

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) ГАЛОГЕНІДАМИ: СИНТЕЗ І КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУК [C₄H₈NS(C₃H₅)₂CuBr₂] ТА C₄H₈NS(C₃H₅)₂I

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. 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'-діалілітіоморфоліній 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 г/см³, μ(MoKα) = 7,48 мм⁻¹, θ_{макс.} = 28,9°, 20071 вимірюваних рефлексів, 3169 використано, R(F²) = 0,025, S = 1,02. Виходячи з ацетонітрильного розчину N,N'-діалілітіоморфоліній 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 г/см³, μ(MoKα) = 2,67 мм⁻¹, θ_{макс.} = 29,0°, 6518 вимірюваних рефлексів, 2777 використано, R(F²) = 0,033, S = 1,05.

У кристалічній структурі дослідженого 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'-діалілітіоморфолінію некоординовані до атома металу.

У кристалічній структурі C₄H₈NS(C₃H₅)₂I одна з алільних груп розвпорядкована.

В побудові кристалічної ґратки досліджених 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.

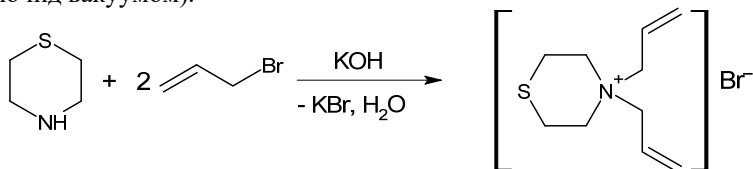
Різноманітні алільні органічні похідні останнім часом привертають увагу як потенційні лікарські препарати [1], теж стосується сполук, що містять тіоморфолінове ядро [2, 3].

Купрогалогенідні 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 іони доволі по-різному впливають на комплексоутворення Cu(I) з N-алільними органічними похідними: з тими самими лігандами може утворюватися безперервний ряд ізоструктурних комплексів (включно з змішано-галогенідними) [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'-діалілтїоморфоліній хлориду отримано у вигляді монокристалів та досліджено за допомогою X-променевого структурного аналізу ізоструктурні хлоридний і хлоридо/бромідний σ -комплекс 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'-діалілтїоморфолінієм в присутності бромід чи йодид іонів.

Матеріали та методика експерименту

Для синтезу вихідного ліганду було адаптовано літературну методику [8]. Комерційно доступний тіоморфолін (*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'-діалілтїоморфоліній 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'-діалілтїоморфоліній 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 відбиття на монокристалічному 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
[C₄H₈NS(C₃H₅)₂CuBr₂] (1) та C₄H₈NS(C₃H₅)₂I (2)

Table 1

Selected crystal data and structure refinement parameters of compounds
[C₄H₈NS(C₃H₅)₂CuBr₂] (1) and C₄H₈NS(C₃H₅)₂I (2)

Параметр	1*	2
Брутто формула	C ₂₀ H ₃₆ N ₂ S ₂ Cu ₂ Br ₄	C ₁₀ H ₁₈ NSI
М, ат. од.	815,34	311,21
Т, К	150	150
Колір, форма	Безбарвні призми	Безбарвні призми
Дифрактометр	New Gemini, Dual, Atlas	
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)
<i>Z</i>	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
<i>hkl</i>	-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
$R_w(F^2)$	0,057	0,063
Goof	1,02	1,05

* Інформацію про основні умови дифракційного експерименту та результати розшифровки структури у вигляді сіф 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	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}/U_{130}, \text{\AA}^2$
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 _{ізо} , 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 H – $U_{ізо}$.

** Для алільної групи заселеність позиції з індексом A становить 0,527(5) а з індексом B – 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 бромів (відстань Cu–Br – 2,4157(4)–2,5572(4) Å). Координаційний многогранник купруму(I) – деформований тетраедр $[CuSBr_3]$, що підтверджується значенням τ_4 – 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 бромів (14,90–17,60%) в кілька разів переважають внески найближчих атомів гідрогену (максимум 7,04%) та атома купруму (4,03%) з

сусіднього металополіедра. 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 $\{CuLBr_3\}$ у більш складний димер $\{Cu_2L_2Br_4\}$ (рис. 1).

