

УДК 548.736: 546.56

СИНТЕЗ ТА КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА КУПРОКОМПЛЕКСІВ З *N*-ЕТИЛ/АЛІЛЗОХІНОЛІНІЄМ

О. Павлюк, М. Миськів

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

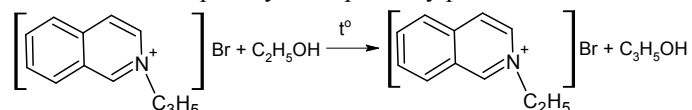
Під час взаємодії суміші *N*-етил та *N*-алілізохіноліній бромідів з купрум(II) бромідом у етанольному розчині за умов зміннострумного електрохімічного синтезу отримано та рентгеноструктурно досліджено комплекси складу $[\text{C}_9\text{H}_7\text{N}(\text{C}_3\text{H}_5)][\text{C}_9\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)]\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_4$ (**I**) і $[\text{C}_9\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)]\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}_2$ (**II**): для **I** – просторова група $P2_1/n$, $a = 15,5355(8)$, $b = 8,5678(4)$, $c = 20,2691(10)$ Å, $\beta = 112,325(5)^\circ$, $V = 2495,7(2)$ Å³, $Z = 4$, $D_c = 1,89$ г/см³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 7,7$ мм⁻¹, $\theta_{\text{max}} = 57^\circ$, $F(000) = 1380$, 16 691 вимірних рефлексів, 4 476 незалежних, $R(F^2) = 0,045$, $R_w(F^2) = 0,118$, $S = 1,00$; для **II** – просторова група $P2_1/a$, $a = 12,450(3)$, $b = 14,057(4)$, $c = 6,899(2)$ Å, $\beta = 102,00(2)^\circ$, $V = 1180,9(11)$ Å³, $Z = 4$, $D_c = 2,15$ г/см³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 9,05$ мм⁻¹, $\theta_{\text{max}} = 52^\circ$, $F(000) = 712$, 1 871 вимірний рефлекс, 1 871 незалежний, $R(F^2) = 0,0569$, $R_w(F^2) = 0,0583$, $S = 1,17$.

Кристалічна структура досліджених сполук побудована з катіонів *N*-похідних ізохіноліну та тетраедрів CuBr_4^{2-} для (**I**) або нескінченних неорганічних аніонів $\{\text{CuBr}_2\}_n^{n-}$ (у сполучі **II**), з'єднаних водневими зв'язками C–H...Br.

Ключові слова: комплекси Купруму, *N*-алілізохіноліній, *N*-етилізохіноліній, кристалічна структура.

Сполуки купруму віддавна привертають увагу науковців як цікавими фізичними властивостями [1], каталітичною та біологічною активністю [2, 3], так і особливостями кристалічної структури [4]. У такому контексті досліджували особливості комплексоутворення Cu(I) з катіонами *N*-аліліхінолінію та *N*-алілізохінолінію за наявності галогенід-іонів [5–7]. Виявлено значні відмінності у кристалохімічній поведінці відповідних органічних лігандів – *N*-аліліхіноліній не бере участі в комплексоутворенні з купрум(II) ані за наявності порівняно великого Брому, ані меншого за розміром Хлору. Водночас алілізохіноліній утворює π -комплекси з обидвома сортами галогенід-іонів. Оскільки в згаданих літературних джерелах не відображено особливостей синтезу вихідного *N*-аліліхіноліній броміду в етанолі – реакції переалкілювання, яка призводить до утворення замість очікуваних сполук кристалів комплексів $[\text{C}_9\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)][\text{C}_9\text{H}_7\text{N}(\text{C}_3\text{H}_5)]\text{CuBr}_4$ (**I**) та $[\text{C}_9\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)]\text{CuBr}_2$ (**II**), обговоримо особливості їх структури.

Вихідний ліганд – *N*-етилізохіноліній бромід – одержували реакцією переалкілювання *N*-алілізохіноліній броміду в спиртовому розчині:



Взаємодія еквімолярних кількостей спиртових розчинів ізохіноліну та алілу бромистого під час нагрівання зі зворотним холодильником та перемішування на магнітній мішалці впродовж 30 год приводила до утворення червоного спиртового розчину, що містив катіони *N*-аліл- та *N*-етилізохінолінію.

