

УДК 546.561:547.821

## СИНТЕЗ ТА КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА КУПРО(І)ГАЛОГЕНІДНИХ КОМПЛЕКСІВ З КАТІОНОМ 1-АЛІЛ-4-ЦІАНОПІРИДИНІО

О. Павлюк<sup>1\*</sup>, М. Миськів<sup>1</sup>, Є. Горешнік<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна;

<sup>2</sup> Jožef Stefan Institute,  
Jamova, 39, SI-1000 Ljubljana, Slovenia  
e-mail: pavalex@gmail.com

Під час взаємодії 1-аліл-4-ціанопіридиній галогенідів з відповідним купрум(II) галогенідом добуто та рентгеноструктурно досліджено сполуки складу  $[\text{NCC}_3\text{H}_4\text{NC}_3\text{H}_5]\text{CuBr}_2$  (**I**) та  $[\text{CNC}_3\text{H}_4\text{NC}_3\text{H}_5]_2\text{CuCl}_{3,75}\text{Br}_{0,25}$  (**II**): для **I** – просторова група  $I2/a$ ,  $Z = 8$ ,  $a = 12,589(1)$ ,  $b = 11,8615(7)$ ,  $c = 15,574(1)$  Å,  $\beta = 105,495(8)$ ,  $V = 2241,1(4)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{обч.}} = 2,185$  г/см<sup>3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 9,40$  мм<sup>-1</sup>,  $\theta_{\text{max.}} = 29,4^\circ$ , 5 188 вимірних рефлексів, 2 388 використано,  $R(F^2) = 0,050$ ,  $S = 1,06$ ; для **II** – просторова група  $P\bar{1}$ ,  $a = 8,2365(2)$ ,  $b = 11,5828(3)$ ,  $c = 11,7746(3)$  Å,  $\alpha = 90,719(2)^\circ$ ,  $\beta = 99,423(2)^\circ$ ,  $\gamma = 102,379(2)^\circ$ ,  $V = 1081,1(1)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{обч.}} = 1,557$  г/см<sup>3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1,94$  мм<sup>-1</sup>,  $\theta_{\text{max.}} = 29,0^\circ$ , 25 242 вимірні рефлекси, 5 061 використано,  $R(F^2) = 0,023$ ,  $S = 1,05$ .

У кристалічній структурі сполуки **I** атоми купруму(II) розташовано у деформованому тетраедричному координаційному оточенні з атомів бромів. Завдяки зв'язуванню  $\text{Br}^-$  з двома атомами металу утворюються нескінченні неорганічні ланцюги  $\{\text{CuBr}_2\}_n^n$ , розташовані вздовж осі  $a$  елементарної комірки, в порожнинах між якими перебувають катіони 1-аліл-4-ціанопіридинію. В кристалічній структурі сполуки **II** ізольовано змішаногалогенідні деформовані тетраедри  $\text{CuHal}_4^{2-}$ , додатково зв'язані з катіонами алільного похідного слабкими водневими контактами  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Hal}$ .

*Ключові слова:* 1-аліл-4-ціанопіридиній, купрум(II), змішаногалогенідні сполуки, кристалічна структура.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6101.125>

### 1. Вступ

Відомо, що перехідні метали є добрими комплексоутворювачами, а купрум(II) вирізняється можливістю координації як з класичними донорними лігандами, так і з ненасиченими сполуками [1]. Каркасні структури на основі металоорганічних каркасів (MOF) уже широко використовують у галузі металокомплексного каталізу [2–4]. Разом із тим, показано багато нових способів використання купрумвмісних сполук [5]. Галогенідокупратні каркаси завдяки можливості реалізації великої кількості топологічно відмінних способів побудови структури [6] привертають значну увагу наукової спільноти. Введення до складу таких сполук одночасно кількох різновидів галогенідів-іонів не мало б мати експериментальних перешкод, однак могло б докорінно змінити їх оптичні властивості [7–8].

У такому контексті цікаво було б добути змішаногалогенідні комплекси Cu(I) з катионом 1-аліл-4-ціанопіридинію, визначити та проаналізувати особливості побудови їх кристалічної структури.

## 2. Матеріали та методика експерименту

Вихідний 1-аліл-4-ціанопіридиній хлорид синтезували взаємодією 4-ціанопіридинію з алілом хлористим [9]. У льодяній оцтовій кислоті розчинили 0,05 моль  $\text{CNC}_3\text{H}_4\text{N}$  та додали 0,05 моль алілу хлористого. Отриману суміш нагрівали (60–70 °C) впродовж 30 год та перемішували магнітною мішалкою. Оцтову кислоту відігнали, отримали 9 г червоної кристалічної маси (вихід 99 %). Своєю чергою, 1-аліл-4-ціанопіридиній бромід синтезували взаємодією 0,05 моль 4-ціанопіридинію з 0,05 моль алілу бромистого в бензені. Отриману суміш нагрівали за кип'ятіння зі зворотним холодильником упродовж 20 год та перемішували магнітною мішалкою. Розчинник відігнали, отримали 8 г темно-червоної кристалічної маси (вихід 90 %).

