

УДК 548.736:546.561

КУПРОКОМПЛЕКСИ АМІНОНІТРИЛІВ: СИНТЕЗ І КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУК Cu(I) З 3-(ДИАЛІЛАМІНО)ПРОПАННІТРИЛОМ ТА 1,4-БІС(2-ЦІАНОЕТИЛ)ПІПЕРАЗИНОМ СКЛАДУ [Cu((C₃H₅)₂NC₂H₄CN)BF₄] I [Cu(NCC₂H₄NHC₄H₈NHC₂H₄CN)_{0,5}Cl₂]

М. Лук'янов¹, Є. Горешнік², М. Миськів¹

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна,
e-mail: mishalukianov@gmail.com

²Інститут імені Йозефа Стефана,
вул. Ямова, 39, 1000 Любляна, Словенія

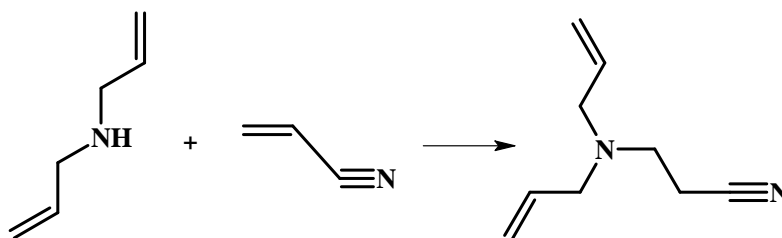
З етанольних розчинів 3-(диаліламіно)пропаннітрилу, 1,4-біс(2-ціаноетил)піперазину та, відповідно, Cu(BF₄)₂·6H₂O чи CuCl₂·2H₂O, методом змінно-струмного електрохімічного синтезу отримано комплекси складу [Cu((C₃H₅)₂NC₂H₄CN)BF₄] (1) і [Cu(NCC₂H₄NHC₄H₈NHC₂H₄CN)_{0,5}Cl₂] (2) і досліджено їхню кристалічну структуру методом монокристалу. Обидві сполуки кристалізуються в моноклінній сингонії: просторова група для **1** *Cm*, *a* = 10,083(6), *b* = 7,925(3), *c* = 8,455(5) Å, β = 117,26(4) °, *V* = 600,6(1) Å³, *Z* = 2, *D_c* = 1,584(3) г/см³, *R(F)* = 0,046 для 872 незалежних відбиттів з *F* ≥ 4σ(*F*); для **2** пр. гр. *P2₁/c*, *a* = 7,4871(8), *b* = 16,210(1), *c* = 7,456(8) Å, β = 111,68(4) °, *V* = 840,8(1) Å³, *Z* = 4, *D_c* = 1,829(1) г/см³, *R(F)* = 0,078 для 1632 незалежних рефлексів з *F* ≥ 4σ(*F*). Тригонально-пірамідальне оточення атома Cu(I) в структурі **1** сформоване двома зв'язками C=C, атомом N ціаногрупи сусідньої молекули ліганду та атомом F аніона BF₄⁻. Тетраедрична координація атома металу в структурі комплексу **2** утворена трьома атомами Cl і нітрильним атомом N катіона 1,4-біс(2-ціаноетил)піперазинію.

Ключові слова: π,π,σ- і σ-комплекси Cu(I), амінонітрили, кристалічна структура.

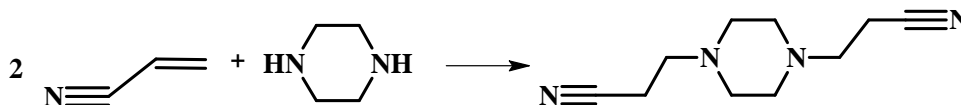
Амінонітрили – сполуки, які під час гідролізу нітрильної групи чи каталітичного гідрування перетворюються на амінокарбонові кислоти [1], часто є ключовими інтермедіатами багатьох реакцій [2], прекурсорами протеїнів. Водночас, маючи в складі донорні й акцепторні групи, вони можуть, у комплексах з купрумом (I), виступати як стереоселективні каталізатори реакцій органічного синтезу, виявляти інші цінні властивості [3, 4]. Уведення в їхній склад алільних груп збільшує координаційні можливості цих сполук як лігандів.

