

УДК 548.736:546.561

## ВПЛИВ НЕКОВАЛЕНТНИХ ВЗАЄМОДІЙ У СТРУКТУРНІЙ ПОБУДОВІ П-КОМПЛЕКСІВ $\text{Cu}_2\text{SiF}_6$ З АЛІЛЬНИМИ ПОХІДНИМИ 1,3,4-ТІАДІАЗОЛУ

Б. Ардан

*Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна  
e-mail: ardboh@gmail.com*

Розглянуто будову трьох  $\pi$ -комплексів  $\text{Cu}_2\text{SiF}_6$  з алільними похідними 1,3,4-тіадіазолу. В усіх випадках формується тригонально-пірамідальне оточення атомів купруму(I). За умови, якщо нема води, може утворюватись нетиповий контакт  $\text{Cu}^+\cdots\text{F}-(\text{SiF}_5)^{2-}$ . Заміна в молекулі 2-(*N*-аліл)-аміно-5-метил-1,3,4-тіадіазолу метильної групи на фенільну призводить до зміни дентатності ліганду з трьох до двох та характеру координації з хелатно-містковою на винятково хелатну. Уперше для аналізу таких сполук побудовано поверхні Гіршвельда та виконано розклад їх на компоненти, що допомогло оцінити слабкі взаємодії в цих структурах.

*Ключові слова:* купрум(I),  $\pi$ -комплекси, структура, поверхні Гіршвельда.

Похідні 1,3,4-тіадіазолу – добре відомий клас гетероциклів, які виявляють широкий спектр біологічної активності (антимікробну [1], радіозахисну, антиоксидантну [2] тощо), а також ефективно функціонують як будівельні блоки в кристалічній інженерії металокомплексів [3]. Оскільки такі м'які кислоти Пірсона, як купрум(I), мають значну спорідненість з тіадіазольним ядром і можуть вступати в ефективну взаємодію з  $\text{C}=\text{C}$  зв'язком, то сполуки, що містять одночасно і тіадіазольне ядро, і гнучку алільну групу, здатні формувати напорчуд стабільні структурні мотиви [4]. Водночас, суттєву роль відіграє природа аніона. Як приклад можна навести комплекси на основі  $\text{Cu}_2\text{SiF}_6$  [5]. Значна відмінність у твердості кислоти й основи  $\text{Cu(I)}$  та  $\text{SiF}_6^{2-}$ , відповідно, призводить до включення в структуру молекул-гостів (води, ацетонітрилу тощо). Як наслідок, значну роль у стабілізації цих координаційних сполук відіграють слабкі взаємодії, вплив яких на координаційну поведінку купруму(I) розглянемо на прикладі трьох  $\pi$ -комплексів  $\text{Cu}_2\text{SiF}_6$  із похідними 1,3,4-тіадіазолу: 2-(*N*-аліл)-аміно-5-метил-1,3,4-тіадіазолом (**L1**)  $\text{Cu}_2\text{SiF}_6 \cdot 2\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2\text{S}(\text{NHC}_3\text{H}_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_6$  (**I**) [5],  $2\text{Cu}_2\text{SiF}_6 \cdot 4\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2\text{S}(\text{NHC}_3\text{H}_5) \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (**II**) [4], і 2-(*N*-аліл)-аміно-5-феніл-1,3,4-тіадіазолом (**L2**)  $\text{Cu}_2\text{SiF}_6 \cdot \text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{S} \cdot 3\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**III**) [6].

У структурі сполуки **I** виділимо принаймні три важливі моменти. По-перше, органічна молекула **L1** відіграє роль *N,N,(N-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)* хелатно-місткового ліганду, зв'язуючи два йони  $\text{Cu}^+$  в центросиметричний димер  $\text{Cu}_2\text{L}_2$  (рис. 1), що містить три шестичленні кільця: два  $\text{Cu}_4\text{N}_2$  (уважаючи зв'язок  $\text{C}=\text{C}$  однією координаційною позицією) та одне  $\text{Cu}_2\text{N}_4$ . Схожі димери раніше знайдено не лише в структурі іншого *N*-алілтїадіазольного комплексу купруму(I)  $[\text{Cu}_2(\text{L1})_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]$  [4], а й у структурах  $\pi$ -комплексів із похідними 5-(*S*-аліл)-1*H*-тетразолу, в яких йони купруму(I) зв'язувались із двома найбільш нуклеофільними N3 та N4 атомами сусіднього тетразольного циклу [7, 8]. Купрум(I)-іон в **I** також знаходиться у тригонально-