Чорні пластинчасті кристали сполуки $[\text{C}_9\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)][\text{C}_9\text{H}_7\text{N}(\text{C}_3\text{H}_5)]\text{CuBr}_4$ (**I**) утворилися в умовах зміннострумного електрохімічного синтезу через добу зі спиртового розчину CuBr_2 та *N*-алілізохіноліній та *N*-етилізохіноліній бромідів. Через кілька діб у реакторі з'являлися жовті призматичні кристали сполуки $[\text{C}_9\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)]\text{CuBr}_2$ (**II**).

Приблизні параметри ґратки та дифракційний клас сполук визначили з рентгенограм обертання та вайсенбергограм. Масив інтенсивностей для монокристала комплексу **I** одержано на дифрактометрі KM-4 CCD при 293 K з використанням MoK_α -випромінювання, графітового монохроматора, ω -сканування (умови рентгенівського експерименту наведені в табл. 1).

Інтенсивності відбиттів виправлені на фактори Лоренца та поляризації. Дані рентгенівського експерименту опрацьовано за допомогою програми CrysAlis RED [8]. Параметри ґратки уточнено МНК за 16 691 рефlekсами у межах кута дифракції θ 2–26,5°. Структуру розв'язано прямими методами з подальшим застосуванням послідовних синтезів Фур'є. Атоми Гідрогену знайдено з різницевих синтезів Фур'є та уточнено в моделі “наїзника” разом з неводневими атомами. Усі обчислення виконували за допомогою пакета програм SHELX [9]. Координати атомів і теплові параметри наведено в табл. 2, основні довжини зв'язків та валентні кути – у табл. 3.

Масив інтенсивностей для монокристала комплексу **II** одержано на дифрактометрі CAD-4 при 293 K з використанням MoK_α -випромінювання, Zr-фільтру та $\theta/2\theta$ методу сканування. Параметри ґратки уточнено МНК за 20 рефlekсами у межах кута дифракції 2θ 20–24°. Структуру розв'язано методом важкого атома (синтез Патерсона) з подальшим застосуванням послідовних синтезів Фур'є.

Атоми Гідрогену знайдено з геометричних міркувань. Повноматричне уточнення МНК для координат та ізотропних теплових параметрів атомів виконано на основі масиву $F(hkl)$. Всі обчислення проводили за допомогою пакета програм CSD [10].

Кристалічна структура сполуки $[\text{C}_9\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)][\text{C}_9\text{H}_7\text{N}(\text{C}_3\text{H}_5)]\text{CuBr}_4$ побудована з катіонів *N*-етилізохінолінію, *N*-алілізохінолінію та аніонів CuBr_4^{2-} . До деформованого тетраедричного координаційного оточення атома Купруму входять чотири атоми Броду (рис. 1).

Важливу роль у побудові структури відіграють водневі зв'язки C–H...Br довжиною 2,83(1)–2,92(1)Å (табл. 4), які з'єднують органічні катіони та неорганічні тетраедри CuBr_4^{2-} у тривимірну структуру (рис. 2).

Відповідно, кристалічна структура сполуки $[\text{C}_9\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)]\text{CuBr}_2$ побудована з катіонів *N*-етилізохінолінію та аніонів $\{\text{CuBr}_2\}_n^{2-}$ (рис. 3). Аніони утворені тетраедрами $\{\text{CuBr}_4\}$ деформованими внаслідок прояву ефекту Яна - Телера. Кожний атом Броду аніона виконує місткову функцію та з'єднує два металполіедри, які, сполучаючись попарно протилежними ребрами, утворюють нескінченні неорганічні

поліаніони $\{\text{CuBr}_2\}_n^{n-}$ розташовані вздовж осі c елементарної комірки (рис. 4). Цікава особливість структури – практично відсутні водневі зв'язки (див. табл. 4).

