали дії змінного струму [9]. Впродовж кількох діб розчин знебарвлювався, на мідних електродах виростали прозорі призматичні кристали сполуки $[\text{C}_4\text{H}_8\text{NS}(\text{C}_3\text{H}_5)_2 \times \text{CuBr}_2]$ (1).

Кристалічний 4,4'-диалілтюморфоліній бромід розчиняли в ацетонітрилі, додавали кристалічний йод, утворену реакційну суміш поміщали у реактор та піддавали дії змінного струму [10]. Впродовж кількох діб розчин знебарвлювався, на мідних електродах виростали прозорі призматичні кристали сполуки $\text{C}_4\text{H}_8\text{NS}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{I}$ (2).

Для визначення кристалічної структури сполук 1 – 2 було одержано масиви інтегральних інтенсивностей відбитків на монокристальному дифрактометрі *Agilent Gemini A*, обладнаному детектором *Atlas CCD*. Дифракційні дані опрацьовано за допомогою програми *CrysAlisPro* [11] (табл. 1). Початкові моделі розв'язано прямими методами й уточнено методом повноматричного уточнення з використанням програм *SHELXT*, *SHELXL-2014* і відповідного графічного інтерфейсу

програми OLEX² [12–14]. Координати атомів і параметри теплового зміщення наведено в табл. 2, основні довжини зв'язків та валентні кути – у табл. 3.

Таблиця 1

Основні кристалографічні параметри та умови дифракційного експерименту для сполук $[C_4H_8NS(C_3H_5)_2CuBr_2]$ (1) та $C_4H_8NS(C_3H_5)_2I$ (2)

Table 1

Selected crystal data and structure refinement parameters of compounds $[C_4H_8NS(C_3H_5)_2CuBr_2]$ (1) and $C_4H_8NS(C_3H_5)_2I$ (2)

Параметр	1*	2
Брутто формула	$C_{20}H_{36}N_2S_2Cu_2Br_4$	$C_{10}H_{18}NSI$
M, ат. од.	815,34	311,21
T, К	150	150
Колір, форма	Безбарвні призми	Безбарвні призми
Дифрактометр	<i>New Gemini, Dual, Atlas</i>	
Просторова група	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c
<i>a</i> , Å	8,1635(4)	10,1197(6)
<i>b</i> , Å	13,3270(6)	8,7394(6)
<i>c</i> , Å	13,1121(7)	14,5837(9)
α , °	90	90
β , °	104,310(5)	102,702(6)
γ , °	90	90
<i>V</i> , Å ³	1382,27(12)	1258,22(14)
Z	2	4
$\rho_{\text{обч.}}$, г/см ³	1,959	1,643
<i>F</i> (000)	800	616
λ , Å	0,71073	0,71073
μ , мм^{-1}	7,48	2,67
hkl	-10 < <i>h</i> < 10 -16 < <i>k</i> < 17 -15 < <i>l</i> < 16	-13 < <i>h</i> < 12 -11 < <i>k</i> < 10 -17 < <i>l</i> < 19
Кількість відбить: вимірюваних	20071	6518
використано під час уточнення	3169	2777
$\theta_{\text{макс.}}$, °	28,9	29,0
Кількість уточнених параметрів	136	128
Вагова схема**	0,0297	0,0211
$[\sigma^2(F_{\text{вим.}}^2) + (AP)^2 + BP]^{-1}$	0,1214	0,404
$R(F^2 > 2\sigma(F^2))$	0,025	0,033
$Rw(F^2)$	0,057	0,063
Goof	1,02	1,05

* Інформацію про основні умови дифракційного експерименту та результати розшифровки структури у вигляді cif файлу можна отримати у авторів згідно з запитом.

Таблиця 2

Координати атомів та їхні параметри теплових зміщень у структурі $[C_4H_8NS(C_3H_5)_2CuBr_2]$ (1) та $C_4H_8NS(C_3H_5)_2I$ (2)

Table 2

Fractional atomic coordinates and thermal displacement parameters in the structures of $[C_4H_8NS(C_3H_5)_2CuBr_2]$ (1) and $C_4H_8NS(C_3H_5)_2I$ (2)