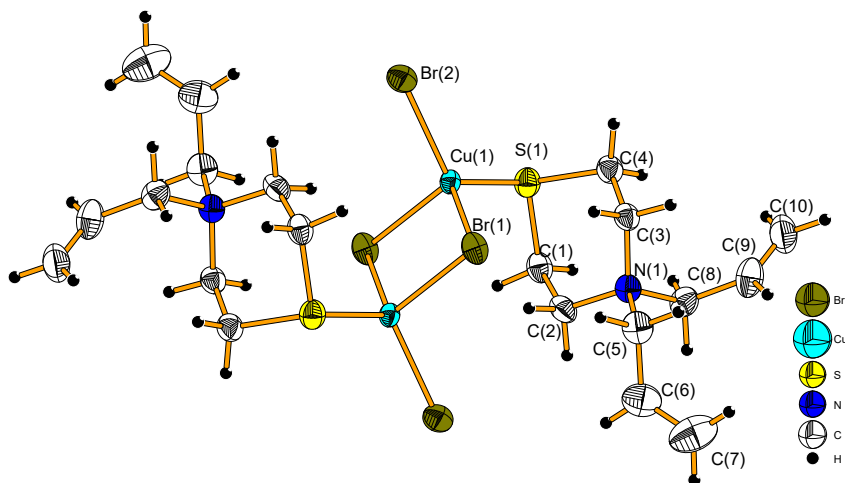


Рис. 1. Димерна топологічна одиниця $\{Cu_2L_2Br_4\}$ в структурі сполуки $[C_4H_8NS(C_3H_5)_2CuBr_2]$ (1). Теплові еліпсоїди подано з 80% ймовірністю.

Fig. 1. Dimeric topological units $\{Cu_2L_2Br_4\}$ in the crystal structure of $[C_4H_8NS(C_3H_5)_2CuBr_2]$ compound (1). Thermal ellipsoids are set at 80% probability level.

Подібні топологічні блоки трапляються в кристалічній структурі багатьох купрогалогенідних комплексів з порівняно простими S-умісними лігандами на зразок ди(аміноетил)сульфіду складу $[(C_4H_{14}N_2S)Cu_2Br_4]$ [17] та просторово складнішими похідними пурину [18], етилендітетратіофульвану [19]. Також, серед координаційних сполук з алілвмісними лігандами такі топологічні блоки реалізуються у комплексах з N-алілхінолінієм [20].

В кристалічній ґратці сполуки $[C_4H_8NS(C_3H_5)_2CuBr_2]$ (1) димери $\{Cu_2L_2Br_4\}$ укладаються в шари вздовж напрямку *a* кристалічної ґратки, 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-діалілтїоморфолінію не координована з атомами металу. Можливо, вирішальними для побудови ґратки в момент утворення сполуки є стеричні утруднення від порівняльно великих атомів бром та конкурента боротьба м'якої основи – сульфідної групи катіона N,N-діалілтїоморфолінію з подвійними зв'язками C=C алільних фрагментів [21].

Важливу роль у побудові кристалічної ґратки сполуки $[C_4H_8NS(C_3H_5)_2CuBr_2]$ (1) відіграють слабкі водневі контакти C–H...Br (табл. 4., рис. 3а), які реалізуються не тільки в межах топологічного блока $\{Cu_2L_2Br_4\}$, додатково його стабілізуючи, а й між сусідніми димерами шару.

Таблиця 3

Основні довжини зв'язків (*d*), валентні та торсійні (ω , τ) кути у кристалічній ґратці
 $[\text{C}_4\text{H}_8\text{NS}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{CuBr}_2]$ (1) та $\text{C}_4\text{H}_8\text{NS}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{I}$ (2)

Table 3

Selected bond distances (*d*), valence and torsion bond angles (ω , τ) in the structures of
 $[\text{C}_4\text{H}_8\text{NS}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{CuBr}_2]$ (1) and $\text{C}_4\text{H}_8\text{NS}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{I}$ (2)

Зв'язок	<i>d</i> , 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) $-x, -y+1, -z+1$.