О. Павлюк, М. Миськів

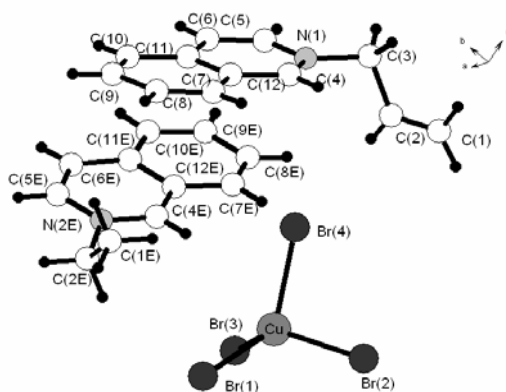


Рис. 1. Проекція асиметричних одиниць у комплексі $[\text{C}_9\text{H}_7\text{N}(\text{C}_3\text{H}_5)][\text{C}_9\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)]\text{CuBr}_4$.

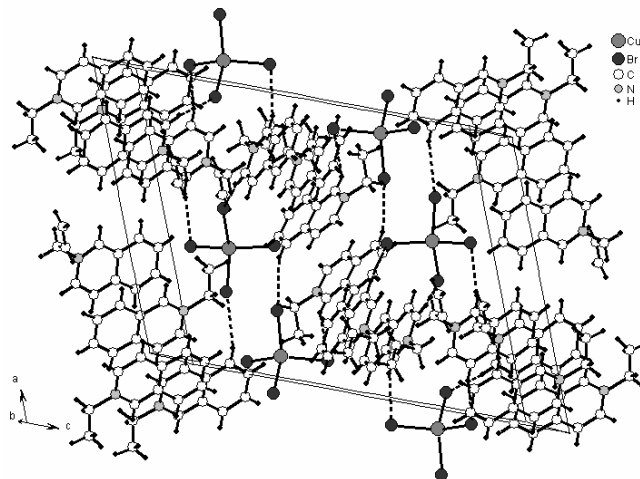


Рис. 2. Упаковка топологічних одиниць у структурі $[\text{C}_9\text{H}_7\text{N}(\text{C}_3\text{H}_5)][\text{C}_9\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)]\text{CuBr}_4$.

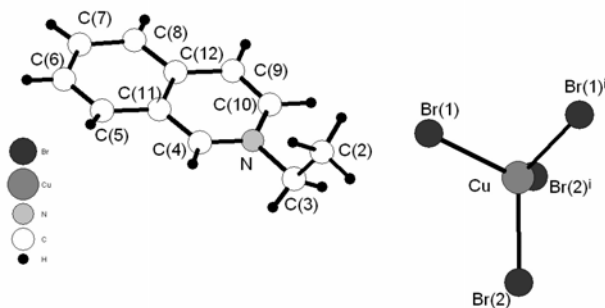


Рис. 3. Проекція асиметричних одиниць у структурі $[\text{C}_9\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)]\text{CuBr}_2$

(коди симетрії (i) 2-x, -y, 1-z).

О. Павлюк, М. Миськів

ISSN 2078-5615. Вісник Львівського університету. Серія хімічна. 2016. Випуск 57. Ч. 1

131

Таблиця 1

Кристаліграфічні параметри та умови рентгенівського експерименту для
[C₉H₇N(C₃H₅)] [C₉H₇N(C₂H₅)]CuBr₄ (I) та [C₉H₇N(C₂H₅)]CuBr₂ (II)

Параметр	I	II
Брутто формула	C ₂₃ H ₂₄ N ₂ CuBr ₄	C ₁₁ H ₁₂ NCuBr ₂
M, ат. од.	711,61	381,57
T, К	293(2)	295
Колір, форма	Чорні призми	Темно-коричневі призми
Дифрактометр	КМ4 CCD	ДАРЧ-1
П.Г.; Z	P2 ₁ /n; 4	P2 ₁ /a; 4
a, Å	15,5355(8)	12,450(3)
b, Å	8,5678(4)	14,057(4)
c, Å	20,2691(10)	6,899(2)
α, °	90	90
β, °	112,325(5)	102,00(2)
γ, °	90	90
V, Å ³	2495,7(2)	1180,9(11)
ρ _{вим.} , г/см ³	1,91	2,10
ρ _{розр.} , г/см ³	1,89	2,15
F(000)	1380	712
λ, Å	0,71073	0,7107
μ _{MoKα} , мм ⁻¹	7,29	9,05
hkl	-20 < h < 20 -11 < k < 11 -26 < l < 25	-8 < h < 0 -17 < k < 0 -14 < l < 15
к-ть відбиттів: вимірних	16691	1871
незалежних з F > 4σF	4476	1871
2θ _{max} , °	57	52
к-ть уточнених параметрів	271	184
Вагова схема*	$[\sigma^2(F_{\text{вим}}^2) + (0,053P)^2]^{-1}$	$[\sigma(F_{\text{вим}})^2 + 0,0017(F_{\text{вим}})^2]^{-1}$
R(F)	0,045	0,0569
R _w (F)	0,118	0,0583
Goof	1,00	1,17