Темно-червні призматичні кристали сполуки  $[\text{NCC}_3\text{H}_4\text{NC}_3\text{H}_5]\text{CuBr}_2$  (I) утворилися в умовах змінно-струмного електрохімічного синтезу [10] через дві доби з н-пропанольного розчину  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  та 1-аліл-4-ціанопіридиній броміду. Під час взаємодії етанольного розчину купрум(II) броміду з надлишком 1-аліл-4-ціанопіридиній хлориду в присутності мідного дроту впродовж кількох діб з'явилися оранжеві призматичні кристали комплексу  $[\text{CNC}_3\text{H}_4\text{NC}_3\text{H}_5]_2\text{CuCl}_{3,75}\text{Br}_{0,25}$  (II). Якість кристалів, наближені параметри ґратки та дифракційний клас визначали з рентгенограм обертання та вайсенбергограм. Масив інтегральних інтенсивностей відбить для монокристалів досліджених сполук отримано на монокристалічному дифрактометрі *Agilent Gemini A*, обладнаному детектором *Atlas CCD*. Дифракційні дані опрацьовано за допомогою програми *CrysAlisPro* (табл. 1) [11]. Структури розв'язано й уточнено за допомогою програм *SHELXT* [12] та *SHELXL-2014* [13] з використанням відповідного графічного інтерфейсу програми *OLEX<sup>2</sup>* [14].

Позиції більшості негідрогенових атомів знайдено прямими методами, а решти – з різницевих синтезів Фур'є. Атоми гідрогену уточнювали в моделі “наїзника” з використанням відповідних обмежень [15]. Координати атомів і параметри теплового зміщення наведено в табл. 2, основні довжини зв'язків та валентні кути – у табл. 3.

## 3. Результати досліджень та їх обговорення

У кристалічній структурі сполуки  $[\text{CNC}_3\text{H}_4\text{NC}_3\text{H}_5]\text{CuBr}_2$  атом купруму(I) розташований у деформованому тетраедричному координаційному оточенні з атомів бромю (відстань Cu–Br в межах 2,474–2,490 Å,  $\tau_4 = 0,88$  [16]). Завдяки містковій функції атомів галогену, що входять до координаційних многогранників двох атомів металу кожен, окремі піраміди з'єднуються у нескінченні полімерні фрагменти  $\{\text{CuBr}_2\}_n^{n-}$ , розташовані вздовж осі *a* елементарної комірки (рис. 2). В порожнинах між купробромідними поліаніонами розташовано катіони 1-аліл-4-ціанопіридинію, що додатково до електростатичної взаємодії з аніонами утворюють слабкі водневі зв'язки C–H...Br (рис. 2, табл. 4).

У кристалічній структурі сполуки  $[\text{CNC}_3\text{H}_4\text{NC}_3\text{H}_5]_2\text{CuCl}_{3,75}\text{Br}_{0,25}$  атоми купруму(I) розташовані у деформованому тетраедричному координаційному оточенні з атомів галогенів (відстань Cu–Cl\* в межах 2,250–2,264 Å, Cu–Br – 2,18–2,39,  $\tau_4'(\text{Cl}) = 0,61$ ,  $\tau_4'(\text{Br}) = 0,44$ ). Для атомів хлору та бромю проведено незалежне визначення їх кристалографічних координат. Зважаючи на малий вміст бромю у сполуці II, виконано спільне уточнення теплових параметрів для просторово близьких позицій, а сумарна заселеність дорівнювала одиниці.

Таблиця 1

Основні кристалографічні параметри та умови рентгенівського експерименту  
для сполук **I** та **II**

Table 1

Selected crystal data and structure refinement parameters of **I** and **II** compounds

Параметр	<b>I</b> *	<b>II</b> *
CCDC	1962852	1962853
Брутто формула	$[\text{CNC}_5\text{H}_4\text{NC}_3\text{H}_5]\text{CuBr}_2$	$[\text{CNC}_5\text{H}_4\text{NC}_3\text{H}_5]_2\text{CuCl}_{3,75}\text{Br}_{0,25}$
М, ат. од.	368,54	506,82
Т, К	150	150
Колір, форма	темно-червоні призми	оранжеві призми
Дифрактометр	Agilent Gemini A (Xcalibur)	
Символ просторової групи, номер	$I2/a$ , 15	$P\bar{1}$ , 2
$a$ , Å	12,589(1)	8,2365(2)
$b$ , Å	11,8615(7)	11,5828(3)
$c$ , Å	15,574(1)	11,7746(3)
$\alpha$ , °	90	90,719(2)
$\beta$ , °	105,495(8)	99,423(2)
$\gamma$ , °	90	102,379(2)
$V$ , Å <sup>3</sup>	2241,1(4)	1081,1(1)
$Z$	8	2
$\rho_{\text{обч.}}$ , г/см <sup>3</sup>	2,185	1,557
$F(000)$	1408	511
$\lambda$ , Å	0,71073	0,71073
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	9,04	1,94
$hkl$	$-17 < h < 16$ $-14 < k < 15$ $-20 < l < 80$	$-10 < h < 10$ $-15 < k < 15$ $-15 < l < 15$
Число відбиттів:	5188	25242
виміряних		
використано при уточненні	2388	5061
$\theta_{\text{макс.}}$ , град.	29,4	29,0
Число уточнених параметрів	129	260
Вагова схема**	0,073	0,0242
$[\sigma^2(F_{\text{вим.}})^2 + (AP)^2 + BP]^{-1}$	10,578	0,4967
$R(F^2)$	0,050	0,023
$Rw(F^2)$	0,134	0,058
Goof	1,06	1,05