АТОМ	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	$U_{\text{екв.}}/U_{i30}, \text{\AA}^2$
1				
Cu(1)	0,14172(4)	0,57447(2)	0,54870(2)	0,02163(9)
Br(1)	0,17751(3)	0,39658(2)	0,49139(2)	0,01727(8)
Br(2)	0,26002(3)	0,58545(2)	0,73639(2)	0,01844(8)
S(1)	0,19082(7)	0,70238(5)	0,44249(5)	0,0168(1)
N(1)	0,2554(2)	0,5654(2)	0,2513(2)	0,0145(4)
C(1)	0,0507(3)	0,6816(2)	0,3140(2)	0,0167(5)
H(1A)	-0,0679	0,6850	0,3198	0,020*
H(1B)	0,06742	0,7357	0,2659	0,020*
C(4)	0,3846(3)	0,6840(2)	0,4016(2)	0,0165(5)
H(4A)	0,3941	0,7365	0,3499	0,020*
H(4B)	0,4821	0,6912	0,4633	0,020*
C(2)	0,0802(3)	0,5809(2)	0,2676(2)	0,0169(5)
H(2A)	0,0578	0,5272	0,3146	0,020*
H(2B)	-0,0030	0,5731	0,1989	0,020*
C(3)	0,3910(3)	0,5818(2)	0,3526(2)	0,0155(5)
H(3A)	0,3790	0,5297	0,4041	0,019*
H(3B)	0,5033	0,5729	0,3378	0,019*
C(5)	0,2711(3)	0,4552(2)	0,2232(2)	0,0195(5)
H(5A)	0,3880	0,4432	0,2172	0,023*
H(5B)	0,2536	0,4135	0,2821	0,023*
C(6)	0,1523(4)	0,4202(2)	0,1246(2)	0,0269(6)
H(6)	0,0341	0,4267	0,1175	0,032*
C(7)	0,2060(4)	0,3805(2)	0,0467(2)	0,0389(8)
H(7A)	0,3238	0,3736	0,0527	0,047*
H(7B)	0,1270	0,3589	-0,0153	0,047*
C(8)	0,2816(3)	0,6337(2)	0,1632(2)	0,0181(5)
H(8A)	0,2009	0,6140	0,0966	0,022*
H(8B)	0,2550	0,7035	0,1791	0,022*
C(9)	0,4563(3)	0,6308(2)	0,1473(2)	0,0231(6)
H(9)	0,4990	0,5689	0,1290	0,028*
C(10)	0,5527(3)	0,7101(2)	0,1577(2)	0,0277(6)
H(10A)	0,5123	0,7728	0,1761	0,033*
H(10B)	0,6634	0,7053	0,1470	0,033*
2				
I(1)	0,30585(2)	0,61638(3)	0,35358(2)	0,0379(1)
S(1)	0,97249(9)	0,3542(2)	0,37497(7)	0,0487(3)
N(1)	0,7348(3)	0,6059(3)	0,3236(2)	0,0293(6)
C(1)	0,9326(3)	0,4770(5)	0,2745(3)	0,046(1)
H(1A)	0,0164	0,4996	0,2526	0,056*
H(1B)	0,8692	0,4235	0,2231	0,056*
C(2)	0,8693(4)	0,6253(5)	0,2959(3)	0,044(1)
H(2A)	0,8561	0,6920	0,2398	0,052*
H(2B)	0,9330	0,6778	0,3476	0,052*
C(3)	0,7495(3)	0,5036(4)	0,4094(2)	0,0317(8)

Продовження табл. 2

Атом	x/a	y/b	z/c	U _{екв} /U _{iзо} , Å ² *
H(3A)	0,8106	0,5542	0,4632	0,038*
H(3B)	0,6597	0,4928	0,4253	0,038*
C(4)	0,8041(3)	0,3466(4)	0,3970(2)	0,0368(9)
H(4A)	0,7429	0,2947	0,3438	0,044*
H(4B)	0,8058	0,2855	0,4544	0,044*
C(5)	0,6829(3)	0,7613(4)	0,3468(3)	0,0396(9)
H(5A)	0,6814	0,8310	0,2930	0,048*
H(5B)	0,5885	0,7496	0,3541	0,048*
C(6)	0,7649(4)	0,8339(5)	0,4339(3)	0,049(1)
H(6)	0,7693	0,7846	0,4926	0,059*
C(7)	0,8291(4)	0,9590(5)	0,4327(4)	0,063(1)
H(7A)	0,8262	0,0102	0,3749	0,076*
H(7B)	0,8800	0,0010	0,4897	0,076*
C(8)A**	0,642(2)	0,523(3)	0,239(2)	0,027(2)
H(8A)A**	0,680	0,420	0,232	0,032*
H(8B)A**	0,551	0,509	0,252	0,032*
C(8)B**	0,614(2)	0,548(3)	0,251(2)	0,027(2)
H(8A)B**	0,637	0,446	0,230	0,032*
H(8B)B**	0,537	0,537	0,281	0,032*
C(9)A**	0,629(1)	0,608(1)	0,149(1)	0,046(2)
H(9)A**	0,703	0,607	0,119	0,055*
C(9)B**	0,570(1)	0,647(2)	0,168(1)	0,046(2)
H(9)B**	0,556	0,753	0,173	0,055*
C(10)A**	0,521(1)	0,685(1)	0,108(1)	0,055(2)
H(10A)A**	0,445	0,688	0,136	0,066*
H(10B)B**	0,519	0,736	0,051	0,066*
C(10)B**	0,551(1)	0,588(1)	0,081(1)	0,055(2)
H(10A)B**	0,566	0,482	0,073	0,066*
H(10A)B**	0,523	0,652	0,027	0,066*

* Для негідрогенових атомів $U_{екв} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* (\vec{a}_i \vec{a}_j)$; для Н – $U_{iзо}$.