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

Таблиця 2

Координати атомів та їхні параметри теплових коливань у структурі сполук

 $[\text{C}_9\text{H}_7\text{N}(\text{C}_3\text{H}_5)]_2[\text{C}_9\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)]\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_4(\text{I})$ та $[\text{C}_9\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)]\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}_2(\text{II})$

Атом*	x/a	y/b	z/c	$U, \text{\AA}^{2**}$
I				
Cu	0,57467(4)	0,83803(7)	0,82134(3)	0,0193(1)
Br(1)	0,73123(3)	0,76733(6)	0,84351(2)	0,0281(1)
Br(2)	0,43962(3)	0,68047(6)	0,79793(2)	0,0277(1)
Br(3)	0,53632(4)	0,97165(6)	0,71026(2)	0,0319(1)
Br(4)	0,59170(3)	0,93667(6)	0,93621(2)	0,0244(1)
C(1)	0,6168(10)	0,7136(14)	0,1382(6)	0,128(4)
C(2)	0,6882(4)	0,7970(7)	0,1504(3)	0,043(1)
C(3)	0,6893(4)	0,9469(6)	0,1895(3)	0,037(1)
N(1)	0,7151(3)	0,0807(5)	0,1537(2)	0,026(1)
C(4)	0,6500(3)	0,1506(5)	0,0978(2)	0,022(1)
C(5)	0,8046(3)	0,1371(6)	0,1807(2)	0,026(1)
C(6)	0,8289(3)	0,2619(6)	0,1518(2)	0,024(1)
C(7)	0,6007(4)	0,3558(6)	0,0063(2)	0,031(1)
C(8)	0,6218(4)	0,4823(6)	0,9760(2)	0,035(1)
C(9)	0,7148(4)	0,5400(6)	0,0020(3)	0,035(1)
C(10)	0,7835(4)	0,4715(5)	0,0588(2)	0,027(1)
C(11)	0,7632(3)	0,3391(5)	0,0925(2)	0,023(1)
C(12)	0,6708(3)	0,2799(5)	0,0652(2)	0,021()
C(1E)	0,6679(8)	0,3134(11)	0,8264(4)	0,094(4)
C(2E)	0,7596(6)	0,2614(13)	0,8348(4)	0,087(3)
N(2E)	0,8292(4)	0,2298(6)	0,9107(2)	0,042(1)
C(4E)	0,8107(4)	0,1134(7)	0,9456(3)	0,034(1)
C(5E)	0,9115(5)	0,3109(8)	0,9403(3)	0,051(2)
C(6E)	0,9749(5)	0,2721(7)	0,0056(3)	0,044(2)
C(7E)	0,8541(3)	0,9380(6)	0,0481(3)	0,029(1)
C(8E)	0,9190(4)	0,8889(6)	0,1126(3)	0,033(1)
C(9E)	0,0028(4)	0,9697(7)	0,1433(3)	0,037(1)
C(10E)	0,0236(4)	0,0935(8)	0,1121(3)	0,040(1)
C(11E)	0,9590(4)	0,1473(6)	0,0442(3)	0,029(1)
C(12E)	0,8740(3)	0,0657(6)	0,0130(2)	0,022(9)
H(1A)	0,5701	0,7466	0,1531	0,154*
H(1B)	0,6110	0,6192	0,1142	0,154*
H(2)	0,7363	0,7682	0,1363	0,051*
H(3A)	0,6282	0,9651	0,1906	0,045*
H(3B)	0,7337	0,9384	0,2383	0,045*
H(4)	0,5896	0,1117	0,0804	0,027*
H(5)	0,8491	0,0878	0,2197	0,031*
H(6)	0,8898	0,2982	0,1712	0,028*
H(7)	0,5402	0,3175	0,9888	0,037*
H(8)	0,5757	0,5320	0,9381	0,042*
H(9)	0,7292	0,6259	0,9800	0,042*
H(10)	0,8436	0,5117	0,0753	0,033*
H(1EA)	0,6312	0,3289	0,7767	0,140*