\*Основні характеристики структур депоновано у Кембриджську базу структурних даних.  
Доступ: <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>

\*\*  $P = (F_{\text{вим.}}^2 + 2F_{\text{обч.}}^2)$ .

Ізольовані координаційні многогранники атомів металу оточені катіонами 1-аліл-4-ціанопіридинію. Останні беруть участь у зв'язуванні  $[\text{CuHal}_4]^{2-}$  не тільки внаслідок електростатичного притягання, а й утворення кожним катіоном слабких водневих контактів  $\text{C}-\text{H} \dots \text{Hal}$  з кількома аніонами (рис. 3, табл. 4).

Цікавою особливістю структур сполук  $[\text{NCC}_5\text{H}_4\text{NC}_3\text{H}_5]\text{CuBr}_2$  (**I**) та  $[\text{NCC}_5\text{H}_4\text{NC}_3\text{H}_5]_2\text{CuCl}_{3,75}\text{Br}_{0,25}$  (**II**) є відсутність координації атомів купруму(I) з ненасиченим зв'язком  $\text{C}=\text{C}$  алільної групи катіона 1-аліл-4-ціанопіридинію. Якщо у випадку комплексу **I** таку особливість побудови кристалічної ґратки можна пояснити

стеричними перешкодами від атомів броду (див. структуру топологічно подібного купробромідного комплексу з катіоном 1-алілхінолінію  $[\text{C}_9\text{H}_7\text{NC}_3\text{H}_5]\text{CuBr}_2$  [17]), то у випадку комплексу **II** незначна домішка бромід-іонів не мала б заважати реалізації взаємодії  $\text{Cu(I)}-(\text{C}=\text{C})$  (як це простежувалося у змішаногалогенідній сполуці 1-аліл-ізохінолінію складу  $[\text{C}_9\text{H}_7\text{NC}_3\text{H}_5]\text{CuCl}_{1,43}\text{Br}_{0,57}\cdot\text{H}_2\text{O}$  [18]).

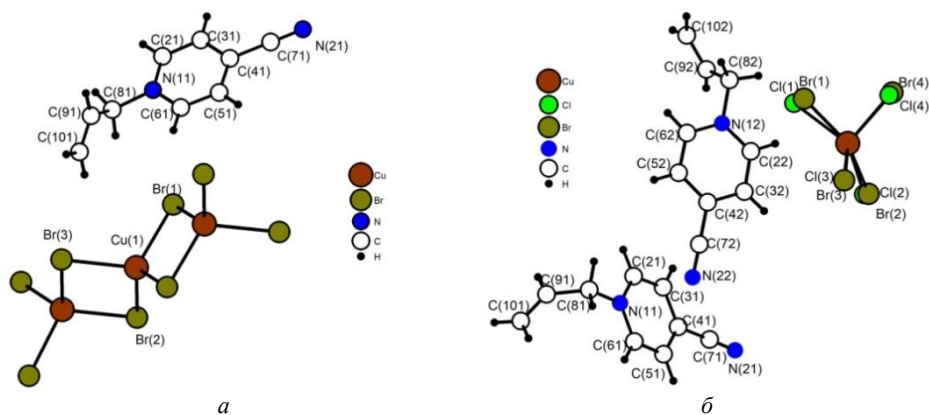


Рис. 1. Схема нумерації атомів у межах формульної одиниці структури  $[\text{CNC}_5\text{H}_4\text{NC}_3\text{H}_5]\text{CuBr}_2$  (а) та  $[\text{CNC}_5\text{H}_4\text{NC}_3\text{H}_5]_2\text{CuCl}_{3,75}\text{Br}_{0,25}$  (б)  
Fig. 1. Scheme of atoms numbering within the formula unit of structure  $[\text{CNC}_5\text{H}_4\text{NC}_3\text{H}_5]\text{CuBr}_2$  (a) and  $[\text{CNC}_5\text{H}_4\text{NC}_3\text{H}_5]_2\text{CuCl}_{3,75}\text{Br}_{0,25}$  (b)