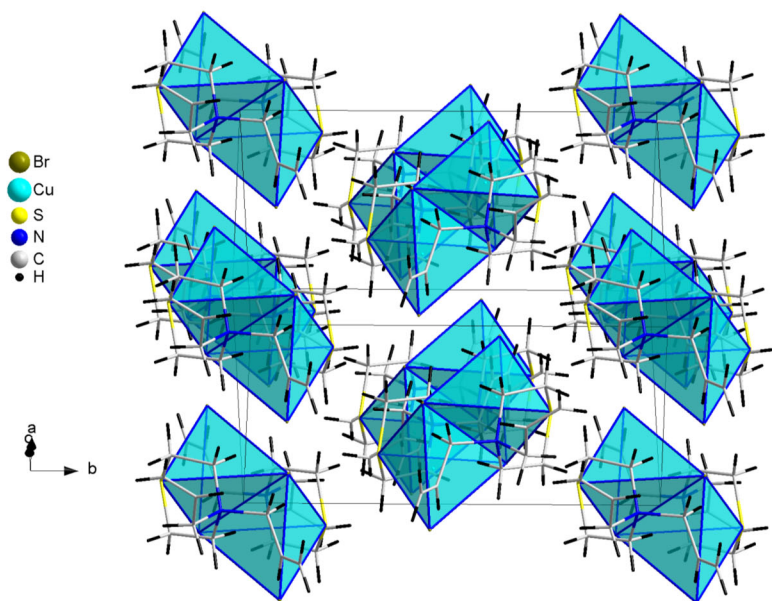


Рис. 2. Укладка димерів $\{Cu_2L_2Br_4\}$ в кристалічній ґратці сполуки $[C_4H_8NS(C_3H_5)_2CuBr_2]$ (1). Для зручності сприйняття заливкою зображено тетраедри $\{CuLBr_3\}$, а органічні молекули нанесено в “стрижневій моделі”.

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 між двома позиціями (позначеними далі індексами А та В) з близькою заселеністю – 0,527(5) та 0,473(5), відповідно. Подібне розвпорядкування трапляється в структурах купрогалогенідних комплексів з поліалільними лігандами (наприклад, у комплексах з N,N' -диалілбензотріазолом [23], з 1-(4-метилфеніл)-5-алілітіо-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 коміріці сполуки **2** спостерігаються слабкі взаємодії між лише одним атомом гідрогену алільної групи та йодид-іонами (рис. 3б).