Недавно ми синтезували перші π-комплекси Cu(I) з N-алільними похідними деяких амінонітрилів [5]. Продовжуючи вивчення цього класу сполук, ми отримали π,π,σ-комплекс CuBF₄ з 3-(диаліламіно)пропаннітрилом [Cu((C₃H₅)₂NC₂H₄CN)BF₄] (1) та σ-комплекс CuCl з хлоридом 1,4-біс(2-ціаноетил)піперазинію [Cu(NCC₂H₄NHC₄H₈NHC₂H₄CN)_{0,5}Cl₂] (2) і визначили їхню кристалічну структуру методом монокристала.

3-(Диаліламіно)пропаннітрил (L_1) отримано нагріванням 7 мл (0,11 моль) акрилонітрилу та 16 мл (0,13 моль) диаліламіну зі зворотним холодильником на водяній бані при 50–60 °С (8 год). Після цього реакційну суміш витримували за кімнатної температури ще дві доби [6]. Непрореаговані диаліламін та акрилонітрил відігнали у вакуумі водно-струменевої помпи, а червоно-оранжеву рідину перегнали при 130 °С / 20 мм рт. ст. Вихід L_1 – 75 % (13 мл).



1,4-бис(2-ціаноетил)піперазин (L_2) отримували змішуванням 13 мл акрилонітрилу з 8,6 г піперазину. Впродовж години суміш нагрівали при $T = 40$ °С, після чого розчин нагрівали на гліцериновій бані ($T = 80$ °С) впродовж 3 год. Через два дні за кімнатної температури викристалізувався білий кристалічний осад продукту реакції. Маса L_2 становила 17,3 г (вихід – 91 %).



Сполуку **1** у вигляді безбарвних кристалів одержано методом змінно-струмного електрохімічного синтезу на мідних дрітчастих електродах ($U = 0,5$ В, $I_{\text{поч}} = 0,5$ mA) [7] протягом десяти діб із синьо-зеленої етанольної суспензії, що містила L_1 та $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Безбарвні кристали комплексу **2** синтезували тим же методом ($U = 0,43$ В, $I_{\text{поч}} = 0,4$ mA), змішавши етанольні розчини $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та L_2 (розчин якого був попередньо відтитрований HCOOH до pH = 5). Через 7 год якісні монокристали утворились на мідних електродах.

За допомогою фотометоду проведено рентгенографічне вивчення структури сполук **1** і **2**. Дифракційні масиви для комплексів отримані на монокристальних дифрактометрах CAD-4 (**1**) і Rigaku AFC7 (**2**) (CCD-детектор): MoK_α -випромінювання, графітовий монохроматор, ω -сканування, низькотемпературна приставка – у випадку Rigaku AFC7. Інтенсивності відбиттів виправлені на фактори Лоренца і поляризації. Опрацювання масиву даних рентгенівського експерименту для **2** виконано програмами CrysAlisRED [8] і Rigaku Crystal Clear [9]. Розташування важких атомів у структурі сполук **1**, **2** визначено прямими методами, легкі атоми знайдені з різницевого синтезу Фур'є. Поправку на поглинання введено аналітичним методом [10]. Структури розшифровували за допомогою пакетів програм CSD [11] для сполуку **1** і SHELX для **2** [12]. Атоми гідрогену в структурах обох сполук знайдено з різницевого синтезу Фур'є і уточнено в моделі “наїзника” поряд із негідрогеновими атомами.

Кристалграфічні дані комплексів **1**, **2** та умови дифракційного експерименту представлені в табл. 1, координати та ізотропні параметри зміщення атомів – у табл. 2, 4, основні довжини зв'язків та валентні і торзійні кути – у табл. 3, 5.

У структурі комплексу **1** один кристалграфічно незалежний атом Cu(I) формує навколо себе тригонально-пірамідальне оточення з двох (C=C)-груп, атома N нітрильної групи сусідньої молекули ліганду та атома F (аніона BF_4^-) (рис. 1). У π, π, σ -комплексі **1** L_1 майже повністю використовує свої хелатно-місткові можливості (участі у координації атома металу не бере лише амінний атом N, мабуть, через стеричні утруднення, на протипагу комплексу $[(\text{C}_3\text{H}_5\text{NHC}_2\text{H}_4\text{CN})\text{CuCl}]$ [13]).

