

УДК 548.315: 546.561: 547.867.4

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА КУПРУМУ(І) БРОМІДНОГО КОМПЛЕКСУ З КАТІОНОМ N-БУТИЛМОРФОЛІНІУ

А. Луба-Онуфрійчук*, О. Павлюк

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: alona.luba@lnu.edu.ua

Методом зміннострумного електрохімічного синтезу з етанольних розчинів CuBr_2 та N-алілбутилморфоліній хлориду, отримано у вигляді монокристалів та рентгеноструктурно досліджено комплекс складу $[\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{Cu}_5\text{Br}_7]$ (**I**): просторова група $Pbca$, $Z = 8$, $a = 12,6839(1)$, $b = 21,3789(1)$, $c = 22,1013(1)$ Å, $V = 5993,16(6)$ Å³, $\rho_{\text{обч.}} = 2,584$ г/см³, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 15,00$ мм⁻¹, $\theta_{\text{макс.}} = 76,5^\circ$, 120566 виміряних рефлексів, 6267 використано, $R(F^2) = 0,031$, $S = 1,04$.

У кристалічній структурі сполуки атоми купруму(І) перебувають у деформованому тетраедричному чи тригонально-пірамідальному координаційному оточенні з бромід-іонів, атом оксигену катіону N-бутилморфолінію не бере участі у координації з атомами металу. Доволі великий розмір атомів броду сприяє утворенню унікального поліаніонного фрагмента складу $\{\text{Cu}_5\text{Br}_7\}^{2n-}$. Важливу роль у побудові кристалічної ґратки сполуки відіграють водневі контакти типу $\text{C}(\text{N})\cdots\text{H}\cdots\text{Br}$, та $\text{C}\cdots\text{H}\cdots\text{Br}$.

Ключові слова: координаційні сполуки, кристалічна структура, N-похідні морфоліну, купруму(І), σ -комплекси.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6601.059>

1. Вступ

Координаційні сполуки купруму привертають увагу наукової спільноти завдяки доволі широкому спектру важливих функціональних властивостей: каталітичній [1, 2] та люмінесцентній активності [3], високій провідності у твердому стані [4] тощо. Також, керуючись визначенням особливостей побудови кристалічної ґратки таких сполук, проводяться теоретичні дослідження щодо удосконалення теорії хімічного зв'язку та в галузі супрамолекулярної хімії [5]. Безсумнівною є важливість сполук купруму як об'єкта біомедичних досліджень [6, 7].

Морфолінове ядро відіграє важливу роль у розробці ліків, вирішуючи проблеми резистентності до багатьох лікарських засобів [8], покращуючи розчинність у крові та проникність у тканини мозку [9], а в купрокомплексах – приводить до антибактеріальної та протипухлинної активності [10].

У такому контексті цікаво було б продовжити вивчення комплексоутворення $\text{Cu}(\text{I})$ з N-похідними морфоліну.

2. Матеріали та методика експерименту

Вихідний N-алілбутилморфоліній хлорид синтезували за методикою, відомою з літератури [11]. До 13,1 г (0,15 моль) морфоліну додали 13,9 г (0,15 моль) свіжоперегнаного

бутилхлориду, нагрівали за 55 °С зі зворотним холодильником за постійного перемішування впродовж 35 год. До реакційної суміші додали надлишок насиченого етанольного розчину калій гідроксиду, осад відфільтрували. Розчинник відігнали за нагрівання на гліцериновій бані, утворилось 7,9 г (вихід 67 %) N-бутилморфоліну – жовтуватої рідини з незначним запахом. Надалі до круглодонної колби помістили ацетонітрильний розчин N-бутилморфоліну та додали еквівалентну кількість алілу хлористого. Реакційну суміш перемішували та нагрівали зі зворотним холодильником упродовж 40 год. Розчинник відігнали, утворилися прозорі дрібні голки N-алілбутилморфоліній хлориду.

Жовтуваті призматичні кристали сполуки $[\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{Cu}_5\text{Br}_7]$ (**I**) утворилися в умовах змінно-струмного електрохімічного синтезу впродовж однієї доби зі спиртового розчину CuBr_2 та N N-алілбутилморфоліній хлориду.