Продовження табл. 2

Атом*	x/a	y/b	z/c	$U_i \text{ \AA}^{2**}$
H(1EB)	0,6388	0,2360	0,8453	0,140*
H(1EC)	0,6724	0,4099	0,8516	0,140*
H(2EA)	0,7864	0,3394	0,8136	0,105*
H(2EB)	0,7530	0,1662	0,8074	0,105*
H(4E)	0,7542	0,0614	0,9252	0,040*
H(5E)	0,9238	0,3933	0,9154	0,061*
H(6E)	0,0298	0,3291	0,0249	0,052*
H(7E)	0,7973	0,8867	0,0280	0,035*
H(8E)	0,9070	0,8024	0,1355	0,039*
H(9E)	0,0458	0,9362	0,1871	0,044*
H(10E)	0,0800	0,1450	0,1343	0,047*
II				
Cu	0,00217(1)	-0,00429(1)	0,2423(2)	0,0620(6)
Br(2)	0,84596(8)	-0,00682(7)	-0,0593(2)	0,0435(4)
N	0,8486(6)	0,4053(6)	0,6276(12)	0,037(3)
C(2)	0,7463(9)	0,2619(9)	0,696(2)	0,064(5)
C(3)	0,7726(8)	0,3273(7)	0,5381(15)	0,043(4)
C(4)	0,8094(7)	0,4878(6)	0,671(2)	0,034(3)
C(5)	0,8349(8)	0,6521(7)	0,800(2)	0,045(4)
C(6)	0,9027(9)	0,7242(8)	0,8667(15)	0,051(4)
C(7)	0,0173(8)	0,7122(7)	0,8885(15)	0,042(4)
C(8)	0,0611(8)	0,6269(8)	0,8493(15)	0,043(4)
C(9)	0,0305(7)	0,4604(7)	0,7362(14)	0,036(3)
C(10)	0,9603(7)	0,3889(7)	0,6618(13)	0,034(3)
C(11)	0,8763(7)	0,5626(7)	0,7510(13)	0,034(3)
C(12)	0,9929(7)	0,5498(7)	0,7800(13)	0,034(3)
H(21)	0,814(6)	0,23318	0,77294	0,076**
H(22)	0,694(7)	0,210(3)	0,632(6)	0,076**
H(23)	0,709(5)	0,299(8)	0,787(5)	0,076**
H(31)	0,717(6)	0,360(6)	0,475(12)	0,076**
H(321)	0,817(7)	0,293(6)	0,444(12)	0,076**
H(4)	0,742(7)	0,491(5)	0,653(14)	0,076**
H(5)	0,772(7)	0,661(6)	0,809(13)	0,076**
H(6)	0,882(7)	0,783(6)	0,893(12)	0,076**
H(7)	0,067(6)	0,767(6)	0,923(12)	0,076**
H(8)	0,134(7)	0,620(6)	0,855(13)	0,076**
H(9)	0,111(7)	0,448(5)	0,760(2)	0,076**
H(10)	0,989(6)	0,323(8)	0,631(2)	0,076**

* Атоми у структури сполук посідають позицію 4e;

Для неводневих атомів $U_{\hat{a}\hat{e}\hat{a}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* (\hat{a}_i \hat{a}_j)$, для H – $U_{\text{ізв}}$;