** Для алільної групи заселеність позиції з індексом А становить 0,527(5) а з індексом В – 0,473(5).

Результати досліджень та обговорення

Сполуки $[C_4H_8NS(C_3H_5)_2CuBr_2]$ (1) виявилася ізоструктурною до комплексів $[C_4H_8NS(C_3H_5)_2CuHal_2]$, де ($Hal = Cl$, Cl/Br) [7]. Тобто для них однакові характер координаційного оточення, конформація органічної складової, а внутрішньо- та міжмолекулярні контакти співмірні: наприклад, довжина найкоротшого контакту $Hal-Hal'$ у комплексі 1 становить 4,00 Å, а у сполуці $C_4H_8NS(C_3H_5)_2CuCl_2$ – 3,67 Å.

В структурі сполуки $[C_4H_8NS(C_3H_5)_2CuBr_2]$ до координаційного оточення атома металу входять атом сульфуру гетероциклічного ядра (відстань Cu–S становить 2,2982(7) Å) та три атоми брому (відстань Cu–Br – 2,4157(4)–2,5572(4) Å). Координаційний многогранник купруму(I) – деформований тетраедр $[CuSBr_3]$, що підтверджується значенням t4 – індексу близькому до 0,87 (для ідеального тетраедра відповідна величина становить 1 [15]) та аналізом геометричних параметрів поліедра Вороного-Діріхле [16]. Зокрема, величини відповідних стеричних кутів для сульфуру (17,91%) та брому (14,90–17,60%) в кілька разів переважають внески найближчих атомів гідрогену (максимум 7,04%) та атома купруму (4,03%) з

сусіднього металполіедра. Місткова функція атомів Br(1) і кристалографічно пов'язаного з ними Br'(1) (код симетрії -x, 1-y, 1-z), що входять до координаційного оточення одночасно двох атомів металу Cu(1) та Cu'(1) (-x, 1-y, 1-z)), призводить до сполучення топологічних одиниць $\{\text{Cu}_2\text{LBr}_4\}$ у більш складний димер $\{\text{Cu}_2\text{L}_2\text{Br}_4\}$ (рис. 1).

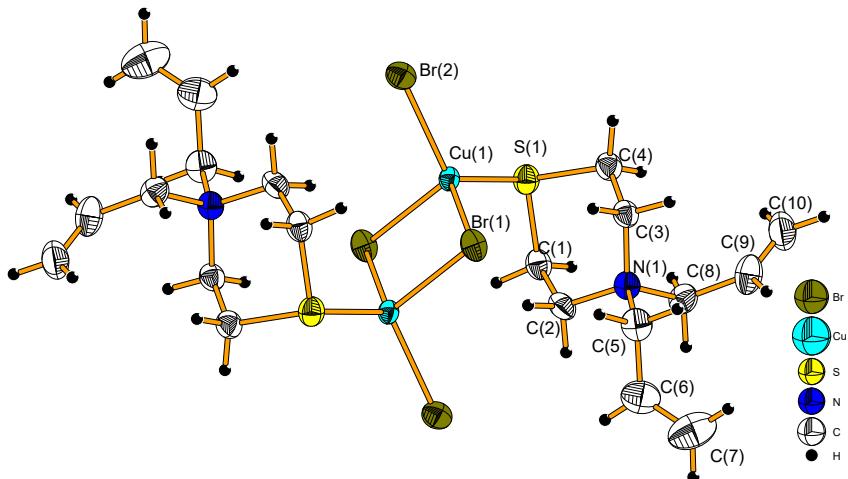


Рис. 1. Димерна топологічна одиниця $\{\text{Cu}_2\text{L}_2\text{Br}_4\}$ в структурі сполуки $[\text{C}_4\text{H}_8\text{NS}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{CuBr}_2]$ (1). Теплові еліпсоїди подано з 80% ймовірністю.

Fig. 1. Dimeric topological units $\{\text{Cu}_2\text{L}_2\text{Br}_4\}$ in the crystal structure of $[\text{C}_4\text{H}_8\text{NS}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{CuBr}_2]$ compound (1). Thermal ellipsoids are set at 80% probability level.

Подібні топологічні блоки трапляються в кристалічній структурі багатьох купргалогенідних комплексів з порівняно простими S-умісними лігандами на зразок ди(аміноетил)сульфіду складу $[(\text{C}_4\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S})\text{Cu}_2\text{Br}_4]$ [17] та просторово складнішими похідними пурину [18], етилендітетратіофульвану [19]. Також, серед координаційних сполук з алівлімісними лігандами такі топологічні блоки реалізуються у комплексах з N-алілхінолінієм [20].

В кристалічній гратці сполуки $[\text{C}_4\text{H}_8\text{NS}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{CuBr}_2]$ (1) димери $\{\text{Cu}_2\text{L}_2\text{Br}_4\}$ укладаються в шари вздовж напряму *a* кристалічної гратки, причому утворення сусіднього шару супроводжується поворотом димеру навколо власної осі та зсувом на половину періоду повторюваності в межах шару.