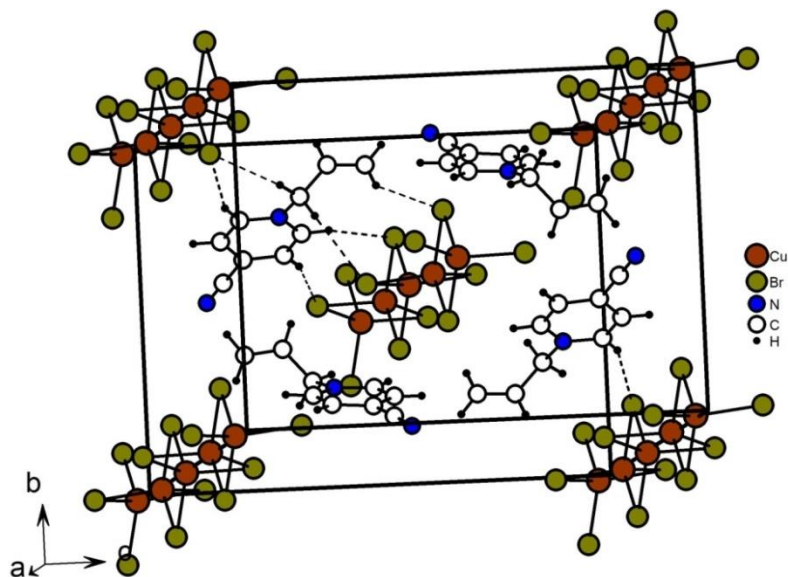


Рис. 2. Упаковка топологічних одиниць, розподіл водневих контактів у структурі **I**  
Fig. 2. Topological units packaging and hydrogen contacts net in structure of **I**

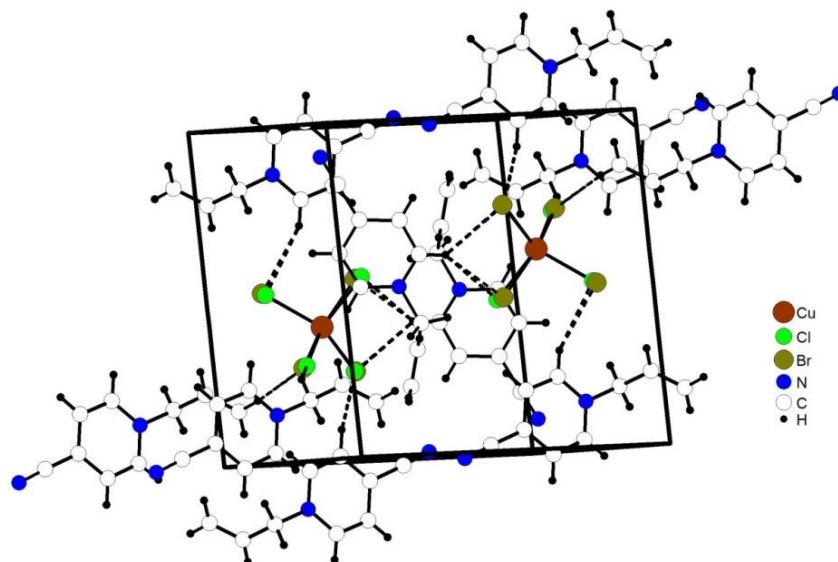


Рис. 3. Упаковка топологічних одиниць, розподіл водневих контактів у структурі II  
 Fig. 3. Topological units packaging and hydrogen contacts net in the II structure

Таблиця 2

Координати атомів та їхні параметри теплових зміщень у структурах сполук I та II

Table 2

Fractional atomic coordinates and thermal displacement parameters  
 in the structures of I and II compounds

Атом	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U<sub>екв.</sub>/U<sub>ізо.</sub>, Å<sup>2</sup>*</i>
<b>I</b>				
Cu(1)	0,37738(7)	0,49328(6)	0,50041(5)	0,0200(2)
Br(1)	0,45674(5)	0,48478(5)	0,37134(4)	0,0159(2)
Br(2)	¼	0,33293(6)	1/2	0,0138(2)
Br(3)	¼	0,65402(7)	1/2	0,0189(2)
C(21)	0,5050(5)	0,6935(5)	0,1135(4)	0,016(1)
C(31)	0,5939(5)	0,6505(5)	0,0897(4)	0,016(1)
C(41)	0,6836(5)	0,6106(5)	0,1556(4)	0,016(1)
C(51)	0,6823(5)	0,6195(5)	0,2445(4)	0,018(1)
C(61)	0,5922(5)	0,6633(5)	0,2647(4)	0,016(1)
C(71)	0,7757(5)	0,5617(5)	0,1310(4)	0,021(1)
C(81)	0,4026(5)	0,7371(5)	0,2238(4)	0,021(1)
C(91)	0,4258(5)	0,8288(5)	0,2908(4)	0,019(1)
C(101)	0,4037(6)	0,8198(5)	0,3682(4)	0,024(1)
N(11)	0,5043(4)	0,6982(4)	0,1999(3)	0,013(1)
N(21)	0,8456(5)	0,5193(5)	0,1087(4)	0,033(1)
H(21)	0,444424	0,719816	0,069771	0,019*
H(31)	0,594248	0,647984	0,030098	0,019*
H(51)	0,742555	0,595698	0,289599	0,022*
H(61)	0,591151	0,669293	0,323986	0,019*
H(81A)	0,349320	0,763564	0,170480	0,026*