Масив інтегральних інтенсивностей відбить для сполуки **I** отримано на монокристальному дифрактометрі *Agilent Gemini A*, (детектор *Atlas CCD*). Дифракційні дані опрацьовано з використанням пакета *CrysAlisPro* [15] (табл. 1). Модель кристалічної структури розв'язано прямими методами й уточнено в анізотропному наближенні повноматричним методом з використанням пакетів програм *SHELXT*, *SHELXL-2014* та *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 рентгенівського експерименту
для сполуки $[\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{Cu}_5\text{Br}_7]$ (**I**)

Table 1

Selected crystal data and structure refinement parameters
of compound $[\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{Cu}_5\text{Br}_7]$ (**I**)

Параметр	I*
Брутто формула	$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cu}_5\text{Br}_7$
М, ат. од.	1165,54
Т, К	150
Колір, форма	безбарвні призми
Дифрактометр	New Gemini, Dual, Atlas
Просторова група	<i>Pbca</i>
<i>a</i> , Å	12,6839(1)
<i>b</i> , Å	21,3789(7)
<i>c</i> , Å	22,1013(1)
α , °	90
β , °	90
γ , °	90
<i>V</i> , Å ³	5993,16(2)
<i>Z</i>	8
$\rho_{\text{обч.}}$, г/см ³	2,584
<i>F</i> (000)	1128
μ , мм ⁻¹	15,00
μ , мм ⁻¹	15,00
hkl	–14 < h < 15 –26 < k < 26 –27 < l < 27

Закінчення табл. 1

Параметр	I*
Кількість відбитих: виміряних використано під час уточнення	120566 6267
$\theta_{\text{макс.}}$, град.	76,5
Кількість уточнених параметрів	301
Вагова схема** $[\sigma^2(F_{\text{вим.}}^2) + (AP)^2 + BP]^{-1}$	0,0546 7,2769
$R(F^2)$	0,031
$Rw(F^2)$	0,083
Goof	1,04

* основні умови рентгенівського експерименту та результати розшифровки структури у вигляді сіф файлу можна отримати у авторів згідно із запитом.

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

Таблиця 2

Координати атомів та їх параметри теплових зміщень
у структурі $[(C_4H_9NOC_4H_9)_2Cu_5Br_7]$ (I)

Table 2

Fractional atomic coordinates and thermal displacement parameters
in the structure of $[(C_4H_9NOC_4H_9)_2Cu_5Br_7]$ (I)

АТОМ	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{екв.}}/U_{\text{ізо.}}, \text{\AA}^2*$
Cu(1)	0,66037(5)	0,63012(3)	0,24666(2)	0,0309(1)
Cu(2)	0,53126(5)	0,67195(3)	0,35381(3)	0,0329(1)
Cu(3)	0,33117(5)	0,64029(3)	0,33580(3)	0,0320(1)
Cu(4)	0,20546(5)	0,73607(3)	0,18786(3)	0,0317(1)
Cu(5A)**	0,4053(4)	0,74081(6)	0,2574(1)	0,0343(5)
Cu(5B)**	0,4356(12)	0,7432(4)	0,2479(5)	0,0343(5)
Br(1)	0,71855(3)	0,54755(2)	0,17775(2)	0,02379(9)
Br(2)	0,70774(3)	0,62623(2)	0,35381(2)	0,02402(9)
Br(3)	0,46045(3)	0,62736(2)	0,24744(2)	0,02098(9)
Br(4)	0,40877(3)	0,65208(2)	0,43547(2)	0,02677(9)
Br(5)	0,52981(3)	0,78650(2)	0,33053(2)	0,02483(9)
Br(6)	0,21485(3)	0,73232(2)	0,30643(2)	0,02238(9)
Br(7)	0,36657(3)	0,78892(2)	0,16068(2)	0,02825(9)
O(11)	0,5204(3)	0,90275(14)	0,53740(13)	0,0372(6)
N(14)	0,6601(3)	0,79785(14)	0,52392(13)	0,0255(6)
H(14)	0,7119	0,8082	0,5565	0,031*
C(13)	0,5536(3)	0,79200(19)	0,55316(17)	0,0303(8)
H(13A)	0,5559	0,7594	0,5849	0,036*
H(13B)	0,5008	0,7793	0,5225	0,036*
C(12)	0,5220(3)	0,85387(19)	0,58083(17)	0,0322(8)
H(12A)	0,4511	0,8498	0,5992	0,039*
H(12A)	0,4511	0,8498	0,5992	0,039*
H(12B)	0,5723	0,8648	0,6134	0,039*
C(16)	0,6228(4)	0,91057(19)	0,51200(17)	0,0358(9)
H(16A)	0,6734	0,9211	0,5445	0,043*
H(16B)	0,6216	0,9458	0,4829	0,043*
C(15)	0,6590(3)	0,85183(18)	0,47989(16)	0,0307(8)