Жодна з алільних груп катіона N,N-диалілтіоморфолінію не координована з атомами металу. Можливо, вирішальними для побудови гратки в момент утворення сполуки є стеричні утруднення від порівняльно великих атомів брому та конкурента боротьба м'якої основи – сульфідної групи катіона N,N-диалілтіоморфолінію з подвійними зв'язками C=C алільних фрагментів [21].

Важливу роль у побудові кристалічної гратки сполуки $[\text{C}_4\text{H}_8\text{NS}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{CuBr}_2]$ (1) відіграють слабкі водневі контакти C–H...Br (табл. 4., рис. 3а), які реалізуються не тільки в межах топологічного блока $\{\text{Cu}_2\text{L}_2\text{Br}_4\}$, додатково його стабілізуючи, а й між сусіднimi димерами шару.

Таблиця 3

**Основні довжини зв'язків (d), валентні та торсійні (ω , τ) кути у кристалічній структурі
[C₄H₈NS(C₃H₅)₂CuBr₂] (1) та C₄H₈NS(C₃H₅)₂I (2)**

Table 3

**Selected bond distances (d), valence and torsion bond angles (ω , τ) in the structures of
[C₄H₈NS(C₃H₅)₂CuBr₂] (1) and C₄H₈NS(C₃H₅)₂I (2)**

Зв'язок	d, Å	Кут	ω , τ °
		1	
Br(1)–Cu(1)	2,5256(4)	Br(1)–Cu(1)–Br(1) ⁱ	105,508(13)
Br(1)–Cu(1) ⁱ	2,5572(4)	Br(2)–Cu(1)–Br(1) ⁱ	109,317(14)
Br(2)–Cu(1)	2,4157(4)	Br(2)–Cu(1)–Br(1)	108,267(14)
Cu(1)–S(1)	2,2982(7)	S(1)–Cu(1)–Br(1)	117,75(2)
S(1)–C(1)	1,808(2)	S(1)–Cu(1)–Br(1) ⁱ	94,878(19)
S(1)–C(4)	1,808(2)	S(1)–Cu(1)–Br(2)	119,13(2)
N(1)–C(2)	1,512(3)	C(1)–S(1)–C(4)	95,81(11)
N(1)–C(3)	1,520(3)	C(2)–N(1)–C(3)	111,52(17)
N(1)–C(5)	1,527(3)	C(2)–N(1)–C(5)	107,71(17)
N(1)–C(8)	1,527(3)	C(2)–N(1)–C(8)	109,89(18)
C(1)–C(2)	1,518(3)	C(3)–N(1)–C(5)	105,22(17)
C(4)–C(3)	1,512(3)	C(3)–N(1)–C(8)	111,54(18)
C(5)–C(6)	1,487(4)	C(5)–N(1)–C(8)	110,82(17)
C(6)–C(7)	1,317(4)	C(2)–C(1)–S(1)	112,50(16)
C(8)–C(9)	1,492(3)	C(3)–C(4)–S(1)	111,91(16)
C(9)–C(10)	1,305(4)	N(1)–C(2)–C(1)	115,30(19)
		C(4)–C(3)–N(1)	113,97(19)
		C(6)–C(5)–N(1)	115,8(2)
		C(7)–C(6)–C(5)	122,0(3)
		C(9)–C(8)–N(1)	114,06(19)
		C(10)–C(9)–C(8)	122,5(3)
		N(1)–C(8)–C(9)–C(10)	60,5(3)
		2	
S(1)–C(1)	1,789(4)	C(1)–S(1)–C(4)	96,66(16)
S(1)–C(4)	1,804(3)	C(2)–N(1)–C(3)	110,8(3)
N(1)–C(2)	1,512(4)	C(2)–N(1)–C(5)	109,5(3)
N(1)–C(3)	1,518(4)	C(2)–N(1)–C(8)A	105,0(6)
N(1)–C(5)	1,521(4)	C(2)–N(1)–C(8)B	118,8(7)
N(1)–C(8)A	1,56(2)	C(3)–N(1)–C(5)	108,6(2)
N(1)–C(8)B	1,52(3)	C(3)–N(1)–C(8)A	108,3(10)
C(1)–C(2)	1,508(5)	C(5)–N(1)–C(8)A	114,6(6)
C(3)–C(4)	1,505(5)	C(8B)–N(1)–C(3)	107,5(11)
C(5)–C(6)	1,498(5)	C(8B)–N(1)–C(5)	100,8(7)
C(6)–C(7)	1,274(6)	C(2)–C(1)–S(1)	112,1(2)
C(8A)–C(9)A	1,49(3)	C(1)–C(2)–N(1)	114,0(3)
C(8B)–C(9)B	1,49(3)	C(4)–C(3)–N(1)	114,2(3)
C(9A)–C(10)A	1,304(13)	C(3)–C(4)–S(1)	111,9(3)
C(9B)–C(10)B	1,314(15)	C(6)–C(5)–N(1)	114,4(3)
		C(7)–C(6)–C(5)	122,8(4)
		C(9A)–C(8A)–N(1)	113,0(16)
		C(9B)–C(8B)–N(1)	116,0(19)
		C(10A)–C(9A)–C(8A)	124,1(9)
		C(10B)–C(9B)–C(8B)	120,7(13)
		N(1)–C(8A)–C(9A)–C(10A)	74,9(13)
		N(1)–C(8B)–C(9B)–C(10B)	129,7(12)

(i) $-x$, $-y+1$, $-z+1$.