Продовження табл. 2

АТОМ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{екв.}}/U_{\text{ізо.}}, \text{Å}^2*$
H(81B)	0,370206	0,673871	0,247143	0,026*
H(91)	0,457283	0,895242	0,277535	0,023*
H(10A)	0,372292	0,754046	0,382768	0,029*
H(10B)	0,419543	0,879291	0,408587	0,029*
<b>II</b>				
Cu(1)	0,75483(2)	0,25422(2)	0,59968(2)	0,01461(6)
Cl(1)**	0,6904(1)	0,36952(4)	0,45457(4)	0,028(1)
Br(1)**	0,7491(1)	0,3743(8)	0,4587(7)	0,028(1)
Cl(2)**	0,6148(2)	0,1287(2)	0,7144(2)	0,0187(2)
Br(2)**	0,636(3)	0,127(2)	0,720(2)	0,0187(2)
Cl(3)**	0,8817(8)	0,4009(4)	0,7344(5)	0,0201(3)
Br(3)**	0,889(5)	0,408(3)	0,734(3)	0,0201(3)
Cl(4)**	0,8381(7)	0,1200(4)	0,4952(4)	0,0219(3)
Br(4)***	0,845(2)	0,112(1)	0,491(1)	0,0219(3)
N(11)	0,2452(2)	0,8527(1)	0,8610(1)	0,0177(2)
N(12)	0,7584(1)	0,7118(1)	0,5058(1)	0,0168(2)
N(21)	0,1909(2)	0,4193(1)	1,0161(1)	0,0341(3)
N(22)	0,6352(2)	0,8663(1)	0,9025(1)	0,0316(3)
C(21)	0,2256(2)	0,7614(1)	0,7846(1)	0,0215(3)
C(22)	0,7817(2)	0,6477(1)	0,5992(1)	0,0221(3)
C(31)	0,2083(2)	0,6473(1)	0,8205(1)	0,0225(3)
C(32)	0,7528(2)	0,6858(1)	0,7039(1)	0,0225(3)
C(41)	0,2109(2)	0,6287(1)	0,9374(1)	0,0214(3)
C(42)	0,6991(2)	0,7914(1)	0,7102(1)	0,0189(3)
C(51)	0,2305(2)	0,7239(2)	1,0150(1)	0,0263(3)
C(52)	0,6769(2)	0,8568(1)	0,6132(1)	0,0221(3)
C(61)	0,2478(2)	0,8358(1)	0,9746(1)	0,0247(3)
C(62)	0,7081(2)	0,8144(1)	0,5110(1)	0,0205(3)
C(71)	0,1980(2)	0,5104(1)	0,9795(1)	0,0252(3)
C(72)	0,6648(2)	0,8334(1)	0,8186(1)	0,0234(3)
C(81)	0,2694(2)	0,9764(1)	0,8201(1)	0,0217(3)
C(82)	0,7866(2)	0,6671(1)	0,3927(1)	0,0213(3)
C(91)	0,1047(2)	1,0103(2)	0,7809(1)	0,0263(3)
C(92)	0,6227(2)	0,6146(1)	0,3173(1)	0,0255(3)
C(101)	0,0519(3)	1,0899(2)	0,8360(2)	0,0407(5)
C(102)	0,5907(3)	0,6336(2)	0,2077(2)	0,0443(5)
H(21)	0,223726	0,775453	0,706870	0,026*
H(22)	0,817504	0,577405	0,593078	0,027*
H(31)	0,195082	0,584126	0,767813	0,027*
H(32)	0,768846	0,641996	0,768787	0,027*
H(51)	0,231922	0,712055	1,093075	0,032*
H(52)	0,641747	0,927673	0,617156	0,027*
H(61)	0,261456	0,900332	1,025754	0,030*
H(62)	0,694344	0,857125	0,445079	0,025*
H(81A)	0,334839	1,031111	0,882297	0,026*
H(81B)	0,332458	0,982500	0,756938	0,026*
H(82A)	0,848530	0,731782	0,354627	0,026*
H(82B)	0,853834	0,607696	0,405458	0,026*
H(91)	0,036470	0,972914	0,714054	0,032*

Закінчення табл. 2

Атом	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{екв.}}/U_{\text{ізо.}}, \text{Å}^2*$
H(92)	0,539069	0,566003	0,349911	0,031*
H10A)	0,672301	0,681910	0,173084	0,053*
H(10B)	0,486401	0,598845	0,164252	0,053*
H(10C)	0,117837	1,128448	0,902974	0,049*
H(10D)	-0,051631	1,107882	0,808026	0,049*

\* Для негідрогенових атомів, для H –  $U_{\text{ізо.}}$ .