Закінчення табл. 2

Атом	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{екв}}/U_{\text{ізо}}, \text{\AA}^2*$
H(15A)	0,6107	0,8423	0,4459	0,037*
H(15B)	0,7306	0,8583	0,4632	0,037*
C(17)	0,6959(4)	0,7381(2)	0,49464(19)	0,0390(9)
H(17A)	0,7589	0,7465	0,4695	0,047*
H(17B)	0,6395	0,7223	0,4678	0,047*
C(18)	0,7226(6)	0,6882(3)	0,5414(2)	0,0628(17)
H(18A)	0,7649	0,7078	0,5740	0,075*
H(18B)	0,6562	0,6732	0,5598	0,075*
C(19)	0,7813(5)	0,6338(3)	0,5177(2)	0,054(1)
H(19A)	0,8426	0,6494	0,4943	0,065*
H(19B)	0,7350	0,6108	0,4893	0,065*
C(110)	0,8204(6)	0,5888(3)	0,5646(3)	0,070(2)
H(11A)	0,8574	0,6120	0,5965	0,105*
H(11B)	0,8689	0,5589	0,5458	0,105*
H(11C)	0,7605	0,5663	0,5821	0,105*
O(21)	0,6377(2)	0,5558(1)	0,8665(1)	0,0336(6)
N(24)	0,6024(2)	0,5450(1)	0,7386(1)	0,0222(6)
H(24)	0,6316	0,5023	0,7309	0,027*
C(23)	0,5153(3)	0,5388(2)	0,7843(2)	0,0252(7)
H(23A)	0,4609	0,5097	0,7688	0,030*
H(23B)	0,481697	0,5801	0,7908	0,030*
C(22)	0,5584(3)	0,5146(2)	0,8435(2)	0,0296(8)
H(22A)	0,5004	0,5110	0,8733	0,036*
H(22B)	0,5888	0,4725	0,8374	0,036*
C(26)	0,7229(3)	0,5581(18)	0,8250(2)	0,0330(8)
H(26A)	0,7513	0,5154	0,8192	0,040*
H(26B)	0,7799	0,5844	0,8421	0,040*
C(25)	0,6892(3)	0,58452(16)	0,7644(2)	0,0259(7)
H(25A)	0,6642	0,6281	0,7696	0,031*
H(25B)	0,7500	0,5850	0,7363	0,031*
C(27)	0,5653(3)	0,5710(2)	0,6792(2)	0,0259(7)
H(27A)	0,6274	0,5831	0,6547	0,031*
H(27B)	0,5233	0,6093	0,6868	0,031*
C(28)	0,4989(3)	0,5250(2)	0,6434(2)	0,0267(7)
H(28A)	0,4359	0,5133	0,6673	0,032*
H(28B)	0,5403	0,4866	0,6357	0,032*
C(29)	0,4643(3)	0,5534(2)	0,5831(2)	0,0293(8)
H(29A)	0,4277	0,5935	0,5909	0,035*
H(29B)	0,5275	0,5625	0,5583	0,035*
C(210)	0,3913(4)	0,5104(2)	0,5478(2)	0,0322(8)
H(21A)	0,3247	0,5055	0,5698	0,048*
H(21B)	0,4248	0,4693	0,5430	0,048*
H(21C)	0,3774	0,5284	0,5079	0,048*

* для негідрогенових атомів $U_{\text{екв}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* (\bar{a}_i \bar{a}_j)$; для H – $U_{\text{ізо}}$.