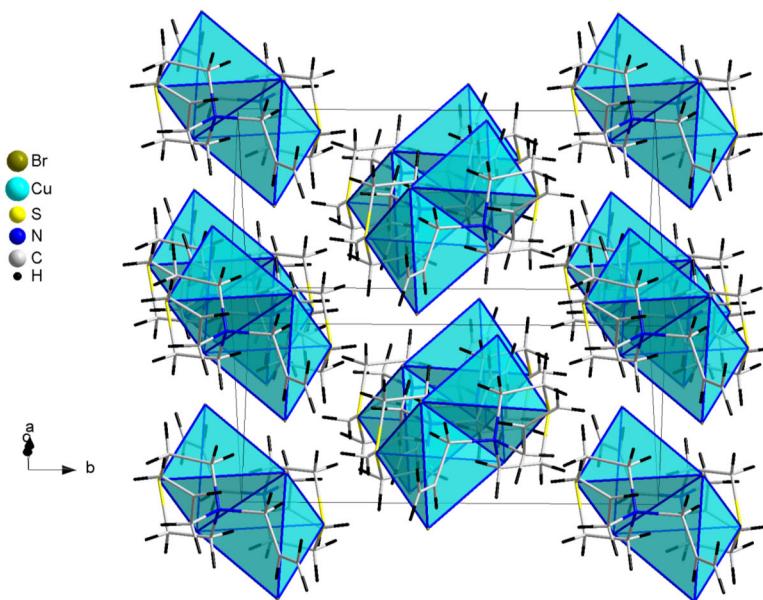


Рис. 2. Укладка димерів $\{Cu_2L_2Br_4\}$ в кристалічній гратці сполуки $[C_4H_8NS(C_3H_5)_2CuBr_2]$ (1). Для зручності сприйняття заливкою зображені тетраедри $\{CuLBr_3\}$, а органічні молекули нанесено в “стрижневій моделі”.

Fig. 2. Dimer $\{Cu_2L_2Br_4\}$ packing in the crystal structure of $[C_4H_8NS(C_3H_5)_2CuBr_2]$ compound (1). Faces of tetrahedra $\{CuLBr_3\}$ are filled, and organic ligands are plotted in a “rod model” for excellent clarity.

Кристалічна структура сполуки **2** в основному відповідає концепції найщільнішої упаковки в кристалах (коефіцієнт заповнення простору становить 67% [22]). Цікавою особливістю структури $C_4H_8NS(C_3H_5)_2I$ (**2**) є наявність розвпорядкування однієї алільної групи маж двома позиціями (позначеними далі індексами А та В) з близькою заселеністю – 0,527(5) та 0,473(5), відповідно. Подібне розвпорядкування трапляється в структурах купргалогенідних комплексів з поліалільними лігандами (наприклад, у комплексах з N,N' -диалілбензотріазолом [23], з 1-(4-метилфеніл)-5-алілтіо-1Н-тетразолом [24]) проте серед власне галогенідів поліалільних похідних, на нашу думку, описано вперше.

Враховуючи порівняльно мале значення електронегативності та великі розміри частинки, йодид-іони утворюють лише дуже слабкі водневі контакти [25]. З огляду на наведене в комірці сполуки **2** спостерігаються слабкі взаємодії між лише одним атомом гідрогену алільної групи та йодид-іонами (рис. 3б).