пірамідальному оточенні з N3 та N4 атомів тіадіазольного ядра та C=C зв'язку *N*-алільної групи ліганду (табл. 1). По-друге, особливістю обговорюваної структури є наявність атома фтору з аніона  $\text{SiF}_6^{2-}$  в апікальній позиції координаційної сфери купруму. Довжина зв'язку Cu–F становить 2,729(3) Å, що відчутно більше, ніж значення 2,439(2) Å, яке спостерігали раніше у  $\pi$ -комплексі  $[\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3(\text{C}_3\text{H}_5))_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{SiF}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3(\text{C}_3\text{H}_5)$  – 1-алілбензотриазол) [9], але все одно коротше, ніж сума відповідних ван-дер-ваальсових радіусів (2,87 Å) [10]. Відсутність прямого зв'язку Cu – F в раніше досліджених  $\pi$ -комплексах  $\text{Cu}_2\text{SiF}_6$ , таких як  $[\text{Cu}_2(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{NCN}(\text{H}_2\text{O})_3\text{CH}_3\text{OH}][\text{SiF}_6]$  [11],  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_3(\text{C}_3\text{H}_5\text{NH}_3)_2]_2\text{SiF}_6$  та  $[\text{CuOOCN}(\text{C}_3\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{SiF}_6]$  [12],  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{2.5}\{\mu\text{-C}_4\text{H}_8\text{N}_2(\text{H})_2(\text{C}_3\text{H}_5)_2\}_{0.5}]\text{SiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [13],  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-atu})_2(\text{atu})_4]\text{SiF}_6$  [14] (atu – алітгіосечовина) та  $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_8\text{ONH}(\text{C}_3\text{H}_5))(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [15], пояснювали згідно з теорією ЖМКО. М'яка кислота –  $\text{Cu}^+$  – координувана атомом кисню з молекули води, тоді як жорстка основа –  $\text{SiF}_6^{2-}$  – переважно зв'язується з жорсткішими кислотами ніж  $\text{Cu}^+$ , тобто атомами гідрогену. Отже, структура **I** є лише другим відомим винятком з загальної тенденції. Головною причиною формування такого зв'язку в **I** є відсутність води в шарі бензену реакційної суміші [5], і, відповідно, відсутність молекул води в координаційній сфері купруму, що уможливило участь гексафлюорсилікат-аніона в координації металу. Кожен  $\text{SiF}_6^{2-}$  аніон відіграє роль містка, будучи зв'язаним до двох металічних центрів з різних димерів, що призводить до утворення нескінченних ланцюгів  $\{\text{Cu}_2(\text{LI})_2\text{SiF}_6\}_n$ . По-третє, і, мабуть, найбільш інтригуюче, є наявність в структурі молекул бензену, що включені між згадуваними ланцюгами. Кожне бензенове кільце перебуває між двома  $\text{Cu}_2\text{N}_4$  циклами, з відстанями між їхніми площинами приблизно 3,6 Å, що свідчить про наявність  $\pi$ - $\pi$ -стекінгу. Для порівняння: нещодавно було отримано значення у 3,757(4) Å для  $\pi$ - $\pi$ -стекінгу між бензеном та імідазотіадіазольною системою [16].

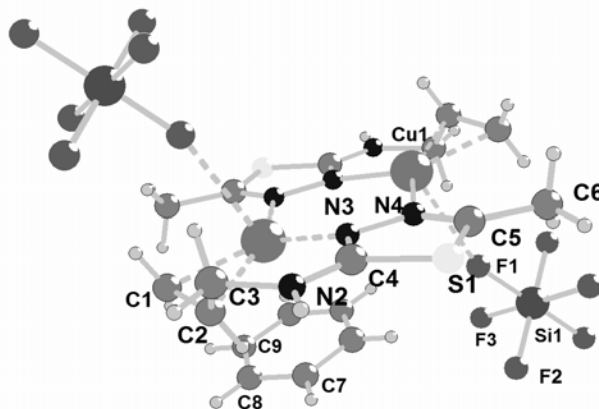


Рис. 1. Координаційний вузол у структурі **I**.

Взаємодія  $\text{Cu}^+$  – (C=C) у сполуці **I** демонструє середню ефективність. Кут C – Cu – C становить  $38,4(1)^\circ$ , що є доволі звичним для таких сполук, а відстань Cu – *m* (*m* – середина C=C зв'язку) 1,957(3) Å є дещо довшою, ніж у попередньо досліджених  $\pi$ -комплексах на основі  $\text{Cu}_2\text{SiF}_6$  (1,920(5) і 1,935(5) Å та 1,948(8) Å) [5]. Зв'язок C=C дещо видовжений до 1,363(3) Å порівняно з 1,34 Å у вільних олефінах [17]. Атом металу знаходиться в основі тригональної піраміди, а зв'язок C=C є дещо нахиленим (на  $11^\circ$ ) відносно площини основи, що типово для доволі ефективної взаємодії  $\text{Cu}^+$ –(C=C).