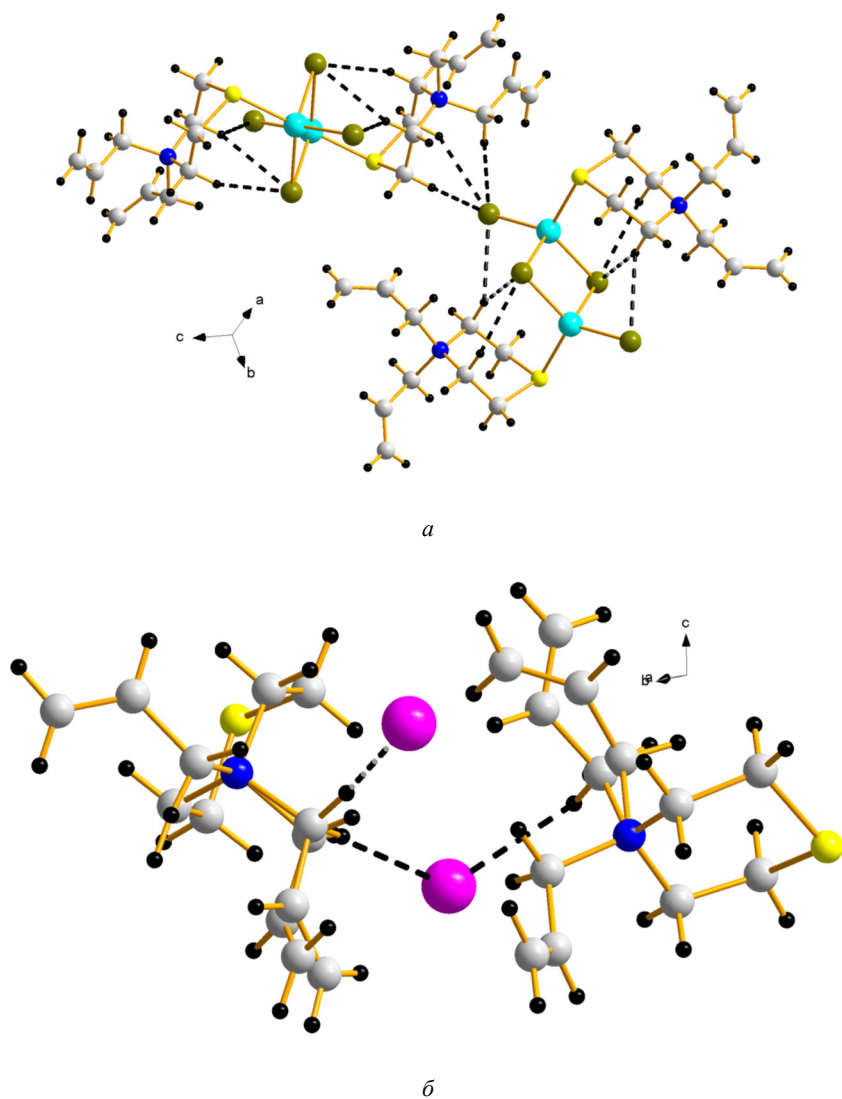


Рис. 3. Водневі контакти в кристалічній структурі сполук $[C_4H_8NS(C_3H_5)_2CuBr_2]$ (а) та $C_4H_8NS(C_3H_5)_2I$ (б).

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 купрогалогенідні комплекси з катіоном 4,4'-діалілтіоморфолінію, натомість виростають кристали йодидної органічної солі складу C₄H₈NS(C₃H₅)₂I.

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 Йозефа 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., Abburi 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., Goreschnik E. Synthesis and crystal 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. Goreschnik 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., Goreschnik 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., Shyva Y.I., Goreschnik E.A., et al. Crystal structure and NLO properties of the novel tetranuclear 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. Gordiyshuk 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. SHELXT – 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 pyridylmethylamide ligands: structural analysis with a new four-coordinate geometry index, τ_4 . *Dalt. Trans.* 2007. P. 955–964. <https://doi.org/10.1039/B617136B>.
16. Hellner E., Koch E. A comparison of the crystal structures of Sb_2Te_3 , Cu_2ZnS (γ -brass), and Ir_3Ge_7 . *Can. J. Chem.* 1988. Vol. 58. P. 708–713. <https://doi.org/10.1139/v80-108>.
17. Boeyens J.C.A., Dobson S.M., Mboweni 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-mercapto-purinium)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., Goreschnik E., Pavlyuk O. Crystal chemistry of copper(I) halide π -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. Goreschnik E.A., Schollmeyer D., Mys'kiv M.G., et al. X-ray investigation and coordination behaviour of the 1,3-diallylbenzimidazolium cation in $[\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_2]^{+2} [\text{CuCl}_{2.58}\text{Br}_{1.42}]^{2-}$ and $[\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_2]^{+} [\text{Cu}_2\text{Cl}_{0.67}\text{Br}_{2.33}]^{-}$ 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., Pokhodylo 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-ONUFRICHUK, Oleksii PAVLYUK

COMPLEXATION OF CU(I) HALIDES WITH N-ALLYLTHIOMORPHOLINE DERIVATIVES: SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURES OF $[\text{C}_4\text{H}_8\text{NS}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{CuBr}_2]$ AND $\text{C}_4\text{H}_8\text{NS}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{I}$

*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 $[\text{C}_4\text{H}_8\text{NS}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{CuBr}_2]$ (1) was obtained from an ethanol solution of CuBr_2 and the organic bromide salt $\text{C}_4\text{H}_8\text{NS}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Br}$; space group $P2_1/c$, $Z = 4$, $a = 8,1635(4)$, $b = 13,3270(6)$, $c = 13,1121(7)$ Å, $\beta = 104,310(5)^\circ$, $V = 1382,27(12)$ Å³, $\rho_{\text{calc.}} = 1,959$ g/cm³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 7,48$ 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 $\{\text{Cu}_2\text{L}_2\text{Br}_4\}$ 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 $\text{C}_4\text{H}_8\text{NS}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Br}$ and iodine yields the iodide salt $\text{C}_4\text{H}_8\text{NS}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{I}$ (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, $\beta = 102,702(6)^\circ$, $V = 1258,22(14)$ Å³, $\rho_{\text{calc.}} = 1,643$ g/cm³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 2,67$ 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.

Стаття надійшла: 18.06.2025.
Після доопрацювання: 22.07.2025.
Прийнята до друку: 26.09.2025.