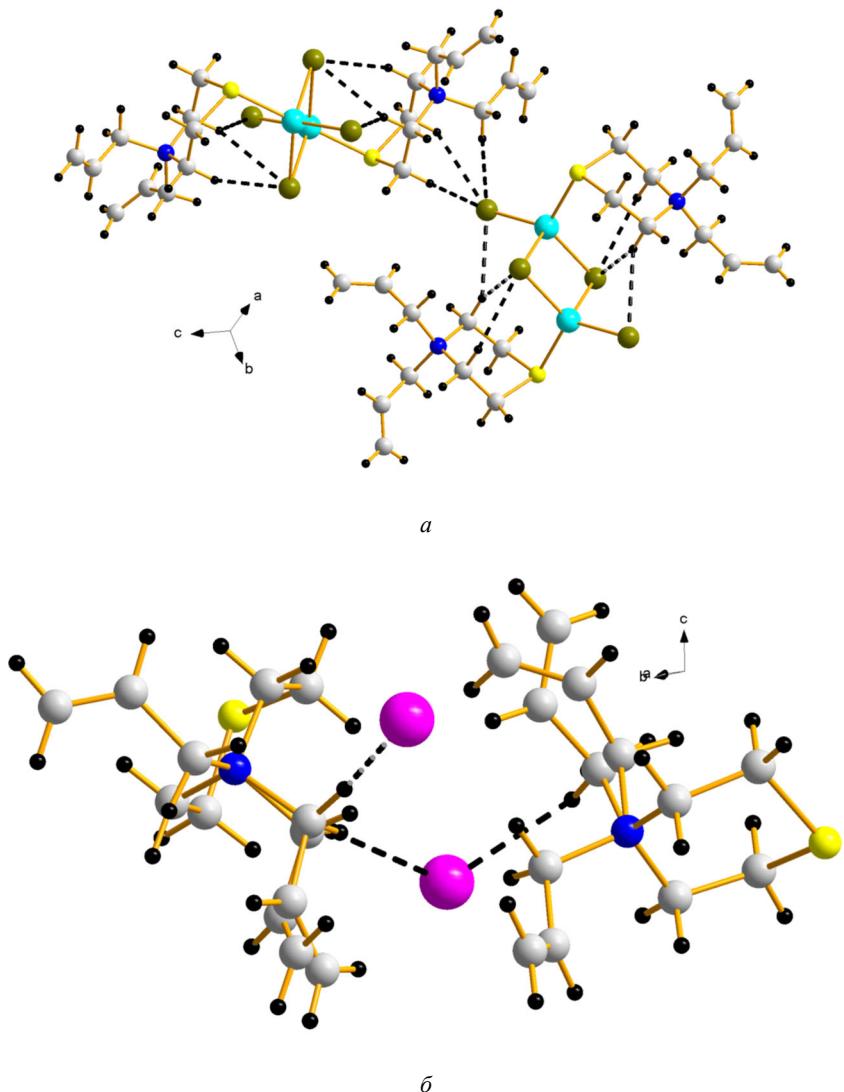


Рис. 3. Водневі контакти в кристалічній структурі сполук $[C_4H_8NS(C_3H_5)_2CuBr_2]$ (а) та $C_4H_8NS(C_3H_5)_2I$ (б).

Fig. 3. Hydrogen bonds in crystal structure of $[C_4H_8NS(C_3H_5)_2CuBr_2]$ (a) and $C_4H_8NS(C_3H_5)_2I$ (b).

Таблиця 4

**Основні геометричні характеристики водневих контактів у структурах сполук
[C₄H₈NS(C₃H₅)₂CuBr₂] (1) та C₄H₈NS(C₃H₅)₂I (2)**

Table 4

Selected hydrogen contacts in the compounds 1 and 2

D—H...A	Код симетрії	D—H, Å	H...A, Å	D...A, Å	D—H...A, °
1					
C(2)—H(2A)...Br(1)		0,99	2,87	3,758(2)	150
C(2)—H(2A)...Br(2)	-x, 1-y, 1-z	0,99	2,93	3,544(3)	121
C(3)—H(3A)...Br(1)		0,99	2,84	3,743(2)	151
C(4)—H(4A)...Br(2)	x, 3/2-y, -1/2+z	0,99	2,87	3,752(2)	149
C(5)—H(5A)...Br(2)	1-x, 1-y, 1-z	0,99	2,81	3,771(3)	163
C(8)—H(8B)...Br(2)	x, 3/2-y, -1/2+z	0,99	2,91	3,879(3)	167
2					
C(8A)—H(8AA)...I(1)	1-x, -1/2+y, 1/2-z	0,99	2,95	3,88(3)	156

Висновки

В умовах зміннострумного електрохімічного синтезу добуто та проведено повне структурне дослідження монокристалів комплексу [C₄H₈NS(C₃H₅)₂CuBr₂] (1), що виявився ізоструктурним до сполук [C₄H₈NS(C₃H₅)₂CuHal₂] (Hal = Cl, Cl/Br).

Також в умовах зміннострумного електрохімічного синтезу йодид-іони не здатні утворювати купргалогенідні комплекси з катіоном 4,4'-діалілтіоморфолінію, натомість виростають кристали йодидної органічної солі складу C₄H₈NS(C₃H₅)I.

Подяка

О. Павлюк висловлює подяку за фінансову підтримку *Simons Foundation* (Grant for chemists of Lviv University, SFI-PD-Ukraine-00014574).

Автори висловлюють подяку доктору Є. Горешніку (Інститут Йожефа Стефана, Любляна, Словенія) за збір масиву інтенсивностей X-променевої дифракції.

ЛІТЕРАТУРА

1. Astrain-Redin N., Sanmartin C., Sharma A.K., et al. From natural sources to synthetic derivatives: the allyl motif as a powerful tool for fragment-based design in cancer treatment. J. Med. Chem. 2023. Vol. 66. P. 3703–3731. <https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.2c01406>.
2. Chirra N., Shanigarapu V., Aburi N.P., et al. Synthesis and antiviral activity of novel imidazo[2,1-b]thiazoles coupled with morpholine and thiomorpholines. J. Heterocycl. Chem. 2024. Vol. 61. P. 496–505. <https://doi.org/10.1002/jhet.4778>.
3. Palme P.R., Goddard R., Imming P., et al. Structural characterization of 4-(4-nitro-phenyl)-thiomorpholine, a precursor in medicinal chemistry. Molbank. 2024. Vol. 2024. P. M1795. <https://doi.org/10.3390/M1795>.
4. Zhang P., Yan Z., Li C., et al. Low-dimensional hybrid copper(I) halides single crystals: synthesis, structures, and tunable photoluminescence. Chem. Eng. J. 2024. Vol. 496. P. 154106. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.154106>.