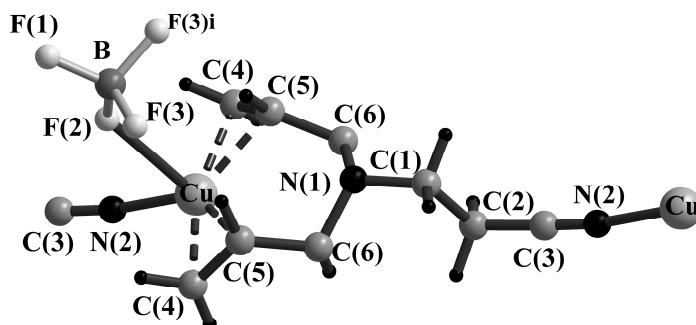


Рис. 1. Координаційний вузол у структурі сполуку **1**

Цікавим є також той факт, що атом металу знаходиться на однаковій відстані від середини обох зв'язків C=C (m): Cu– m_1 і Cu– m_2 рівні 1,988(1) Å, а довжина Cu–N становить 1,963(1) Å, утворюючи майже рівносторонній трикутник, що є основою піраміди, в апікальному положенні якої знаходиться атом F аніона BF_4^- (Cu–F 2,833(1) Å). Вихід атома Cu(I) з площини екваторіальних лігандів становить 0,05(1) Å.

Про ефективність π -зв'язування у структурі **1** свідчать такі параметри, як видовження C=C-зв'язків алільних груп до 1,373(2) Å і значення кута (C–Cu–C) 38,1(3) °. У структурі також наявні водневі зв'язки середньої сили [14, 15] (C)H...F, що об'єднують окремі складові комплексу у тривимірний каркас (рис. 2, табл. 6). Хоча ліганд L_1 у сполуці **1** перебуває в непротонованій формі, його координаційна поведінка аналогічна до поведінки в структурі комплексу $[\text{Cu}(\text{H}^+L_1)\text{BF}_4]\text{BF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [5], де ліганд L_1 перебуває, однак, у статусі катіона.

У структурі комплексу **2** атом Cu(I) координує три атоми хлору й атом N нітрильної групи центросиметричного катіона $(\text{H}^+)_2L_2$, що сполучає окремі нескінченні аніонні ланцюги $(\text{CuCl}_2^-)_n$ з утворенням полімерних зигзагоподібних стрічок складу $\{(\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_4)_{0.5}\cdot\text{CuCl}_2\}_n$, з кутом, близьким до 45° між двома ланками, що повторюються. Водневі контакти C(H)...Cl і N(H)...Cl стабілізують структуру комплексу **2** (див. табл. 6).

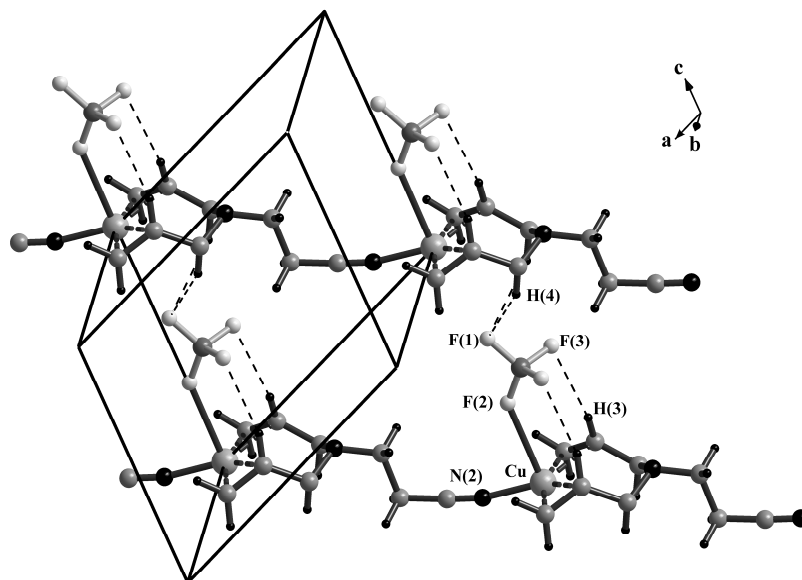


Рис. 2. Взаємне розташування ланцюгових катіонів $[\text{Cu}((\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{CN})]^+$ та аніонів BF_4^- у кристалічній ґратці **1**