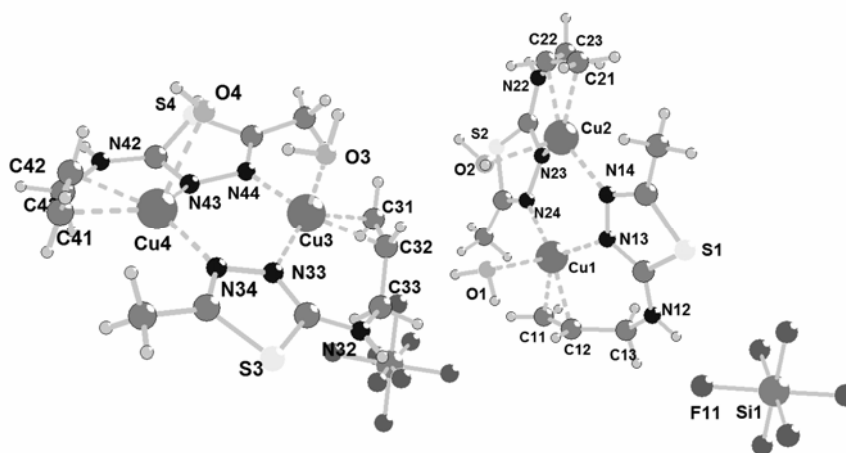
У структурі комплексу  $2\text{Cu}_2\text{SiF}_6 \cdot 4\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2\text{S}(\text{NHC}_3\text{H}_5) \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (**II**) [4] молекула органічного ліганду **LI** відіграє аналогічну роль, як і в комплексі **I**, будучи зв'язаною до атома Cu(I) через два N3 та N4 атоми тіадіазольного ядра та зв'язком C=C N-алільної групи.

Таблиця 1

Вибрані довжини зв'язків у структурі <b>I</b> , Å			
Cu1—N4	1,973(3)	N2—C4	1,325(4)
Cu1—N3 <sup>i</sup> *	1,987(2)	N2—C3	1,456(4)
Cu1—C2 <sup>i</sup>	2,051(3)	N3—C4	1,324(4)
Cu1—C1 <sup>i</sup>	2,094(3)	N3—N4	1,406(3)
S1—C5	1,732(3)	N4—C5	1,298(4)
S1—C4	1,743(3)	C1—C2	1,363(4)
Si1—F1	1,675(2)	C2—C3	1,522(5)
Si1—F3	1,682(2)	C5—C6	1,494(4)
Si1—F2	1,698(2)	C7—C8	1,382(4)
		C7—C9 <sup>ii</sup>	1,391(5)
		C8—C9	1,374(6)

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

Як наслідок, купрум(I) у **II** також має тригонально-пірамідалне координаційне оточення, проте у випадку апікальної позиції координаційного поліедра відбувається заміщення атома F гексафлуоросилікат-аніона на оксиген молекули води. Зазначимо, що дві апікальні молекули води розташовані з одного боку  $\text{Cu}_2\text{N}_4$  кільця, що також є якісною відмінністю від **I**. У підсумку, в структурі **II** формуються два кристалографічно незалежні нецентросиметричні катіонні димери  $[\{\text{Cu}(\text{LI})(\text{H}_2\text{O})\}_2]^{2+}$ , що розташовані під кутом  $78^\circ$  один відносно одного (рис. 2).

Рис. 2. Координаційні вузли у структурі **II**.

Ефективність взаємодії Cu(I)–(C=C) підтверджена фактами виходу атома Cu(I) з основи ( $\Delta$ , Å) тригональної піраміди, а також кутом ( $\tau$ , °) між зв'язком C=C та тією ж площиною, які становлять  $0,27\text{Å}$  ( $8,28^\circ$ ),  $0,33\text{Å}$  ( $7^\circ$ ),  $0,29\text{Å}$  ( $15,54^\circ$ ) і  $0,21\text{Å}$  ( $8,56^\circ$ ) для атомів Cu(1), Cu(2), Cu(3) та Cu(4) відповідно. Доволі коротка Cu–*m* (*m* – центр C=C зв'язку) відстань і доволі великі C–Cu–C кути (табл. 2) також підтверджують цей факт.

Надзвичайно важливу роль у побудові цієї структури відіграють водневі зв'язки [18, 19]. Координовані молекули води виконують функцію “містків” між димерами  $[\{\text{Cu}(\mathbf{L1})\}_2]^{2+}$  та аніонами  $\text{SiF}_6^{2-}$ , тоді як кристалізаційна вода зв'язує гексафторсилікат-аніони в тривимірну сітку (рис. 3, табл. 3).