5. Pavlyuk O., Goreshnik E. Synthesis and crystall structure of mixed halide Cu(I) complexes with 1,3-benzimidazolone. Visnyk of the Lviv University. Series Chemistry. 2019. Vol. 60. P. 170–178. <https://doi.org/10.30970/vch.6001.170>. (in Ukrainian).
6. Goreshnik E.A., Schollmeyer D., Mys'kiv M.G. Non-isomorphic chlorine–bromine substitution in the copper(I) halide π -complexes with 1-allyl-4-aminopyridinium. Z. Anorg. Allg. Chemie. 2003. Vol. 629. P. 2040–2045. <https://doi.org/10.1002/zaac.200300196>.
7. Luba A., Pavlyuk O., Goreshnik E. Copper(I) halide complexes with N,N'-diallylthiomorpholinium chloride: synthesis and crystal structure. Visnyk of the Lviv University. Series Chemistry. 2022. Vol. 63. P. 96–105. <https://doi.org/10.30970/vch.6301.096>. (in Ukrainian).
8. Fedorchuk A.A., Slyvka Y.I., Goreshnik E.A., et al. Crystal structure and NLO properties of the novel tetrานuclear copper(I) chloride π -complex with 3-allyl-2-(allylimino)-1,3-thiazolidin-4-one. J. Mol. Struct. 2018. Vol. 1171. P. 644–649. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.06.017>.
9. Mikhalichko B. M., Myskiv M. G. Patent. No. 25450 A Ukraine, IPC6 C30B 7/12, C30B 7/14. Method of obtaining crystalline modifications of copper halide π -complexes / Ukraine. No 95083610. Application. 01.08.95. Publ. 10/30/98 Bull. No. 6. 1998. S. 4. (in Ukrainian).
10. Gordiychuk O.R., Myskiv M.G. Pat. 108760 Ukraine, IPC6 C25 B 1/24. C 30 B 7/12, C 30 B 7/14. Method for synthesis of copper (I) iodide coordination compounds - No U2016 01668. (in Ukrainian).
11. Rigaku CrysAlisPro software system, version 1.171.40.61a. rigaku oxford diffraction, <http://www.rigaku.com>. 2019.
12. Sheldrick G.M. SHELT – integrated space-group and crystal-structure determination. Acta Cryst. A. 2015. Vol. 71. P. 3–8. <https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>.
13. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with shelxl. Acta Cryst. C. 2015. Vol. 71. P. 3–8. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>.
14. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., et al. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. J. Appl. Crystallogr. 2009. Vol. 42. P. 339–341. <https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>.
15. Yang L., Powell D.R., Houser R.P. Structural variation in copper(i) complexes with pyridylmethlamide ligands: structural analysis with a new four-coordinate geometry index, t4. Dalt. Trans. 2007. P. 955–964. <https://doi.org/10.1039/B617136B>.
16. Hellner E., Koch E. A comparison of the crystal structures of Sb₂Tl₇, Cu₈Zn₈ (γ -brass), and Ir₃Ge₇. Can. J. Chem. 1980. Vol. 58. P. 708–713. <https://doi.org/10.1139/v80-108>.
17. Boeyens J.C.A., Dobson S.M., Mbowni R.C.M. Structure of di- μ -bromo-(4-thia-1,7-diazoniaheptane)bis[bromocopper(I)] and bromo(1,4,7-triazaheptane)copper(II) bromide. Acta Cryst. C. 1991. Vol. 47. P. 186–188. <https://doi.org/10.1107/S010827019000720X>.
18. Dubler E., Gyr E. New metal complexes of the antitumor drug 6-mercaptopurine. syntheses and X-ray structural characterizations of dichloro(6-mercaptopurinium)copper(I), dichlorotetrakis(6-mercaptopurine)cadmium(II), and bis(6-mercaptopurinato)cadmium(II) dihydrate. Inorg. Chem. 1988. Vol. 27. P. 1466–1473. <https://doi.org/10.1021/ic00281a032>.
19. Kwon S.-Y., Cho J.-H., Lee H.-I., et al. Cu(I) coordination complex with ttf-based radical cation ligand. Inorg. Chem. Commun. 2005. Vol. 8. P. 510–512. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2005.03.012>.
20. Mys'kiv M., Goreshnik E., Pavlyuk O. Crystal chemistry of copper(I) halide pi-complexes with n-allyl derivatives of aromatic heterocycles. Ann. Polish Chem. Soc. 2004. Vol. 3. P. 317–320.
21. Sunday N.F. Emerging trends in coordination polymers and metal-organic frameworks: perspectives, synthesis, properties and applications. Arch. Org. Inorg. Chem. Sci. 2018. Vol. 1. P. 1–13. <https://doi.org/10.32474/aoics.2018.01.000106>.