** для Cu(5A) заселеність позиції становить 0,84(2), а для Cu(5B) – 0,16 (2).

3. Результати досліджень та їх обговорення

В елементарній комірці кристалічної структури сполуки **I** (рис. 1) наявні чотири кристалографічно незалежні атоми купруму(I), для яких координаційні многогранники відповідають деформованому тетраедрові, утвореному бромід-іонами (відстань Cu(1) – Br – 2,445–2,575 Å, $\tau_4' = 0,87$ [15]; Cu(2) – Br – 2,419–2,691 Å, $\tau_4' = 0,86$; Cu(3) – Br – 2,426–2,565 Å, $\tau_4' = 0,90$; Cu(4) – Br – 2,411–2,624 Å, $\tau_4' = 0,88$; докладніше про геометричні характеристики див. табл. 3). Останній різновид атомів металу – Cu(5), розвпорядкований між двома позиціями (заселеність яких співвідноситься як 84/16), для яких характерне деформоване тетрадричне (Cu(5A) – Br – 2,422–2,654 Å, $\tau_4' = 0$, з трьох атомів хлору та C=C зв'язку алільної групи, $\tau_4' = 0,85$) та тригональне координаційне оточення (Cu(5B) – Br – 2,332–2,497 Å, вихід атома металу з площини лігандів – 0,2 Å).

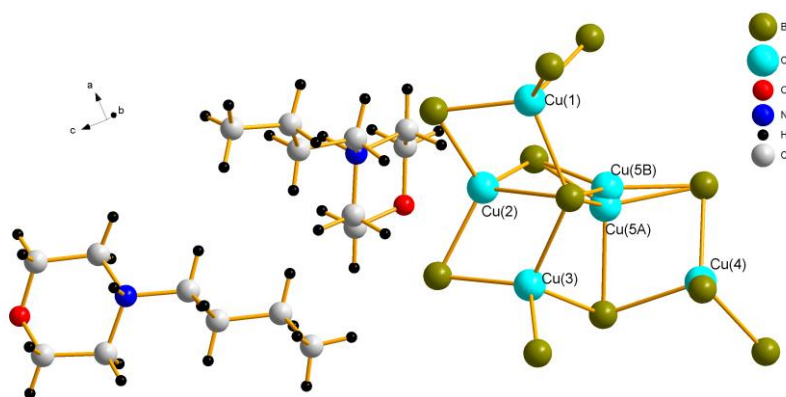


Рис. 1. Проекція кристалічної структури $[C_4H_9NO(C_4H_9)Cu_5Br_7]$ (**I**)

Fig.1. Projection of crystal structure of $[C_4H_9NO(C_4H_9)Cu_5Br_7]$ (**I**)

Полідентатна місткова функція бромід-іонів (позиції Br(1) та Br(4) сполучені з двома; Br(2) та Br(7) – трьома; Br(5) та Br(6) – чотирма; Br(3) – п'ятьма атомами металу, відповідно) приводить до реалізації унікальної для координаційних сполук купруму(I) нескінченного поліаніону $\{Cu_5Br_7\}^{2n-}$ (рис. 2). Відповідна топологічна одиниця утворюється внаслідок поєднання окремих металотетраедрів через спільні ребра та вершини, а укладка ланцюгів $\{Cu_5Br_7\}^{2n-}$ вздовж кристалографічного напрямку *a* фактично формує кристалічну ґратку сполуки $[C_4H_9NO(C_4H_9)Cu_5Br_7]$.

Залучення до побудови кристалічної ґратки катіонів N-бутилморфолінію замість N-алілбутилморфолінію можна пояснити утворенням проміжних купро(II)галогенідних комплексів, що супроводжується перебудуванням атомного оточення нітрогену [16, 17]. Катіони N-алілбутилморфолінію розташовані між окремими поліаніонними одиницями $\{Cu_5Br_7\}^{2n-}$, утворюючи взаємно перпендикулярні шари.

Таблиця 3

Основні довжини зв'язків (d), валентні та торсійні (ω , τ) кути
у структурі у $[(C_4H_9NOC_4H_9)_2Cu_5Br_7]$ (**I**)

Table 3

Selected bond distances (d), valence and torsion bond angles (ω , τ)
in the structure of $[(C_4H_9NOC_4H_9)_2Cu_5Br_7]$ (**I**)