Таблиця 2

Значення вибраних довжин зв'язків (в Å) та кутів (в °) в структурі II			
Cu1–C11	2,076(8)	N13–Cu1– <i>m1</i>	112,1(3)
Cu1–C12	2,047(8)	N24–Cu1– <i>m1</i>	132,3(3)
Cu1– <i>m1</i> <sup>[a]</sup>	1,948(8)	O1–Cu1– <i>m1</i>	98,6(3)
Cu1–N13	1,994(6)	N13–Cu1–N24	110,1(2)
Cu1–N24	1,987(6)	N13–Cu1–O1	92,3(2)
Cu1–O1	2,483(5)	N24–Cu1–O1	101,0(2)
C11=C12	1,355(11)	C1–Cu1–C12	38,4(3)
		C1=C12–C13	123,2(7)
Cu2–C21	2,071(7)	N1–Cu2– <i>m2</i>	132,8(3)
Cu2–C22	2,041(8)	N2–Cu2– <i>m2</i>	111,3(3)
Cu2– <i>m2</i> <sup>[a]</sup>	1,944(7)	O2–Cu2– <i>m2</i>	104,2(3)
Cu2–N14	1,987(6)	N14–Cu2–N23	107,5(2)
Cu2–N23	2,012(5)	N14–Cu2–O2	99,1(2)
Cu2–O2	2,218(5)	N23–Cu2–O2	93,5(2)
C21=C22	1,336(11)	C21–Cu2–C22	37,9(3)
		C21=C22–C23	122,0(7)
Cu3–C31	2,045(7)	N33–Cu3– <i>m3</i>	112,5(3)
Cu3–C32	2,040(8)	N44–Cu3– <i>m3</i>	129,9(3)
Cu3– <i>m3</i> <sup>[a]</sup>	1,928(7)	O3–Cu3– <i>m3</i>	104,2(3)
Cu3–N33	2,008(6)	N33–Cu3–N44	111,1(2)
Cu3–N44	1,966(6)	N33–Cu3–O3	86,1(2)
Cu3–O3	2,273(5)	N44–Cu3–O3	102,0(2)
C31=C32	1,350(11)	C31–Cu3–C32	38,6(3)
		C31=C32–C33	125,6(9)
Cu4–C41	2,072(7)	N34–Cu4– <i>m4</i>	134,7(3)
Cu4–C42	2,027(7)	N43–Cu4– <i>m4</i>	111,6(3)
Cu4– <i>m4</i> <sup>[a]</sup>	1,936(7)	O4–Cu4– <i>m4</i>	101,8(3)
Cu4–N34	1,971(6)	N34–Cu4–N43	110,2(2)
Cu4–N43	2,017(6)	N34–Cu4–O4	85,1(2)
Cu4–O4	2,457(6)	N43–Cu4–O4	98,4(2)
C41=C42	1,346(11)	C41–Cu4–C42	38,3(3)
		C41=C42–C43	122,3(8)

[a] *m1*, *m2*, *m3* та *m4* – середини зв'язків C11=C12, C21=C22, C31=C32 та C41=C42

Інакше побудована структура  $\pi$ -комплексу  $\text{Cu}_2\text{SiF}_6 \cdot \text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{S} \cdot 3\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (III) [6]. Молекула **L2** в III виконує винятково хелатну функцію і разом з атомом металу формує ізольовані катіонні фрагменти  $\{\text{Cu}(\mathbf{L2})(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{CN})\}^+$ , у яких атом Cu(I) формує дещо відмінну від попередніх тригонально-пірамідальну координаційну сферу, до складу якої входять зв'язок C=C алільної групи, атоми N3 тіадіазольного циклу та N5 молекули ацетонітрилу, що розміщені в екваторіальній площині (рис. 4, табл. 4), а також, доволі очікувано, кисень молекули води – в апікальному положенні. Імовірно, гетероатом N4 тіадіазольного ядра не вступає в координацію через комбінацію факторів: просторові утруднення через великий фенільний замісник та знижену нуклеофільність порівняно з 5-метильним лігандом. Як наслідок, формується лише “половинний” фрагмент  $\{\text{Cu}(\mathbf{L2})(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{CN})\}^+$ . Фенільне ядро в сполуці III повернуто відносно тіадіазольного циклу на кут  $11,0^\circ$  (див. рис. 4).

Таблиця 3

## Геометрія вибраних водневих зв'язків у структурі комплексу II

Атоми D-H...A	Симетрія	Відстані, Å			Кути, °
		D...H	H...A	D...A	D-H...A
O1-H1A...O7		0,96	2,07	3,022(8)	169
O1-H1B...F25		0,97	1,85	2,777(8)	160
O3-H3B...F14	1-x, 1-y, 1-z	0,97	1,87	2,806(8)	164
O4-H1O4...F24	x, 1+y, z	0,86	1,79	2,628(15)	166
O4-H1O4...F27	x, 1+y, z	0,86	2,11	2,94(3)	162
O7-H1O7...F21	-x, 1-y, 1-z	0,86	1,89	2,74(3)	165
O7-H1O7...F28	-x, 1-y, 1-z	0,86	2,20	3,06(2)	177
O8-H1O8...F23	-x, 1-y, 1-z	0,85	1,96	2,789(13)	166
O9-H1O9...F16	1-x, -y, 1-z	0,87	1,90	2,720(10)	156
O5-H2O5...F12	x, y, -1+z	0,86	1,86	2,690(7)	161
O6-H2O6...F11		0,85	1,99	2,751(9)	148
O7-H2O7...F26		0,86	2,18	3,016(10)	163
N22-HN22...F25	1-x, 1-y, -z	0,86	2,24	3,035(9)	153
N32-HN32...F22	-x, 1-y, 1-z	0,86	2,06	2,879(9)	158
N42-HN42...O8	x, 1+y, -1+z	0,86	1,91	2,738(9)	162