22. Spek A.L. PLATON, an integrated tool for the analysis of the results of a single crystal structure determination. *Acta Cryst.A.* 1990. Vol. 46. P. 34. <https://doi.org/10.1107/S0108767390099780>.
23. Goreshnik E.A., Schollmeyer D., Mys'kiv M.G., et al. X-ray investigation and coordination behaviour of the 1,3-diallylbenzimidazolium cation in $[C_{13}H_{15}N_2]^{+2}$ $[CuCl_{2.58}Br_{1.42}]^{2-}$ and $[C_{13}H_{15}N_2]^{+}[Cu_2Cl_{0.67}Br_{2.33}]^{-}$ complexes. *Z. Anorg. Allg. Chemie.* 2000. Vol. 626. P. 1016–1019. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3749\(200004\)626:4<1016::AID-ZAAC1016>3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3749(200004)626:4<1016::AID-ZAAC1016>3.0.CO;2-Z).
24. Slyvka Yu., Pokhodilo N., Myskiv M. Synthesis and crystal structure of copper(I) nitrate π -complex with 1-(4-methylphenyl)-5-allylsulfanyl-1H-tetrazole Visnyk of the Lviv University. Series Chemistry. 2021. Vol. 62. P. 109–115. <https://doi.org/10.30970/vch.6201.109>.
25. Decato D.A., Sun J., Boller M.R., et al. Pushing the limits of the hydrogen bond enhanced halogen bond—the case of the C–H hydrogen bond. *Chem. Sci.* 2022. Vol. 13. P. 11156–11162. <https://doi.org/10.1039/D2SC03792K>.

SUMMARY

Alona LUBA-ONUFRIICHUK, Oleksii PAVLYUK

COMPLEXATION OF CU(I) HALIDES WITH N-ALLYLTHIOMORPHOLINE DERIVATIVES: SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURES OF $[C_4H_8NS(C_3H_5)_2CuBr_2]$ AND $C_4H_8NS(C_3H_5)_2I$

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

Two new compounds based on *N,N'*-diallylthiomorpholinium derivatives were synthesized using alternating current electrochemical synthesis and structurally characterized by single-crystal X-ray diffraction. The Cu(I) complex $[C_4H_8NS(C_3H_5)_2CuBr_2]$ (1) was obtained from an ethanol solution of $CuBr_2$ and the organic bromide salt $C_4H_8NS(C_3H_5)_2Br$: space group $P2_1/c$, $Z = 4$, $a = 8,1635(4)$, $b = 13,3270(6)$, $c = 13,1121(7)$ Å, $\beta = 104,310(5)^\circ$, $V = 1382,27(12)$ Å 3 , $\rho_{\text{calc.}} = 1,959$ ε/cm 3 , $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 7,48$ mm $^{-1}$, $\theta_{\text{max.}} = 28,9^\circ$, 20071 measured, 3169 used reflections, $R(F^2) = 0,025$, $S = 1,02$. The crystal structure reveals that the copper(I) center is tetrahedrally coordinated by one sulfur atom from the heterocyclic ligand and three bromide ions, forming a distorted $[\text{CuSBr}_3]$ polyhedron ($\tau_4 = 0,87$). Bridging bromide atoms link two such units into a dimeric $\{\text{Cu}_2L_2Br_4\}$ motif, stabilized by weak intermolecular C–H···Br hydrogen bonds. Notably, the allyl groups of the organic cation remain uncoordinated.

In contrast, electrochemical synthesis from an acetonitrile solution of $C_4H_8NS(C_3H_5)_2Br$ and iodine yields the iodide salt $C_4H_8NS(C_3H_5)_2I$ (2), which does not form a Cu(I) complex: space group $P2_1/c$, $Z = 4$, $a = 10,1197(6)$, $b = 8,7394(6)$, $c = 14,5837(9)$ Å, $\beta = 102,702(6)$, $V = 1258,22(14)$ Å 3 , $\rho_{\text{calc.}} = 1,643$ ε/cm 3 , $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 2,67$ mm $^{-1}$, $\theta_{\text{max.}} = 29,0^\circ$, 6518 measured, 2777 used reflections, $R(F^2) = 0,033$, $S = 1,05$. Its crystal structure shows partial disorder of one allyl group over two positions with comparable occupancy, and the lattice is stabilized only by weak C–H···I interactions.

These results highlight the different coordination behavior of bromide and iodide anions in the presence of soft sulfur-donor ligands, and emphasize the structural impact of halide identity on Cu(I) complex formation with *N*-allyl-substituted heterocycles.

Keywords: Cu(I) complexes, *N*-allyl derivatives, thiomorpholine, crystal structure, electrochemical synthesis, halide ligands.