Зв'язок	d , Å	Кут	ω , τ°
Cu(1)–Br(1)	2,4453(7)	Br(1)–Cu(1)–Br(3)	106,81(2)
Cu(1)–Br(2)	2,4447(6)	Br(1)–Cu(1)–Br(6) ⁱ	104,35(2)
Cu(1)–Br(3)	2,5365(7)	Br(2)–Cu(1)–Br(1)	120,31(3)
Cu(1)–Br(6) ⁱ	2,5746(7)	Br(2)–Cu(1)–Br(3)	103,78(2)
Cu(2)–Br(2)	2,4426(7)	Br(2)–Cu(1)–Br(6) ⁱ	113,85(3)
Cu(2)–Br(3)	2,6911(7)	Br(3)–Cu(1)–Br(6) ⁱ	106,93(2)
Cu(2)–Br(4)	2,4191(7)	Br(2)–Cu(2)–Br(3)	99,45(2)
Cu(2)–Br(5)	2,5024(7)	Br(2)–Cu(2)–Br(5)	113,47(3)
Cu(3)–Br(1) ⁱ	2,4620(7)	Br(4)–Cu(2)–Br(2)	121,22(3)
Cu(3)–Br(3)	2,5650(7)	Br(4)–Cu(2)–Br(3)	112,04(3)
Cu(3)–Br(4)	2,4259(7)	Br(4)–Cu(2)–Br(5)	108,70(3)
Cu(3)–Br(6)	2,5434(7)	Br(5)–Cu(2)–Br(3)	99,47(2)
Cu(4)–Br(2) ⁱ	2,5224(7)	Br(1) ⁱ –Cu(3)–Br(3)	101,04(2)
Cu(4)–Br(5)	2,5083(7)	Br(1)–Cu(3)–Br(3)	104,80(3)
Cu(4)–Br(6)	2,6244(7)	Br(1)–Cu(3)–Br(3)	115,44(3)
Cu(4)–Br(7)	2,4112(7)	Br(1)–Cu(3)–Br(3)	116,30(3)
Cu(5A)–Br(3)	2,534(2)	Br(1)–Cu(3)–Br(3)	112,76(3)
Cu(5A)–Br(5)	2,462(2)	Br(1)–Cu(3)–Br(3)	105,06(2)
Cu(5A)–Br(6)	2,654(5)	Br(2) ⁱ –Cu(4)–Br(6)	109,62(2)
Cu(5A)–Br(7)	2,422(2)	Br(5) ⁱ –Cu(4)–Br(2) ⁱ	110,56(2)
Cu(5B)–Br(3)	2,497(8)	Br(5) ⁱ –Cu(4)–Br(6)	102,43(2)
Cu(5B)–Br(5)	2,369(8)	Br(7)–Cu(4)–Br(2) ⁱ	109,61(3)
Cu(5B)–Br(7)	2,332(8)	Br(7)–Cu(4)–Br(5) ⁱ	120,73(3)
N14–C13	1,503(5)	Br(7)–Cu(4)–Br(6)	102,98(2)
N14–C15	1,510(5)	Br(3)–Cu(5A)–Br(6)	102,78(12)
N14–C17	1,503(5)	Br(5)–Cu(5A)–Br(3)	105,04(8)
N24–C23	1,503(5)	Br(5)–Cu(5A)–Br(6)	110,03(12)
N24–C25	1,501(5)	Br(7)–Cu(5A)–Br(3)	112,71(9)
N24–C27	1,501(4)	Br(7)–Cu(5A)–Br(5)	122,76(13)
		Br(7)–Cu(5A)–Br(6)	101,83(11)
		N(14)–C(17)–C(18)–C(19)	166,4(5)
		N(24)–C(27)–C(28)–C(29)	179,3(3)

(i) $\frac{1}{2}-x$, y , $\frac{1}{2}-z$;