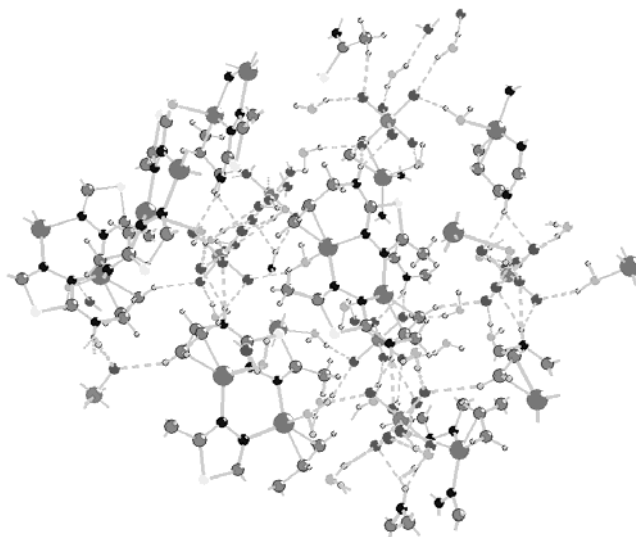


Рис. 3. 3-D водневозв'язана сітка у структурі II.

Як і в комплексі II, у III значну роль у побудові структури відіграють водневі зв'язки: система зв'язків O-H...F, O-H...N і N-H...F між аніонами  $\text{SiF}_6^{2-}$ , молекулами координаційної води та аміногрупою ліганду призводить до утворення воднево-зв'язаних шарів (рис. 5, табл. 5).

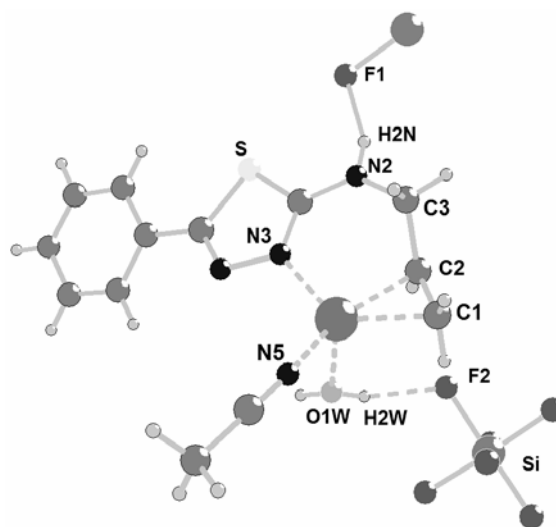


Рис. 4. Координаційний вузол у структурі III.

Таблиця 4

Значення вибраних довжин зв'язків (в Å) та кутів (в °) у структурі III

Cu—N5	1,940(2)	N5—Cu—N3	109,77(6)
Cu—N3	1,993(2)	N5—Cu—C2	148,27(7)
Cu—C2	2,048(2)	N3—Cu—C2	94,21(7)
Cu—C1	2,072(2)	C2—Cu—C1	38,78(8)
Cu— <i>m</i>	1,943(2)	N5—Cu—O1W	94,81(6)
Cu—O1W	2,233(2)	N3—Cu—O1W	99,56(6)
C2=C1	1,368(3)	C2—Cu—O1W	101,53(7)
C4—N2	1,339(2)	C1—C2—C3	123,6(2)

*m* – середина зв'язку C1=C2.

Таблиця 5

Геометрія водневих зв'язків у структурі III

Атоми	Симетрія	Відстані, Å			Кути, °
		D...H	H...A	D...A	
D—H...A					D—H...A
O1W—H1W...N4	1-x, y, 1/2-z	0,86	2,16	3,015(2)	176
N2—H2N...F1		0,91	1,92	2,775(2)	157
N2—H2N...F2		0,91	2,33	3,047(2)	136
O1W—H2W...F2	1/2-x, 1/2-y, 1-z	0,86	1,94	2,758(2)	159