\*\* У змішаногалогенідному комплексі II позиції атомів галогенів мають такі заселеності: Cl(1) – 0.971(1), Br(1) – 0.029(1), Cl(2) – 0.962(2), Br(2) – 0.038(2), Cl(3) – 0.934(2), Br(3) – 0.066(2), Cl(4) – 0.884(2), Br(4) – 0.116(2).

Таблиця 3

Основні довжини зв'язків ( $d$ ) та валентні ( $\omega$ ) кути у структурах сполук I та II

Table 3

Selected bond distances ( $d$ ) and valence angles ( $\omega$ ) in the structures of I and II compounds

Зв'язок	$d, \text{Å}$	Кут	$\omega, ^\circ$
<b>I</b>			
Cu(1)–Br(1)	2,474(1)	Br(1)–Cu(1)–Br(1) <sup>i</sup>	102,83(3)
Cu(1)–Br(1) <sup>i</sup>	2,488(1)	Br(1)–Cu(1)–Br(2)	111,52(3)
Cu(1)–Br(2)	2,487(1)	Br(1) <sup>i</sup> –Cu(1)–Br(3)	108,89(3)
Cu(1)–Br(2) <sup>ii</sup>	2,487(1)	Br(1)–Cu(1)–Br(3)	115,38(3)
Cu(1)–Br(3)	2,490(1)	Br(2)–Cu(1)–Br(1) <sup>i</sup>	118,98(3)
Cu(1)–Br(3) <sup>ii</sup>	2,490(1)	Br(2)–Cu(1)–Br(3)	99,86(3)
N(11)–C(21)	1,348(7)	C(21)–N(11)–C(61)	120,8(5)
N(11)–C(61)	1,348(7)	C(21)–N(11)–C(81)	119,6(5)
N(11)–C(81)	1,499(7)	C(61)–N(11)–C(81)	119,5(5)
C(81)–C(91)	1,481(9)	C(91)–C(81)–N(11)	112,4(5)
C(91)–C(101)	1,312(9)	C(101)–C(91)–C(81)	122,5(6)
N(21)–C(71)	1,145(8)	C(51)–C(41)–C(71)	121,3(5)
<b>II</b>			
Cu(1)–Cl(1)	2,2469(5)	Cl(1)–Cu(1)–Cl(2)	137,3(1)
Cu(1)–Br(1)	2,18(1)	Cl(1)–Cu(1)–Cl(3)	97,5(2)
Cu(1)–Cl(2)	2,260(2)	Cl(1)–Cu(1)–Cl(4)	97,3(1)
Cu(1)–Br(2)	2,24(3)	Cl(2)–Cu(1)–Cl(3)	98,1(2)
Cu(1)–Cl(3)	2,264(5)	Br(1)–Cu(1)–Br(2)	154,0(6)
Cu(1)–Br(3)	2,33(3)	Br(1)–Cu(1)–Br(3)	92,2(9)
Cu(1)–Cl(4)	2,255(4)	Br(1)–Cu(1)–Br(4)	92,8(5)
Cu(1)–Br(4)	2,39(1)	Br(2)–Cu(1)–Br(3)	98,0(1)
N(11)–C(81)	1,501(2)	C(91)–C(81)–N(11)	111,8(1)
C(81)–C(91)	1,495(2)	C(101)–C(91)–C(81)	123,2(2)
C(91)–C(101)	1,307(3)	C(92)–C(82)–N(12)	110,7(1)
N(12)–C(82)	1,495(2)	C(102)–C(92)–C(82)	123,2(2)
C(82)–C(92)	1,491(2)	C(21)–N(11)–C(81)	119,5(1)
C(92)–C(102)	1,305(2)	C(22)–N(12)–C(82)	119,3(1)

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

Таблиця 4

Основні водневі контакти C–H...Hal у структурі сполук **I** та **II**

Table 4

The main hydrogen C–H... Hal contacts in the structure of compounds **I** and **II**