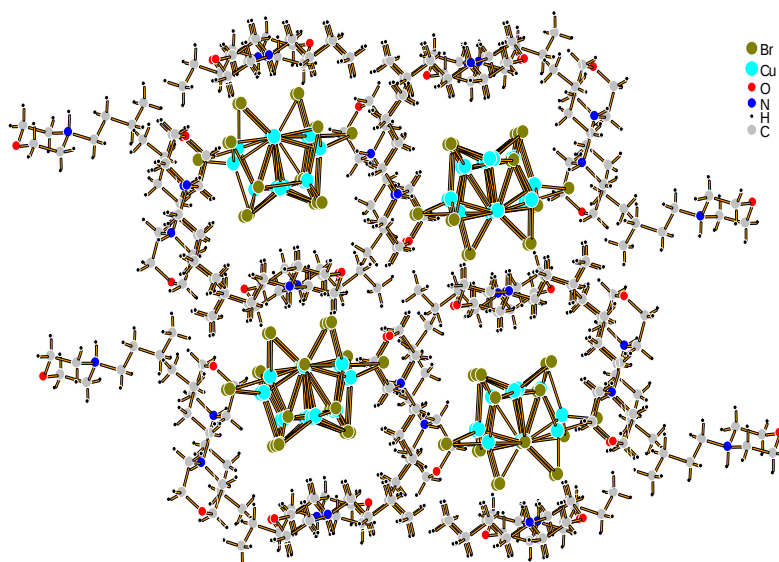


Рис. 2. Упаковка топологічних одиниць в структурі комплексу $[C_4H_9NO(C_4H_9)Cu_5Br_7]$ (**I**)
Fig. 2. Topological units packing in the crystal structure of $[C_4H_9NO(C_4H_9)Cu_5Br_7]$

Помітну структуроформувальну роль у ґратці сполуки **I** відіграють водневі зв'язки N–H...Br [18], C–H...O [19] та C–H...Br [21] (табл. 4). Контакти за участю бромів сприяють взаємодії між поліаніонами та катіонами N-бутил-морфолінію, натомість слабкі взаємодії за участю атомів оксигену реалізуються виключно між катіонами.

Таблиця 4

Основні геометричні характеристики водневих контактів у структурі **I**

Table 4

Selected hydrogen contacts in the compound **I**

D–H...A	Код симетрії	D–H, Å	H...A, Å	D...A, Å	D–H...A, °
N(14)–H(14)...Br(4)	$1/2+x, 3/2-y, 1-z$	1,00	2,64	3,450(4)	138
N(24)–H(24)...Br(1)	$3/2-x, 1-y, 1/2+z$	1,00	2,48	3,299(3)	139
C(16)–H(16B)...O(21)	$x, 3/2-y, -1/2+z$	0,99	2,58	3,300(5)	129
C(22)–H(22B)...Br(3)	$1-x, 1-y, 1-z$	0,99	2,91	3,649(4)	132
C(23)–H(23A)...Br(1)	$1-x, 1-y, 1-z$	0,99	2,84	3,594(4)	133
C(25)–H(25A)...Br(5)	$x, 3/2-y, 1/2+z$	0,92	2,91	3,719(4)	148
C(26)–H(26B)...Br(7)	$1/2+x, 3/2-y, 1-z$	0,99	2,92	3,758(4)	142
N(14)–H(14)...Br(4)	$1/2+x, 3/2-y, 1-z$	1,00	2,64	3,450(4)	138
N(24)–H(24)...Br(1)	$3/2-x, 1-y, 1/2+z$	1,00	2,48	3,299(3)	139
C(16)–H(16B)...O(21)	$x, 3/2-y, -1/2+z$	0,99	2,58	3,300(5)	129
C(22)–H(22B)...Br(3)	$1-x, 1-y, 1-z$	0,99	2,91	3,649(4)	132
C(23)–H(23A)...Br(1)	$1-x, 1-y, 1-z$	0,99	2,84	3,594(4)	133
C(25)–H(25A)...Br(5)	$x, 3/2-y, 1/2+z$	0,92	2,91	3,719(4)	148
C(26)–H(26B)...Br(7)	$1/2+x, 3/2-y, 1-z$	0,99	2,92	3,758(4)	142

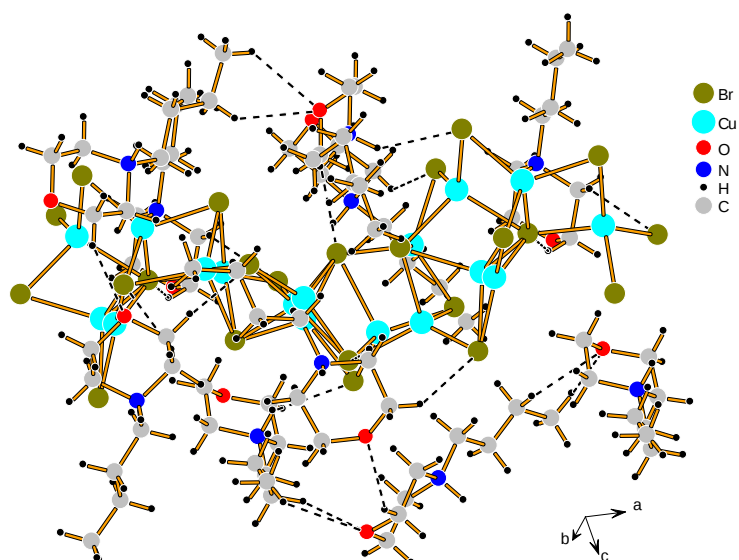


Рис. 3. Розподіл водневих зв'язків у структурі сполуки **I**
Fig. 3. Hydrogen bonding in the structure of compound **I**