Таблиця 1

Деталі рентгеноструктурного аналізу та кристалографічні дані сполук **1, 2**

Параметр	Значення	Значення
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>
Брутто-формула	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2\text{CuBF}_4$	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{Cu}_2\text{Cl}_4$
М	300,57	463,18
Розмір кристала	$0,12 \times 0,05 \times 0,08$	$0,11 \times 0,09 \times 0,08$
<i>T</i> , К	298,15	200
Колір, форма	Безбарвні призми	Безбарвні блоки
Дифрактометр	CAD-4	Rigaku AFC7
Пр. гр.	<i>Cm</i>	$P2_1/c$
Параметри елементарної комірки:		
<i>a</i> , Å	10,083(6)	7,4871(8)
<i>b</i> , Å	7,925(3)	16,210(1)
<i>c</i> , Å	8,455(5)	7,456(8)
β , °	117,26(4)	111,68(4)
<i>V</i> , Å ³	600,6(1)	840,8(1)
<i>Z</i>	2	4
<i>D_c</i>	1,584(3)	1,829(1)
<i>D_m</i>	1,61	1,84
μ , мм ⁻¹	1,92	3,16
<i>F</i> (000)	276	464

Закінчення табл. 1

1	2	3
<i>hkl</i>	$-10 < h < 9$ $-8 < k < 8$ $0 < l < 9$	$-9 < h < 9$ $-21 < k < 21$ $-8 < l < 10$
Усього відбить	919	6826
Відбить з $F \geq 4\sigma(F_0)^*$	872	1632
Кількість уточнюваних параметрів	115	91
$2\theta_{\text{макс}}, ^\circ$	46	58,4
Вагова схема	Одинична	$[\sigma^2(F_0^2) + (0,0538P)^2 + 4,7719P]^{-1**}$
$R(F)$	0,046	0,078
$R_w(F)$	0,046	0,169
Goof	1,47	1,14

* Уведена поправка на фактори Лоренца і поляризації.

** $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$.

Таблиця 2

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі 1

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{екв}}/U_{\text{ізо}}, \text{ \AA}^*$
Cu	2a	0,0000	0	0,0000	0,0419(5)
F(1)	2a	0,9644(1)	0	0,5779(1)	0,084(5)
F(2)	2a	0,9957(1)	0	0,333(2)	0,179(11)
F(3)	4b	0,8096(1)	0,135(1)	0,3366(1)	0,141(6)
N(1)	2a	0,6251(2)	0	0,715(2)	0,040(6)
N(2)	2a	0,2184(1)	0	0,1366(2)	0,048(5)
C(1)	2a	0,480(2)	0	0,561(2)	0,043(7)
C(2)	2a	0,486(2)	0	0,381(2)	0,055(7)
C(3)	2a	0,336(2)	0	0,239(2)	0,037(6)
C(4)	4b	-0,0374(7)	0,2571(1)	-0,0348(1)	0,055(5)
C(5)	4b	-0,1736(9)	0,1841(1)	-0,0804(1)	0,041(3)
C(6)	4b	0,7109(9)	0,1516(1)	0,7315(1)	0,040(4)
B	2a	0,900(2)	0	0,397(2)	0,051(7)
H(1)	4b	-0,0100	0,2921	-0,1297	0,056*
H(2)	4b	0,0345	0,2751	0,0933	0,055*
H(3)	4b	-0,1974	0,1506	0,0176	0,041*
H(4)	4b	0,7620	0,1398	0,6548	0,040*
H(5)	4b	0,5397	-0,1031	0,3725	0,055*
H(6)	4b	0,4244	0,1024	0,5659	0,043*

* параметри атомного зміщення для негідрогенових атомів

$$U_{\text{екв}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* (\vec{a}_i \vec{a}_j), \text{ для атомів H} - U_{\text{ізо}}.$$