D–H...A	D–H, Å	H...A, Å	D...A, Å	D–H...A, °
<b>I</b>				
C(101)–H(10A)...Br(3)	0,93	2,93	3,734(1)	145
C(81)–H(81B)...Br(1)	0,97	2,97	3,724(6)	135
C(81)–H(81A)...Br(2)	0,93	2,84	3,732(2)	164
C(21)–H(21)...Br(2)	0,93	2,83	3,697(5)	156
C(6)–H(6)...Br(2) <sup>iii</sup>	0,93	2,93	3,673(6)	138
C(6)–H(6)...Br(3) <sup>iv</sup>	0,93	2,93	3,673(6)	138
<b>II*</b>				
C(21)–H(21)...Cl(4)	0,93	2,71	3,58(4)	158
C(51)–H(21)...Cl(3) <sup>iii</sup>	0,93	2,62	3,52(3)	151
C(81)–H(81B)...Cl(2) <sup>iv</sup>	0,97	2,69	3,43(3)	135
C(22)–H(22)...Cl(1)	0,93	2,79	3,50(1)	134
C(22)–H(22)...Cl(3)	0,93	2,79	3,48(5)	138
C(52)–H(52)...Cl(2) <sup>iv</sup>	0,93	2,65	3,52(3)	156

Коди симетрії: (iii)  $-x+1, -y+1, -z+2$ ; (iv)  $x, y+1, z$ .\* Для сполуки **II** наведено тільки контакти типу C–H...Cl, відповідні взаємодії за участю атомів бромово децю слабші.

#### 4. Висновки

Отже, як в умовах змінно-струмного електрохімічного синтезу, так і за прямого відновлення галогенідних солей купруму(II) металічною міддю в присутності катіонів 1-аліл-4-ціанопіридинію простежується утворення комплексів, у яких координації подвійного зв'язку C=C алільної групи з атомом металу немає. Можливим поясненням таких особливостей структури сполук  $[\text{CNC}_5\text{H}_4\text{NC}_3\text{H}_5]\text{CuBr}_2$  (**I**) та  $[\text{CNC}_5\text{H}_4\text{NC}_3\text{H}_5]_2\text{CuCl}_{3,75}\text{Br}_{0,25}$  (**II**) є вплив стеричних перешкод від атомів бромово та особливостей розподілу електронної густини в катіоні алільного похідного.

1. *Slyvka Y., Goreshnik E., Pavlyuk O. et al.* Copper(I)  $\pi$ -complexes with allyl derivatives of heterocyclic compounds: structural survey of their crystal engineering // *Open Chem. (Central. Eur. J. Chem.)*. 2013. Vol. 11, No. 12. P. 43–61.  
DOI: <https://doi.org/10.2478/s11532-013-0323-3>
2. *Ma L., Abney C., Lin W.* Enantioselective catalysis with homochiral metal–organic frameworks // *Chem. Soc. Rev.* 2009. Vol. 38, No. 5. P. 1248–1256.  
DOI: <https://doi.org/10.1039/b807083k>
3. *Czaja A. U., Trukhan N., Müller U.* Industrial applications of metal–organic frameworks // *Chem. Soc. Rev.* 2009. Vol. 38, No. 5. P. 1284–1293.  
DOI: <https://doi.org/10.1039/b804680h>
4. *Lee J., Farha O. K., Roberts J. et al.* Metal–organic framework materials as catalysts // *Chem. Soc. Rev.* 2009. Vol. 38, No. 5. P. 1450–1459.  
DOI: <https://doi.org/10.1039/b807080f>
5. *Wang Y., Astruc D., Abd-El-Aziz A. S.* Metallopolymers for advanced sustainable applications // *Chem. Soc. Rev.* 2019. Vol. 48, No. 2. P. 558–636.  
DOI: <https://doi.org/10.1039/c7cs00656j>



6. *Jagner S., Dance I.* Questions for crystal engineering of halocuprate complexes: concepts for a difficult system // *Cryst. Eng. Commun.* 2004. Vol. 6, No. 46. P. 257–275.  
DOI: <https://doi.org/10.1039/b408793c>
7. *Zheng X., Liu Y., Liu G.* et al. Crystalline mixed halide halobismuthates and their induced second harmonic generation // *Chem. Mater.* 2016. Vol. 28, No. 12. P. 4421–4431.  
DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b01622>
8. *Zhang G., Li Y., Jiang K.* et al. A new mixed halide,  $\text{Cs}_2\text{HgI}_2\text{Cl}_2$ : molecular engineering for a new nonlinear optical material in the infrared region // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. Vol. 134, No. 36. P. 14818–14822. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja3037299>
9. *Dou H. J., Lynch B. M.* Phénylation radicalaire sélective en milieu acide-composés hétéroaromatiques azotes I. Methode et résultats expérimentaux // *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1966. Vol. 12. P. 3815–3820.
10. *Mykhalichko B. M., Mys'kiv M. G.* (1998). Ukraine Patent UA 25450A, Bull. No. 6.
11. *Sheldrick G. M.* SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination // *Acta Cryst. A.* 2015. Vol. 71, No. 1. P. 3–8.  
DOI: <https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
12. *Sheldrick G.M.* Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Cryst. C.* 2015. Vol. 71, No. 1. P. 3–8. DOI: <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
13. *Dolomanov O. V., Bourhis L. J., Gildea R. J.* et al. OLEX<sup>2</sup>: a complete structure solution, refinement and analysis program // *J. Appl. Crystallogr.* 2009. Vol. 42, No. 2. P. 339–341. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
14. *Muller P., Herbst-Irmer R., Spek A. L.* et al. *A Crystallographer's Guide to SHELXL.* Oxford University Press, USA, 2006. 213 p.
15. *Okuniewski A., Rosiak D., Chojnacki J.* et al. Coordination polymers and molecular structures among complexes of mercury(II) halides with selected 1-benzoylthioureas // *Polyhedron.* 2015. Vol. 90. P. 47–57. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.poly.2015.01.035>
16. *Pavlyuk A. V., Davydov V. N., Mys'kiv M. G.* Copper(I) complexes with N-allyl-quinolinium bromide  $[\text{C}_9\text{H}_7\text{N}(\text{C}_3\text{H}_5)]\text{CuBr}_2$  and  $[\text{C}_9\text{H}_7\text{N}(\text{C}_3\text{H}_5)]\text{Cu}_2\text{Br}_3$ : synthesis and crystal structure // *Russ. J. Coord. Chem.* 2003. Vol. 29, No. 3. P. 199–202.
17. *Filinchuk Ya. E., Pavlyuk A. V., Ciunik L. Z.* et al. Structure of complexes formed in the  $\text{CuX}_2\text{-Cu-N-allylisoquinolinium}$  chloride system ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) // *Russ. J. Coord. Chem.* 2004. Vol. 30, No. 11. P. 818–824.

**SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF COPPER(I) HALIDE  
COMPLEXES WITH 1-ALLYL-4-CYANOPYRIDINIUM CATION****O. Pavlyuk<sup>1\*</sup>, M. Mys'kiv<sup>1</sup>, E. Goresnik<sup>2</sup>**<sup>1</sup>*Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla i Mefodiya, Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine;*<sup>2</sup>*Jožef Stefan Institute,  
Jamova, 39, SI-1000 Ljubljana, Slovenia  
e-mail: pavalex@gmail.com*

By reaction of 1-allyl-4-cyanopyridinium halides with copper halogenides under alternating-current electrochemical technique conditions two new compounds of [NCC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NC<sub>3</sub>H<sub>5</sub>]<sub>2</sub>CuBr<sub>2</sub> (**I**) and [NCC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NC<sub>3</sub>H<sub>5</sub>]<sub>2</sub>CuCl<sub>3,75</sub>Br<sub>0,25</sub> (**II**) composition were obtained and X-ray single crystal method structurally characterized: Agilent Gemini A (Xcalibur) diffractometer, analytic absorption correction, for **I** – space group *I2/a*, *Z* = 8, *a* = 12,589(1), *b* = 11,8615(7), *c* = 15,574(1) Å,  $\beta$  = 105,495(8), *V* = 2241,1(4) Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{calc.}}$  = 2,185 g/cm<sup>3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha)$  = 9,40 mm<sup>-1</sup>,  $\theta_{\text{max.}}$  = 29,4°, 5188 measured, 2388 used reflections,  $R(F^2)$  = 0,050, *S* = 1,06; for **II** – *P1̄*, *a* = 8,2365(2), *b* = 11,5828(3), *c* = 11,7746(3) Å,  $\alpha$  = 90,719(2),  $\beta$  = 99,423(2),  $\gamma$  = 102,379(2)°, *V* = 1081,1(1) Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{calc.}}$  = 1,557 g/cm<sup>3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha)$  = 1,94 mm<sup>-1</sup>,  $\theta_{\text{max.}}$  = 29,0°, 25242 measured, 5061 used reflections,  $R(F^2)$  = 0,023, *S* = 1,05.

The structures were solved by direct methods and refined by least-squares method on  $F^2$  by SHELXL-2014 with following graphical user interfaces of OLEX<sup>2</sup>.

In the crystal structure of compound **I**, the copper(I) atoms possess a deformed tetrahedral coordination environment formed by bromine atoms only. Due to bonding Br<sup>-</sup> with two metal atoms, endless inorganic units {CuBr<sub>2</sub>}<sub>n</sub><sup>n-</sup> are located along the *a* axis direction. In the cavities between inorganic chains 1-allyl-4-cyanopyridinium cations are placed and additionally anchored by C–H...Br contacts. In the crystalline structure of compound **II**, isolated mixed chloride/bromide tetrahedra CuHal<sub>4</sub><sup>2-</sup> are additionally bonded to the allyl derivative cations by weak hydrogen C – H... Hal contacts.

The allyl group of the organic cation is not coordinated with metal atoms in both complexes. A possible explanation for this lies both in the steric hindrance associated with bromine atoms and in the electronic structure of the 1-allyl-4-cyanopyridinium cation.

*Keywords:* 1-allyl-cyanopyridinium, copper(I), mixed halides compounds, crystal structure.

Стаття надійшла до редколегії 04.11.2019

Прийнята до друку 14.01.2020