Для оцінки ролі слабких взаємодій у стабілізації відповідних структур були побудовані поверхні Гіршвельда [20] для всіх координаційних кластерів. Найпомітніші взаємодії, такі як водневі контакти протонів з атомами Флуору, аніонів  $\text{SiF}_6^{2-}$  чи  $\pi$ - $\pi$ -стекинг, можна побачити у вигляді насичених кругів (рис. 6, а). Графіки “відбитків пальців” [21] побудовані, щоб показати розподіл відстаней контактів по “міжмолекулярній” поверхні, окремо виділено області взаємодій  $\text{F}\cdots\text{H}$  (див. рис. 6, б),

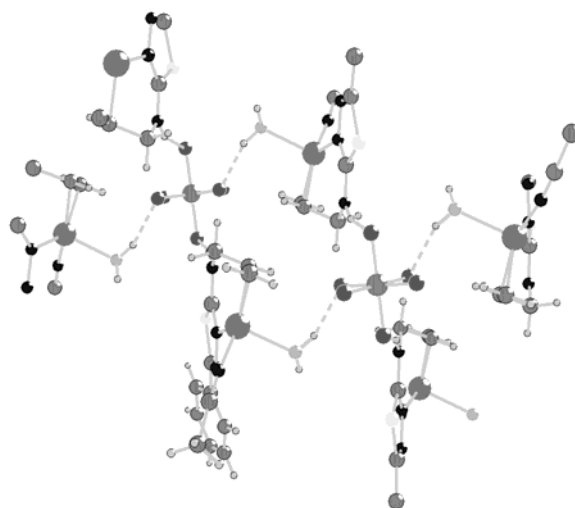


Рис. 5. Водневозв'язані шари у структурі III.

$N\cdots H$ ,  $O\cdots H$  та  $\pi\text{-}\pi$ -стекингу (див. рис. 6, в). З графіків легко побачити, що, як і очікували, найбільший внесок у площу поверхонь вносять контакти  $F\cdots H$  (20,2–20,9 % від площі поверхні). У структурі II також простежується відчутний вплив контактів  $O\cdots H$ , які, проте, більше лежать не на межі кластера. У комплексі III некоординований атом N4 тіадіазольного ядра формує доволі сильні водневі зв'язки з атомом гідрогену метильної групи молекули ацетонітрилу. Цікавий також солідний внесок контактів, що є складовими  $\pi\text{-}\pi$ -взаємодії між координаційним кластером та конституційним бенzenом (площа поверхні становить 11,9 %, з них  $C\text{-}H\cdots\pi$  – 4,9 %).

Отже, розглянуто будову трьох  $\pi$ -комплексів  $Cu_2SiF_6$  з алільними похідними 1,3,4-тіадіазолу. У випадку 2-(*N*-аліл)-аміно-5-метил-1,3,4-тіадіазолу (*LI*) незалежно від типу молекули-гостя в структурі формуються димерні катіонні фрагменти  $\{Cu_2L_2\}^{2+}$ , що є очікуваним для цього класу сполук. Заміна в молекулі ліганду метильної групи на фенільну призводить до суттєвих змін у координаційному мотиві. Важливою складовою у стабілізації структур є водневі зв'язки, а за їх неможливості – інші слабкі взаємодії, зокрема  $C\text{-}H\cdots\pi$  та  $\pi\text{-}\pi$ -стекинги. Побудовано поверхні Гіршвельда для координаційних кластерів та виконано розклад їх на компоненти. Оцінено внесок нековалентних взаємодій на структури комплексів.

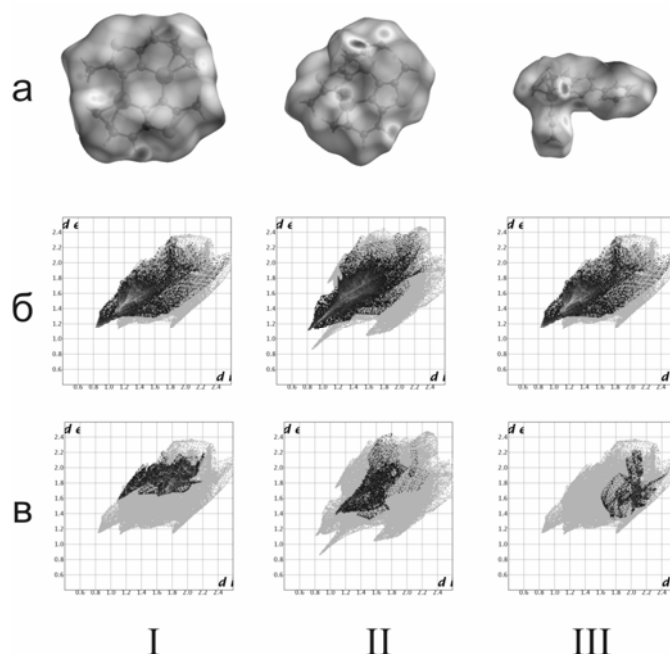


Рис. 6. Аналіз поверхонь Гіршвелда для координаційних кластерів у структурах **I** – **III**: (а) – поверхні Гіршвелда побудовані за  $d_{\text{ном}}$ , що зображають як донорні, так і акцепторні властивості; (б) – графіки «відбитків пальців» для контактів F...H; (в) – графіки «відбитків пальців» для вибраних слабких взаємодій:  $\pi$ - $\pi$  стекингу, N...H та O...H контактів. Повний відбиток для всіх елементно-розкладених графіків зображений на задньому фоні у сірій заливці.