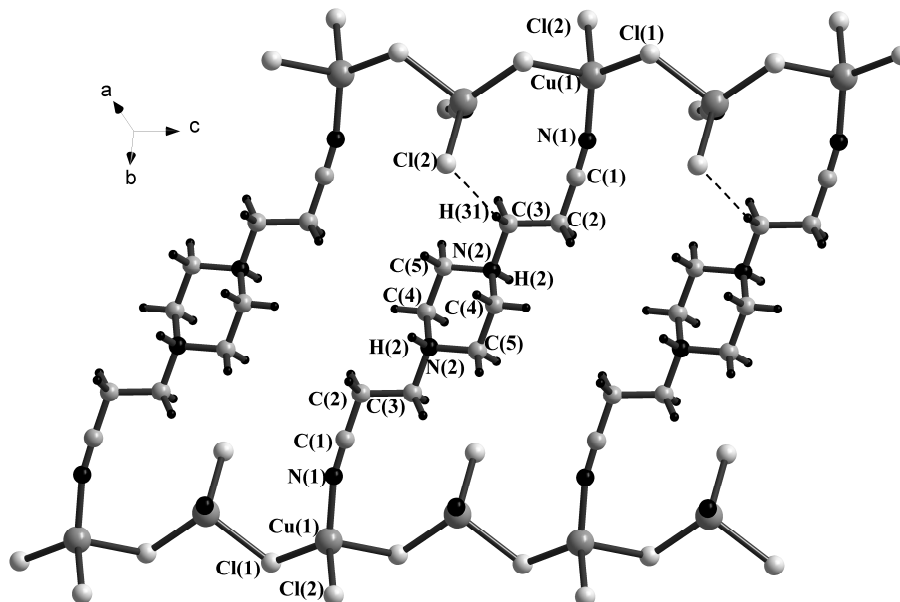


Рис. 3. Фрагмент структури комплексу 2

Таблиця 3

Оснoвні довжини зв'язків (d) та валентні (ω) кути у структурі 1

Зв'язок	d , Å	Кут	ω , °
Cu–N(2)	1,963(3)	C4–N1–C1	113,4 (11)
Cu–F(2) ⁱ	2,833(1)	C1–N1–C1	111,9 (10)
C(4)–C(5)	1,373(2)	C(4)–Cu–C(5)	38,1(3)
C(5)–C(6)	1,528(5)	C(4)–C(5)–C(6)	124,1(2)
C(6)–N(1)	1,449(2)	C(3)–N(2)–Cu	167,3(2)
N(1)–C(1)	1,450(1)		
C(1)–C(2)	1,551(3)		
C(2)–C(3)	1,437(3)		
C(3)–N(2)	1,102(3)		
F(1)–B	1,36 (2)		
F(2)–B	1,30 (3)		
F(3)–B	1,35(2)		
N(1)–C(4)	1,45 (2)		
Cu– <i>m</i> [*]	1,988(1)		
C–H	1,00		

Коди симетрії: (i) -1+x, y, z.

^{*}*m* – середина зв'язку C(4)=C(5).

Таблиця 4

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі 2

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{екв}}/U_{\text{ізо}}, \text{Å}^*$
Cu	4e	0,2392(1)	0,7164(5)	0,3044(1)	0,042(3)
Cl(1)	4e	0,4363(2)	0,7393(9)	0,6254(2)	0,035(4)
Cl(2)	4e	0,2174(2)	0,5744(9)	0,2501(3)	0,042(4)
N(1)	4e	0,0111(8)	0,7870(3)	0,1948(9)	0,041(1)
N(2)	4e	-0,4099(7)	0,9408(3)	-0,3462(7)	0,028(1)
C(1)	4e	-0,1050(9)	0,8324(4)	0,1061(1)	0,037(1)
C(2)	4e	-0,2497(9)	0,8878(4)	-0,0127(9)	0,035(1)
C(3)	4e	-0,2404(8)	0,8938(4)	-0,2116(9)	0,032(1)
C(4)	4e	-0,3931(9)	1,0320(4)	-0,3109(9)	0,034(1)
C(5)	4e	-0,4330(9)	0,9237(4)	-0,5507(9)	0,031(1)
H(2)	4e	-0,5172	0,9227	-0,3284	0,033*
H(21)	4e	-0,2304	0,942	0,0465	0,042*
H(22)	4e	-0,3756	0,8682	-0,0234	0,042*
H(31)	4e	-0,1226	0,9214	-0,2029	0,039*
H(32)	4e	-0,2391	0,8388	-0,2623	0,039*
H(41)	4e	-0,2782	1,0523	-0,3272	0,04*
H(42)	4e	-0,3815	1,0432	-0,1793	0,04*
H(51)	4e	-0,4472	0,8648	-0,5748	0,037*
H(52)	4e	-0,3189	0,9418	-0,572	0,037*