4. Висновки

Координаційне оточення атомів металу у бромідного комплексу Cu(I) складу $[\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{Cu}_5\text{Br}_7]$ (**I**) складається виключно з бромід-іонів та відповідає деформованому тетраедру чи тригону. Місткова полідентатна функція атомів броду приводить до утворення у структурі сполуки унікальних поліаніонних топологічних одиниць складу $\{\text{Cu}_5\text{Br}_7\}_n^{2n-}$, укладених уздовж осі *a* елементарної комірки. Стеричні перешкоди від великих за розміром броду у координаційній сфері купруму унеможливають координацію металу з атомом оксигену тому катіони *N*-бутилморфолінію закріплені в кристалічній ґратці силами електростатичної взаємодії та завдяки утворенню розгалуженої сітки водневих контактів $\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{Br}$, $\text{C}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ та $\text{C}\cdots\text{H}\cdots\text{Br}$.

5. Подяки

Автори висловлюють подяку др. Євгену Горешніку (Інститут Йозефа Стефана, м. Любляна, Словенія) за проведення дифрактометричного експерименту.

Павлюк О. В. висловлює подяку організації Simons Foundation за фінансову підтримку (SFI-PD-Ukraine-00014574).

1. Singh R., Singh G., George N. et al. Copper-based metal–organic frameworks (MOFs) as an emerging catalytic framework for click chemistry // *Catalysts*. 2023. Vol. 13, No. 1. P. 130. DOI: [10.3390/catal13010130](https://doi.org/10.3390/catal13010130).
2. Andrade L. S., Lima H. H. L. B, Silva C. T. P. et al. Metal–organic frameworks as catalysts and biocatalysts for methane oxidation: The current state of the art // *Coord. Chem. Rev.* 2023. Vol. 481. P. 215042. DOI: [10.1016/j.ccr.2023.215042](https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215042).
3. Kaur B., Gourkhede R., Balakrishna M. S. luminescence behavior of cationic and neutral Cu(I) complexes of phosphine and pyridine embedded 1,2,3-triazole // *Inorg. Chem.* 2024. Vol. 63, No. 37. P. 16981–16990. DOI: [10.1021/acs.inorgchem.4c02586](https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.4c02586).
4. Zhan X., Li M., Zhao X. et al. Self-assembled hydrated copper coordination compounds as ionic conductors for room temperature solid-state batteries // *Nat. Commun.* 2024. Vol. 15, No. 1. P. 1056. DOI: [10.1038/s41467-024-45372-2](https://doi.org/10.1038/s41467-024-45372-2).
5. Kumari B., Ahmad K. Copper coordination dynamics: synthesis and structural insights utilizing DFT, Hirshfeld, and antimicrobial analysis // *Inorg. Chem. Commun.* 2024. Vol. 160. P. 111992. DOI: [10.1016/j.inoche.2023.111992](https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.111992).
6. Ghorbanpour M., Shayanfar A., Soltani B. Copper pyrazole complexes as potential anticancer agents: Evaluation of cytotoxic response against cancer cells and their mechanistic action at the molecular // *Coord. Chem. Rev.* 2024. Vol. 498. P. 215459. DOI: [10.1016/j.ccr.2023.215459](https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215459).
7. Yu J., Huang X., Ren F. et al. Application of antimicrobial properties of copper // *Appl. Organomet. Chem.* 2024. Vol. 38, No. 7. DOI: [10.1002/aoc.7506](https://doi.org/10.1002/aoc.7506).
8. Arshad F., Khan M. F., Akhtar W. et al. Revealing quinquennial anticancer journey of morpholine: A SAR based review // *Eur. J. Med. Chem.* 2019. Vol. 167. P. 324–356. DOI: [10.1016/j.ejmech.2019.02.015](https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2019.02.015).
9. Lenci E., Calugi L., Trabocchi A. Occurrence of morpholine in central nervous system drug discovery // *ACS Chem. Neurosci.* 2021. Vol. 12, No. 3. P. 378–390. DOI: [10.1021/acschemneuro.0c00729](https://doi.org/10.1021/acschemneuro.0c00729).
10. Dhahagani K., Kesavan P., Gujuluva Gangatharan Vinoth K. et al. Crystal structure, optical properties, DFT analysis of new morpholine based Schiff base ligands and their copper(II) complexes: DNA, protein docking analyses, antibacterial study and anticancer evaluation // *Mater. Sci. Eng. C*. 2018. Vol. 90. P. 119–130. DOI: [10.1016/j.msec.2018.04.032](https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.04.032).
11. Wang M.-L., Zang H.-J., Cheng B.-W. 4-Allyl-4-ethylmorpholinium chloride // *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online*. 2008. Vol. 64, No. 10. P. o2013–o2013. DOI: [10.1107/S1600536808030201](https://doi.org/10.1107/S1600536808030201).
12. Sheldrick G. M. SHELXT Integrated space-group and crystal-structure determination // *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Adv.* 2015. Vol. 71, No. 1. P. 3–8. DOI: [10.1107/S2053273314026370](https://doi.org/10.1107/S2053273314026370).
13. Sheldrick G. M. Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* 2015. Vol. 71, No. 1. P. 3–8. DOI: [10.1107/S2053229614024218](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, No. 2. P. 339–341. DOI: [10.1107/S0021889808042726](https://doi.org/10.1107/S0021889808042726).