** для атомів Гідрогену у структурі II використовували загальний (overall) тепловий параметр.

Таблиця 3

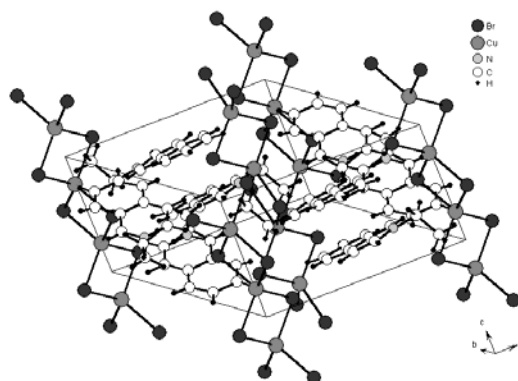
Основні довжини зв'язків (d) та валентні (ω) кути у структурі сполук
 $[\text{C}_9\text{H}_7\text{N}(\text{C}_3\text{H}_5)][\text{C}_9\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)]\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_4$ (I) та $[\text{C}_9\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)]\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}_2$ (II)

Зв'язок	d , Å	Кут	ω , °
I			
Cu–Br(1)	2,3778(7)	Br(1)–Cu–Br(2)	130,73(3)
Cu–Br(2)	2,3861(7)	Br(1)–Cu–Br(3)	99,85(3)
Cu–Br(3)	2,3907(7)	Br(1)–Cu–Br(4)	100,30(2)
Cu–Br(4)	2,3953(6)	Br(2)–Cu–Br(3)	101,41(3)
C(11)–C(12)	1,421(6)	Br(2)–Cu–Br(4)	99,03(2)
C(11)–C(10)	1,420(7)	Br(3)–Cu–Br(4)	129,98(3)
C(11)–C(6)	1,412(6)	C(10)–C(11)–C(12)	118,3(4)
C(12)–C(4)	1,388(6)	C(6)–C(11)–C(12)	117,4(4)
C(12)–C(7)	1,431(6)	C(11)–C(12)–C(7)	119,9(4)
C(5)–C(6)	1,340(7)	C(4)–C(12)–C(11)	118,9(4)
C(5)–N(1)	1,373(6)	C(6)–C(5)–N(1)	121,1(4)
C(10)–C(9)	1,370(7)	C(9)–C(10)–C(11)	120,2(5)
C(8)–C(9)	1,426(8)	C(7)–C(8)–C(9)	119,9(5)
C(8)–C(7)	1,347(8)	C(10)–C(9)–C(8)	121,3(5)
C(12E)–C(7E)	1,403(7)	C(5)–C(6)–C(11)	120,9(5)
C(12E)–C(11E)	1,413(7)	C(7E)–C(12E)–C(11E)	120,5(4)
C(12E)–C(4E)	1,407(7)	C(7E)–C(12E)–C(4E)	120,7(5)
C(6E)–C(11E)	1,402(8)	C(5E)–C(6E)–C(11E)	121,0(6)
C(6E)–C(5E)	1,356(9)	C(5)–N(1)–C(3)	119,7(4)
N(1)–C(4)	1,340(6)	C(4)–N(1)–C(5)	120,2(4)
N(1)–C(3)	1,490(6)	C(8E)–C(7E)–C(12E)	119,7(5)
C(7E)–C(8E)	1,380(7)	N(1)–C(4)–C(12)	121,4(4)
C(8E)–C(9E)	1,395(8)	C(8)–C(7)–C(12)	120,5(5)
C(11E)–C(10E)	1,436(7)	C(7E)–C(8E)–C(9E)	119,6(5)
C(9E)–C(10E)	1,337(8)	C(12E)–C(11E)–C(10E)	117,6(5)
N(2E)–C(4E)	1,317(7)	C(10E)–C(9E)–C(8E)	122,3(5)
N(2E)–C(5E)	1,376(8)	C(4E)–N(2E)–C(5E)	120,2(5)
N(2E)–C(2E)	1,531(8)	C(4E)–N(2E)–C(2E)	117,3(6)
C(3)–C(2)	1,505(8)	C(9E)–C(10E)–C(11E)	120,2(5)
C(2)–C(1)	1,262(1)	N(1)–C(3)–C(2)	110,6(4)
C(2E)–C(1E)	1,440(1)	C(1)–C(2)–C(3)	114,8(9)