* параметри атомного зміщення для негідрогенових атомів

$$U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* (\bar{a}_i \bar{a}_j), \text{ для атомів H} - U_{\text{ізо}}$$

Таблиця 5

Основні довжини зв'язків (d), валентні (ω) та торзійні (τ) кути у структурі 2

Зв'язок	$d, \text{Å}$	Кут	ω, τ°
1	2	3	4
Cu–N(1)	1,965(6)	N(1)–Cu–Cl(2)	120,5(2)
Cu–Cl(1)	2,333(2)	N(1)–Cu–Cl(1)	117,2(2)
Cu–Cl(2)	2,332(2)	N(1)–Cu–Cl(1) ⁱⁱ	102,2(2)
Cu–Cl(1) ⁱⁱ	2,433(2)	Cl(1)–Cu–Cl(1) ⁱⁱ	103,5(7)
N(1)–C(1)	1,144(8)	Cu–Cl(1)–Cu ⁱⁱⁱ	109,1(7)
N(2)–C(3)	1,502(7)	C(1)–N(1)–Cu	166,5(6)
N(2)–C(4)	1,498(7)	C(1)–C(2)–C(3)	110,3(5)
N(2)–C(5)	1,496(8)	C(4)–N(2)–C(3)	112,8(5)
N(2)–H(2)	0,91	C(5)–N(2)–C(3)	109,8(5)
C(1)–C(2)	1,434(9)	C(5)–N(2)–C(4)	109,4(5)

Закінчення табл. 5

1	2	3	4
C(2)–C(3)	1,513(9)	N(1)–C(1)–C(2)	177,5(7)
C(4)–C(5) ^{iv}	1,511(9)	N(2)–C(3)–C(2)	110,7(5)
C–H	0,97	N(2)–C(5)–C(4) ^{iv}	110,7(5)
		N(2)–C(3)–C(2)–C(1)	171,1(2)
		C(3)–C(2)–C(1)–N(1)	17,6(2)

Коди симетрії: (ii) $x, -y+3/2, z-1/2$; (iii) $x, -y+3/2, z+1/2$; (iv) $-x-1, -y+2, -z-1$.

Таблиця 6

Геометрія основних водневих зв'язків у структурах 1 і 2

Зв'язок D–H...A	Довжини зв'язків, Å			D–H...A кут, °	Координати атома A
	D–H	H...A	D...A		
1					
C(5)–H(3)...F(3)	1,00	2,67	3,627(2)	161	x, y, z
C(6)–H(6)...F(1)	1,00	2,65	3,567(6)	111	x, y, z
2					
C(2)–H(21)...Cl(2)	0,97	2,61	3,563(7)	167	$-x, 0,5+y, 0,5-z$
C(2)–H(22)...Cl(1)	0,97	2,72	3,553(8)	144	$-1+x, 1,5-y, -0,5+z$
C(3)–H(31)...Cl(2)	0,97	2,70	3,580(7)	151	$x, 1,5-y, -0,5+z$
C(5)–H(51)...Cl(1)	0,97	2,68	3,470(7)	140	$-1+x, 1,5-y, -1,5+z$
N(2)–H(2)...Cl(2)	0,91	2,27	3,137(6)	159	$-1+x, 1,5-y, -0,5+z$

Незважаючи на катіонну форму L_2 , атоми N його ціаногруп координуються до атомів Cu(I), на відміну від π -комплексу $[\text{Cu}((\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{NHC}_2\text{H}_4\text{CN})\text{Cl}_2]$, де лише одна група C=C органічного катіона зв'язана з атомом металу [13], тобто протонований амінний атом N суттєво впливає на донорну здатність ціаногрупи 3-(диаліламіно)-пропаннітрильного катіона, роблячи його інактивним щодо взаємодії з Cu(I).