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: [10.1016/j.poly.2015.01.035](https://doi.org/10.1016/j.poly.2015.01.035).
16. Pavlyuk O. V. Features of the formation and structure of crystalline complexes of Cu(I) halides with N-allyl onium salts of mononitrogen-containing aromatic heterocycles. Cand. Sci. Thesis (Inorg. Chem.), Lviv, 2005. 222 p. (in Ukrainian).
17. Pavlyuk O., Myskiv M. Synthesis and crystal structure of cupro complexes with N ethyl/allylisoquinolinium // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2016. Vol. 57, No. 1. P. 128–137 (in Ukrainian).
18. Steiner T. Hydrogen-bond distances to halide ions in organic and organometallic crystal structures: up-to-date database study // Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. 1998. Vol. 54, No. 4. P. 456–463. DOI: [10.1107/S0108768197014821](https://doi.org/10.1107/S0108768197014821).
19. Desiraju G. R. The C–H...O Hydrogen bond: structural implications and supramolecular design // Acc. Chem. Res. 1996. Vol. 29, No. 9. P. 441–449. DOI: [10.1021/ar950135n](https://doi.org/10.1021/ar950135n).

CRYSTAL STRUCTURE OF COPPER(I) BROMIDE COMPLEXES WITH N-BYTYLTHIOMORPHOLINIUM CATION

A. Luba-Onufriichuk*, O. Pavlyuk

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla and Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine*

*e-mail: alona.luba@lnu.edu.ua

Using an alternating current electrochemical technique based on ethanolic solutions of CuBr₂ and N-allylbutyl derivatives of morpholine, the [C₄H₉NO(C₄H₉)Cu₅Br₇] (**I**) compound was obtained in a single crystal form and characterized by X-ray single crystal method: space group *Pbca*, *Z* = 8, *a* = 12,6839(1), *b* = 21,3789(1), *c* = 22,1013(1) Å, *V* = 5993,16(6) Å³, ρ_{calc.} = 2,584 g/cm³, μ(CuK_α) = 15,00 mm⁻¹, 120566 measured, 6267 used reflections, *R*(*F*²) = 0,031, *S* = 1,04.

Copper (I) atoms lie in a deformed tetrahedral or trigonal-pyramidal coordination environment from bromide ions in the compound crystal structure. The oxygen atom of the N-butylmorpholinium cation does not participate in coordination with metal atoms due to steric hindrances from Br. The relatively large size of bromine atoms promotes their polydentate function and contributes to forming a unique polyanionic topological units of the composition {Cu₅Br₇}_{*n*}^{2*n*-}. An essential role in the construction of the crystal lattice of the compound played by hydrogen contacts of the C(N)–H...Br and C–H...Br types that complement electrostatic forces and connected cation and cuprobromine chains into 3-D skeleton.

Keywords: coordination compounds, crystal structure, N-butylmorpholinium, copper(I), σ-complexes.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2024
Прийнята до друку 21.01.2025