Продовження табл. 3

Зв'язок	$d, \text{Å}$	Кут	$\omega, ^\circ$
II			
Cu–Br(1)	2,612(5)	Br(1)–Cu–Br(1) ⁱ	90,9(1)
Cu–Br(1) ⁱ	2,478(5)	Br(1)–Cu–Br(2) ⁱ	121,4(2)
Cu–Br(2)	2,537(4)	Br(1) ⁱ –Cu–Br(2) ⁱ	115,0(2)
Cu–Br(2) ⁱ	2,487(4)	Br(1)–Cu–Br(2)	111,4(2)
N–C(4)	1,31(2)	Br(2)–Cu–Br(2) ⁱ	96,9(2)
N–C(10)	1,41(2)	Br(1) ⁱ –Cu–Br(2)	123,4(2)
N–C(3)	1,50(2)	C(3)–N–C(4)	121,1(1)
C(2)–C(1)	1,31(4)	C(4)–N–C(10)	120,7(1)
C(2)–C(3)	1,51(3)	C(1)–C(2)–C(3)	111,8(1)
C(4)–N	1,31(2)	N–C(3)–C(2)	110,4(1)
C(4)–C(11)	1,39(2)	N–C(4)–C(11)	123,1(2)
C(5)–C(6)	1,34(2)	C(6)–C(5)–C(11)	122,6(2)
C(5)–C(11)	1,40(2)	C(6)–C(7)–C(8)	121,6(1)
C(6)–C(7)	1,44(2)	C(7)–C(8)–C(12)	121,8(1)
C(7)–C(8)	1,34(2)	N–C(10)–C(9)	118,0(1)
C(8)–C(12)	1,39(2)	C(4)–C(11)–C(5)	123,7(1)
C(9)–C(10)	1,33(2)	C(5)–C(11)–C(12)	118,9(1)
C(9)–C(12)	1,39(2)	C(8)–C(12)–C(9)	126,7(1)
C(11)–C(12)	1,45(2)	C(9)–C(12)–C(11)	116,1(1)

(i) 2-x, -y, 1-z

Рис. 4. Неорганічні поліаніони та упаковка катіонів N-етилізохінолінію у структурі сполуки $[\text{C}_9\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)]\text{CuBr}_2$.

Таблиця 4.

Геометрія водневих контактів в структурі сполук $[\text{C}_9\text{H}_7\text{N}(\text{C}_3\text{H}_5)]_2[\text{C}_9\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)]\text{CuBr}_4$ (I)
та $[\text{C}_9\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)]\text{CuBr}_2$ (II)

D–H...A	D–H, Å	H...A, Å	D...A, Å	D–H...A, °
I				
C(4)–H(4)...Br(4)	0,93	2,74	3,6287(2)	161
C(4E)–H(4E)...Br(4) ⁱ	0,93	2,83	3,6623(2)	150
C(5)–H(5)...Br(2) ⁱⁱ	0,93	2,84	3,6963(2)	153
C(5E)–H(5E)...Br(3) ⁱⁱⁱ	0,93	2,92	3,7076(2)	144
C(6)–H(6)...Br(3) ^{iv}	0,93	2,89	3,7548(2)	156
C(10E)–H(10E)...Br(1) ^v	0,93	2,89	3,7597(2)	156
II				
C(10)–H(10)...Br(1)	1,02	2,92	3,874(1)	156

(i) $x, 1+y, z$; (ii) $3/2-x, -1/2+y, 1/2-z$; (iii) $1/2-x, 1/2+y, 1/2-z$; (iv) $3/2-x, 1/2+y, 1/2-z$; (v) $-x, 1-y, -z$