1. Химическая энциклопедия: В 5 т.: т. 1: А–Дарзана / Ред. кол.: Кнунянц И. Л. (гл. ред.) и др. М.: Сов. энцикл., 1988.
2. Григоренко О. О. Конформаційно обмежені та жорсткі аналоги проліну: Автореф. дис. ... канд. хім. наук: 02.00.03. К., 2007.
3. Hegedus L.S. Transition metals in organic synthesis: highlights for the year 1998 (25th Anniversary) // Coordination Chemistry Reviews. 2000. Vol. 204. N 6. P. 199–307.
4. Modern Organocopper Chemistry / ed. Krause N. GmbH: Wiley-VCH Verlag., 2002.
5. Лук'янов М., Павлюк О., Горешнік Є., Миськів М. Перші π -комплекси іонних солей CuX і AgX ($X = \text{BF}_4^-, \text{ClO}_4^-$) з N-аліламініонітрилами: синтез і структура // Львівські хімічні читання. Львів, 2011. С. Н40.
6. Губен И. Методы органической химии. Т. 4. М.: ГХИ, 1949. С. 1040.

7. Патент. № 25459 А Україна, МКІ С30В 7/12, С30В 7/14. Спосіб одержання монокристалів π -комплексів галогенідів міді (I) // Б.М. Михалічко, М.Г. Миськів (Україна). № 95073217; Заявл. 10.07.95; Опубл. 30.10.98. Бюл. №6
8. CrysAlis RED. Oxford Diffraction Ltd. Version 1.171.31.8 (release 12-01-2007. CrysAlis 171.NET)
9. Rigaku Corporation (1999) Crystal clear. The Woodlands, Texas, USA.
10. Clark R.C., Reid J.S. The analytical calculation of absorption in multifaceted crystals // Acta Crystallogr. A. 1995. Vol. 51. N 6. P. 887.
11. Аксельруд Л.Г., Гринь Ю.Н., Завалий П.Ю. и др. Пакет программ для структурного анализа кристаллов CSD. Общее описание. Львов; 1990.
12. Sheldrick G.M. SHELXS-97 and SHELXL-97. Program for the Solution and Refinement of Crystal Structures. Göttingen (Germany); Univ. of Göttingen, 1997.
13. Лук'янов М. Ю., Павлюк О. В., Миськів М. Г. Особливості утворення і будова комплексів *N*-алільних похідних амінопропанітрилу з галогенідами Cu(I) // XVIII Українська конференція з неорганічної хімії. Харків. 2011. С. 96.
14. Desiraju G. R. The C–H...O hydrogen bond in crystals: what is it? // Acc. Chem. Res. 1991. Vol. 24. P. 290–296.
15. Desiraju G. R. Hydrogen bonds and other intermolecular interactions in organometallic crystals // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2000. N 21. P. 3745–3751.

**COPPER(I) COMPLEXES OF AMINONITRILES: SYNTHESIS AND CRYSTAL
STRUCTURE OF Cu(I) COMPOUNDS WITH
3-(DIALLYLAMINO)PROPANENITRILE AND
1,4-bis(2-CYANOETHYL)PIPERAZINE OF [Cu((C₃H₅)₂NC₂H₄CN)BF₄]
AND [Cu(NCC₂H₄NHC₄H₈NHC₂H₄CN)_{0.5}Cl₂] COMPOSITION**

M. Lukyanov¹, E. Goreshnik², M. Mys'kiv¹

¹*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine,
e-mail: mishalukianov@gmail.com*