1. *Farghaly T. A., Abdallah M. A., Abdel Aziz M. R.* Synthesis and antimicrobial activity of some new 1,3,4-thiadiazole derivatives // *Molecules*. 2012. Vol. 17(12). P. 14625–14636.
2. *Kushwaha N., Kushwaha S. K. S., Rai A. K.* Biological activities of thiadiazole derivatives: a review // *International journal of chemtech research*. 2012. Vol. 4. N 2. P. 517–531.
3. *Klinge J., Kaase D., Klingele M. H. and Lach J.* Synthesis and mononuclear complexes of the bis-bidentate ligand 2,5-di(2-pyridyl)-1,3,4-thiadiazole (dptd): spin crossover in  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{dptd})_2(\text{NCSe})_2]$  and  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{dptd})_2(\text{NCBH}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  // *Dalton Trans.* 2012. Vol. 41. P. 1397–1406.
4. *Ardan B., Slyvka Yu., Goreshnik E., Mys'kiv M.* First N-allyl-thiadiazole copper(I)  $\pi$ -complexes: synthesis and structural peculiarities of  $[\text{Cu}(\text{L})\text{CF}_3\text{SO}_3]$  and  $[\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{SiF}_6) \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  Compounds (L = 2-(allyl)-amino-5-methyl-1,3,4-thiadiazole) // *Acta Chim. Slov.* 2013. Vol. 60. P. 484–490.
5. *Goreshnik E. A., Veryasov G., Morozov D. et al.* Solvated copper(I) hexafluorosilicate  $\pi$ -complexes based on  $[\text{Cu}_2(\text{amtd})_2]^{2+}$  (amtd = 2-allylamino-5-methyl-1,3,4-thiadiazole) dimer // *Journal of Organometallic Chemistry*. 2016. Vol. 810. P. 1–11.



6. Слывка Ю. И. Особенности строения  $\pi$ -комплексов CuCl и Cu<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> с 2-аллиламино-5-фенил-1,3,4-тиадиазолом состава [CuCl(C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>S)] [Cu(C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>S)(H<sub>2</sub>O)(CH<sub>3</sub>CN)]<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>·2CH<sub>3</sub>CN // Журн. Структурной Химии. 2015. Т. 56(6). С. 1166 – 1171.
7. Slyvka Yu., Pokhodylo N., Savka R., et al. Copper(I)  $\pi$ -complexes with 5-(allylthio)-1-(4-chlorophenyl)-1H-tetrazole. Synthesis and crystal structure of [Cu<sub>2</sub>(C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>ClN<sub>4</sub>S)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH and [Cu<sub>3</sub>(C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>ClN<sub>4</sub>S)Cl<sub>3</sub>]  $\pi$ -compounds // Chem. Met. Alloys. 2009. Vol. 2. P. 130–137.
8. Slyvka Yu., Pokhodylo N., Savka R. et al. Copper(I) complexes with 5-(allylthio)-1H-tetrazoles: synthesis and crystal structure of [Cu<sub>2</sub>(C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>S)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> and [Cu<sub>2</sub>(C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>ClN<sub>4</sub>S)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH  $\pi$ -compounds (C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>S and C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>ClN<sub>4</sub>S - 5-(allylthio)-1-phenyl- and 5-(allylthio)-1-(4-chlorophenyl)-1H-tetrazole) // Chem. Met. Alloys. 2010. Vol. 3. P. 201–207.
9. Goreschnik E. A.; Slyvka Yu. I., Mys'kiv M. G. The first example of a direct Cu<sup>+</sup>–SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup> bond. Synthesis and crystal structure of two closely related copper(I) hexafluorosilicate  $\pi$ -complexes with 1-allylbenzotriazole of [Cu<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>3</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>))<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>]·2H<sub>2</sub>O and [Cu<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>3</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>))<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]SiF<sub>6</sub> composition // Inorg. Chim. Acta. 2011. Vol. 377. P. 177–180.
10. [http://www.ccdc.cam.ac.uk/Lists/ResourceFileList/Elemental\\_Radii.xlsx](http://www.ccdc.cam.ac.uk/Lists/ResourceFileList/Elemental_Radii.xlsx)
11. Горешник Е. А., Олійник В. В., Печарский В. К., Мыськив М. Г. Синтез и кристаллическая структура  $\pi$ -комплекса гексафторсилката меди(I) с диаллилцианамидом состава [Cu<sub>2</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NCN(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>OH]SiF<sub>6</sub> // Ж. неорган. химии. 1994. Т. 39(1). С. 71 –76.
12. Олійник В. В., Горешник Е. А., Печарский В. К., и др.  $\pi$ -Комплексы гексафторсилката меди(I) с солями аллиламмония. Синтез и кристаллическая структура соединений состава [CuOOCN·C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>3</sub>]<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> и [Cu<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>·C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>3</sub>]<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> // Журнал структурной химии. 1993. Т. 34). С. 141–148.
13. Шкуренко А. А., Давыдов В. Н., Мыськив М. Г. Синтез и кристаллическая структура  $\pi$ -комплекса гексафторсилката меди(I) с N,N'-диаллилпиперазинием [Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>2.5</sub>{ $\mu$ -C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>}<sub>0.5</sub>]SiF<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O // Коорд. химия. 2006. Т. 32(4). С. 282–287.
14. Олійник В. В., Горешник Е. А., Шоллмейер Д., Мыськив М. Г. Структура комплекса гексафторсилката меди(I) с N-аллилтиомочевинной (АТМ) сосава [Cu<sub>2</sub>( $\mu$ -АТМ)<sub>2</sub>(АТМ)<sub>4</sub>]SiF<sub>6</sub> // Коорд. химия. 1997. Т. 23, № 7. С. 548–552.
15. Goreschnik E. A. and Mys'kiv M. G. Copper(I) hexafluorosilicate  $\pi$ -complex with N-allylmorpholinium cation: a rare case of (C=C + 3O) copper(I) coordination in the structure of [Cu(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>ONH(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>))(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]SiF<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O // J. Chem. Cryst. 2010. Vol. 4. P. 381–383.
16. Banu A., Lamani R. S., Khazi I. A. M., Begum N. S. Synthesis and crystal structure analysis of 2-(4-fluorobenzyl)-6-phenylimidazo[2,1-b][1,3,4]thiadiazole and its chlorophenyl derivative // J. Saudi Chem. Soc. 2014. Vol. 18. P. 371–378.
17. <http://www.science.uwaterloo.ca/~cchieh/cact/c120/bondel.html>
18. Steiner T. The Hydrogen Bond in the Solid State // Angew. Chem. Int. Ed. 2002. Vol. 41(1). P. 48–76.
19. Desiraju G. R. Hydrogen Bridges in Crystal Engineering: Interactions without Borders // Acc. Chem. Res. 2002. Vol. 35 (7). P. 565–573.