1. *Cooke M. W., Chartrand D., Hanan G. S.* Self-assembly of discrete metallosupramolecular luminophores // *Coord. Chem. Reviews.* 2008. Vol. 252. N 89. P. 903–921.
2. *Uehling M. R., Rucker R. P., Lalic G.* Catalytic anti-Markovnikov hydrobromination of alkynes // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. Vol. 136. N 24. P. 8799–8803.
3. *Mizugaki T., Arundhati R., Mitsudome T., Jitsukawa K., Kaneda K.* Highly efficient and selective transformations of glycerol using reusable heterogeneous catalysts // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering.* 2014. Vol. 2. N 4. P. 574–578.
4. *Павлюк А. В., Мыхаличко Б. М., Миськів М. Г.* Структурная химия аллильных и ацетиленовых π -комплексов меди(I) // *Коорд. химия.* 2004. Vol. 30. N 3. P. 172–196.
5. *Павлюк А. В., Давыдов В. Н., Миськів М. Г.* Синтез и строение комплексов, образующихся в системе $\text{CuCl}_2 - \text{Cu} - \text{хлорид } N\text{-аллилхинолина}$ // *Коорд. химия.* 2001. Т. 27. № 12. С. 917–922.
6. *Филичук Я. Е., Павлюк А. В., Цюник Л. З., Миськів М. Г.* Строение комплексов, образующихся в системе $\text{CuX}_2 - \text{Cu} - \text{хлорид } N\text{-аллилизохинолина}$ // *Коорд. химия.* 2004. Т.30. №11. С. 867–863.
7. *Pavlyuk A. V., Kinzhibalo V. V., Lis T., Mys'kiv M. G.* Copper complexes with *N*-allylisoquinolinium halides: synthesis and crystal structures of $[\text{C}_9\text{H}_7\text{N}(\text{C}_3\text{H}_5)]_2\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}_{2,86}\text{Br}_{1,14}$, $[\text{C}_9\text{H}_7\text{N}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, and $[\text{C}_9\text{H}_7\text{N}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}_2]$ // *Russ. J. Coord. Chem.* 2007. Vol. 33. N 7. P. 501–508.
8. CrysAlis RED, Oxford Diffraction Ltd., Version 1,171,31,8 (release 12-01-2007 CrysAlis171,NET).
9. *Sheldrick G.* SHELXL97. Program for refinement of crystal structures. University of Göttingen Germany, 1997.
10. *Аксельруд Л. Г., Гринь Ю. Н., Завалий П. Ю., Печарский В. К., Фундаменский В. С.* Пакет программ для структурного анализа кристаллов CSD. Общее описание. Львов; 1990.

**SYNTHESIS AND CRYSTALL STRUCTURE OF Cu
N-ETHYL/ALLYLISOQUINOLINIUM COMPLEX****O. Pavlyuk, M. Mys'kiv**

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

By alternating current electrochemical technique from of *N*-ethyl- and *N*-allylisoquinolinium bromides mixture and copper(II) bromide new complexes $[\text{C}_9\text{H}_7\text{N}(\text{C}_3\text{H}_5)][\text{C}_9\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)]\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_4$ (I) and $[\text{C}_9\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)]\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}_2$ (II) were obtained and X-ray structure characterized: for I – sp. gr. $P2_1/n$, $a = 15,5355(8)$, $b = 8,5678(4)$, $c = 20,2691(10)$ Å, $\beta = 112,325(5)$, $V = 2495,7(2)$ Å³, $Z = 4$, $R(F^2) = 0,045$, $R_w(F^2) = 0,118$, $S = 1,00$; for II – sp. gr. $P2_1/a$, $a = 12,450(3)$, $b = 14,057(4)$, $c = 6,899(2)$ Å, $\beta = 102,00(2)$, $V = 1180,9(11)$ Å³, $Z = 4$, $R(F^2) = 0,0569$, $R_w(F^2) = 0,0583$, $S = 1,17$.

The crystal structure of $[\text{C}_9\text{H}_7\text{N}(\text{C}_3\text{H}_5)][\text{C}_9\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)]\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_4$ is built of *N*-allylisoquinolinium and *N*-ethylisoquinolinium cations mixture and distorted due to Jahn-Teller effect tetrahedra additionally connected through C–H...Br hydrogen bonds.

In $[\text{C}_9\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)]\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}_2$ crystal structure copper(I) atoms surrounded by four bromine in tetrahedral manner. Distorted $\{\text{CuBr}_4\}$ topological units connected due to bromine bridge function into infinite polyanion placed in *c* axis direction. *N*-ethylisoquinolinium cations anchored in inorganic framework cavities due to electrostatic forces only.

Key words: copper complexes, *N*-allylisoquinolinium, *N*-ethylisoquinolinium, crystal structure.

Стаття надійшла до редколегії 02.11.2015

Прийнята до друку 12.01.2016