²*Jožef Stefan Institute,
Jamova Str., 39, 1000 Ljubljana, Slovenia*

Starting from ethanolic solutions of 3-(diallylamino)propanenitrile, 1,4-bis(2-cyanoethyl)-piperazine and Cu(BF₄)₂·6H₂O or CuCl₂·2H₂O respectively, two [Cu((C₃H₅)₂NC₂H₄CN)BF₄] (**1**) and [Cu(NCC₂H₄NHC₄H₈NHC₂H₄CN)_{0.5}Cl₂] (**2**) complexes have been obtained by means of alternating current electrochemical technique and X-ray structurally characterized by single crystal method. Both the compounds crystallize in the monoclinic system: space group for **1** – *Cm*, *a* = 10.083(6), *b* = 7.925(3), *c* = 8.455(5) Å, β = 117.26(4)°, *V* = 600.6(1) Å³, *Z* = 2, *D_c* = 1.584(3) g/sm³, *R*(*F*) = 0.046 for 872 independent reflections with *F* ≥ 4σ(*F*); space group for **2** *P2₁/c*, *a* = 7.4871(8), *b* = 16.210(1), *c* = 7.456(8) Å, β = 111.68(4)°, *V* = 840.8(1) Å³, *Z* = 4, *D_c* = 1.829(1) g/sm³, *R*(*F*) = 0.078 for 1632 independent reflections with *F* ≥ 4σ(*F*). Trigonal-pyramidal coordination of Cu(I) in structure **1** is formed by two C=C-bonds, atom N of cyano group from a neighbouring molecule of ligand and F atom from BF₄[−] anion. Tetrahedral encirclement of the metal atom in **2** is arranged by 3 chlorine atoms and a nitrile N-atom of 1,4-bis(2-cyanoethyl)piperazinium cation.

Key words: Cu(I) π , π , σ - and σ -complexes, aminonitriles, crystal structure.

**КУПРОКОМПЛЕКСЫ АМИНОНИТРИЛОВ: СИНТЕЗ И
КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СОЕДИНЕНИЙ Cu(I) С
3-(ДИАЛЛИЛАМИНО)ПРОПАННИТРИЛОМ И 1,4-бис(2-
ЦИАНОЭТИЛ)ПИПЕРАЗИНОМ СОСТАВА [Cu((C₃H₅)₂NC₂H₄CN)BF₄] И
[Cu(NCC₂H₄NHC₄H₈NHC₂H₄CN)_{0,5}Cl₂]**

М. Лук'янов¹, Е. Горешник², М. Миськів¹

¹Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина,
e-mail: mishalukianov@gmail.com

Институт им. Йозефа Стефана,
ул. Ямова, 39, 1000 Любляна, Словения

Исходя из этанольных растворов 3-(диаллиламино)пропаннитрила, 1,4-бис(2-цианоэтил)пиперазина и, соответственно, Cu(BF₄)₂·6H₂O или CuCl₂·2H₂O, методом переменного электрохимического синтеза получено комплексы состава [Cu((C₃H₅)₂NC₂H₄CN)BF₄] (**1**) и [Cu(NCC₂H₄NHC₄H₈NHC₂H₄CN)_{0,5}Cl₂] (**2**) и исследовано их кристаллическую структуру методом монокристалла. Оба соединения кристаллизуются в моноклинной сингонии: простр. группа для **1** *Ct*, $a = 10,083(6)$, $b = 7,925(3)$, $c = 8,455(5)$ Å, $\beta = 117,26(4)^\circ$, $V = 600,6(1)$ Å³, $Z = 2$, $D_c = 1,584(3)$ г/см³, $R(F) = 0,046$ для 872 независимых отражений с $F \geq 4\sigma(F)$; для **2** пр. гр. *P2₁/c*, $a = 7,4871(8)$, $b = 16,210(1)$, $c = 7,456(8)$ Å, $\beta = 111,68(4)^\circ$, $V = 840,8(1)$ Å³, $Z = 4$, $D_c = 1,829(1)$ г/см³, $R(F) = 0,078$ для 1632 независимых рефлексов с $F \geq 4\sigma(F)$. Тригонально-пирамидальное окружение атома Cu(I) в структуре **1** сформировано двумя связями C=C, атомом N цианогруппы соседней молекулы лиганда и атомом F аниона BF₄⁻. Тетраэдрическая координация атома металла в структуре комплекса **2** образована тремя атомами Cl и нитрильным атомом N катиона 1,4-бис(2-цианоэтил)пиперазиния.

Ключевые слова: π,π,σ- и σ-комплексы Cu(I), аминонитрилы, кристаллическая структура.

Стаття надійшла до редколегії 19.10.2011

Прийнята до друку 21.12.2011