20. Spackman M. A., Jayatilaka D. Hirshfeld surface analysis // CrystEngComm. 2009. Vol. 11. P. 19–32.
21. Spackman M. A., McKinnon J. J. Fingerprinting intermolecular interactions in molecular crystals // CrystEngComm. 2002. Vol. 4. P. 378–392.

**THE INFLUENCE OF NON-COVALENT INTERACTIONS IN STRUCTURAL BUILDING OF  $\text{Cu}_2\text{SiF}_6$   $\pi$ -COMPLEXES WITH ALLYL DERIVATIVES OF 1,3,4-THIADIAZOLE**

**B. Ardan**

*Ivan Franko National University of L'viv,  
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine  
e-mail: ardboh@gmail.com*

1,3,4-Thiadiazoles are well known class of heterocycles that possesses a huge range of biological activity (antimicrobial, radioprotective, antioxidant etc.) as well as efficient building blocks for crystal engineering of metal-organic complexes. Allyl derivatives of 1,3,4-thiadiazole form trigonal-pyramidal environment of atoms of copper(I) in  $\pi$ -complexes of  $\text{Cu}_2\text{SiF}_6$ . In the absence of water an atypical contact  $\text{Cu}^+\cdots\text{F}-(\text{SiF}_3)^{2-}$  can be formed. However, this anion demonstrates high affinity to water, resulting in the involvement of water, or other solvent molecules (i.e. acetonitrile) in the crystal structure. Replacement of the methyl groups to phenyl ones in the molecule of 2-(N-allyl)-amino-5-methyl-1,3,4-thiadiazole leads to ligand denticity change from 3 to 2 and also changes coordination behaviour of ligand from chelate-bridging to chelate only. Non-covalent interactions (such as hydrogen bonds, H- $\pi$  stacking,  $\pi$ - $\pi$  stacking etc.) play a huge role in stabilization of these structures. The Hirshfeld surfaces were built and decomposed into component plots which help to assess weak interactions in these structures. Quite expectedly H $\cdots$ F hydrogen bonds between water molecules and  $\text{SiF}_6^{2-}$ -anions are the strongest of them, whereas the inability of their formation brings to the fore even weaker hydrogen bonds and  $\pi$ - $\pi$  stacking.

*Key words:* copper(I),  $\pi$ -complexes, structure, Hirshfeld surfaces.

Стаття надійшла до редколегії 02.11.2015  
Прийнята до друку 12.01.2016