ISSN 2078-5615. Вісник Львівського університету. Серія хімічна. 2026. Випуск 68. С. 75–85
Visnyk of the Lviv University. Series Chemistry. 2026. Issue 68. P. 75–85

УДК 548.315: 546.561: 547.822.3

СИНТЕЗ ТА КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА КУПРУМ(I) ГАЛОГЕНІДНИХ КОМПЛЕКСІВ З 1-(АЛІЛ)ПІПЕРИДИН-4-КАРБОНІТРИЛОМ

А. Луба-Онуфрійчук, О. Павлюк*

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

Методом зміннострумного електрохімічного синтезу, у метанольному розчині 1-(аліл)піперидин-4-карбонітрилу та $CuCl_2$, отримано у вигляді монокристалів сполуку $[NCC_5H_9NHC_3H_5Cu_2Cl_3]$ (**I**), натомість прямою взаємодією метанольного розчину 1-(аліл)піперидин-4-карбонітрилу та CuI отримано кристали сполуки $[NCC_5H_9NC_3H_5CuI]$ (**II**). Для обидвох комплексів проведено рентгеноструктурні дослідження методом монокристала: для **I** просторова група $P2_1/c$, Z = 4, a = 13,3423(10), b = 6,7772(4), c = 14,1115(10) Å, V = 1 273,6(2) Å^3, $\rho_{обч.}$ = 2,006 г/см^3, $\mu(MoK_\alpha)$ = 3,94 мм$^{-1}$, $\theta_{макс.}$ = 57,4°, 10 280 виміряних рефлексів, 2 831 використано, $R(F^2)$ = 0,030, S = 1,08; для **II** – просторова група $P2_1/n$, Z = 4, a = 8,1399(5), b = 15,4713(8), c = 9,1140(6) Å, V = 1 108,3(1) Å^3, $\rho_{обч.}$ = 2,042 г/см^3, $\mu(MoK_\alpha)$ = 4,71 мм$^{-1}$, $\theta_{макс.}$ = 57,4°, 4 373 виміряних рефлексів, 3 989 використано, $R(F^2)$ = 0,036, S = 1,12.

У кристалічній структурі досліджених сполук атоми купруму(I) перебувають у деформованому тетраедричному координаційному оточенні: у сполуці **I** один з поліедрів утворений зв'язком (C=C) алільної групи ліганду та трьома атомами хлору, інший – атомом нітрогену нітрильної групи та трьома атомами хлору; для комплексу **II** – оточення металу побудовано з двох атомів нітрогену (нітрильної групи та піперидинового кільця) та двох атомів йоду. В обидвох структурах реалізується тривимірний металоорганічний каркас, у сполуці $[NCC_5H_9NHC_3H_5Cu_2Cl_3]$ (**I**) він утворений нескінченними полімерними фрагментами $\{Cu_2Cl_3\}_n^{n-}$, з'єднаними містковими протонованими молекулами ліганду, а в сполуці $[NCC_5H_9NC_3H_5CuI]$ (**II**) – з ізольованих димерів $\{Cu_2I_2\}$, з'єднаних завдяки бідентатній функції молекул похідного піперидину.

Важливу роль у побудові кристалічної ґратки досліджених сполук відіграють водневі контакти типу C(N)–H…Hal.

Ключові слова: координаційні сполуки, кристалічна структура, N-похідні піперидину, купрум(I), σ-комплекс, π-комплекс.

DOI: https://doi.org/10.30970/vch.6801.075

1. Вступ

Сучасний розвиток науки неможливий без вивчення особливостей будови та властивостей координаційних сполук [1]. Своєю чергою, координаційні сполуки купруму є цікавими в контексті історичної ретроспективи розвитку, зважаючи на доволі специфічні функціональні властивості: віддавна відому каталітичну дію [2], здатність проявляти фотоактивність [3], належність до енергетичних матеріалів [4] тощо. Важливим є вивчення комплексів купруму(I) як об'єктів для удосконалення теорії будови хімічних сполук [5], так і з точки зору біологічної важливості сполук відповідного елемента [6].

© Луба-Онуфрійчук А., Павлюк О., 2026

Піперидин та його похідні демонструють помітну біоактивність, зокрема володіють антибактеріальною, антигіпертензивною, антиконвульсантною властивостями [7, 8], застосовуються як агрохімічні агенти [9], компоненти у виробництві OLED [10] тощо.

У такому контексті, цікаво було б вивчити комплексоутворення галогенідів Cu(I) з N-похідними піперидин-4-карбонітрилу.

2. Матеріали та методика експерименту

Вихідний 1-(аліл)піперидин-4-карбонітрил синтезували, адаптуючи методику з літературних відомостей [11]. До 0,11 г (0,01 моль) піперидин-4-карбонітрилу (*Sigma-Aldrich*) додали метанольний розчин 0,76 г (0,11 моль) свіжоперегнаного алілхлориду та еквівалентну кількість натрій гідрогенкарбонату, нагрівали при 60 °C зі зворотним холодильником за постійного перемішування впродовж 40 год. Розчин профільтрували, упарили вдвічі та використовували в подальших дослідженнях.

Метанольний розчин 1-(аліл)піперидин-4-карбонітрилу, титрований HCl до pH ≈ 5, додавали до розчину $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ у метанолі та поміщали у реактор для зміннострумного електрохімічного синтезу [12]. Впродовж кількох діб розчин знебарвлювався, на мідних електродах виростали червоні призматичні кристали сполуки $[NCC_5H_9NHC_3H_5Cu_2Cl_3]$ (**I**).

Метанольний розчин 1-(аліл)піперидин-4-карбонітрилу додавали до суспензії купрум йодиду в суміші диметилкетон-ацетонітрил, в утворену реакційну суміш поміщали мідну дротину. Впродовж десяти діб на мідних дротах виростали прозорі жовтуваті призматичні кристали сполуки $[NCC_5H_9NC_3H_5CuI]$ (**II**).

Масив інтегральних інтенсивностей відбить для сполук **I** та **II** отримано на монокристальному дифрактометрі *Agilent Gemini A*, (детектор *Atlas CCD).* Дифракційні дані опрацьовано з використанням пакета *CrysAlisPro* [13] (табл. 1).

Таблиця 1

Основні кристалографічні параметри та умови рентгенівського експерименту для сполуки $[NCC_5H_9NHC_3H_5Cu_2Cl_3]$ (**I**) та $[NCC_5H_9NC_3H_5CuI]$ (**II**)

Table 1

Selected crystal data and structure refinement parameters of compounds $[NCC_5H_9NHC_3H_5Cu_2Cl_3]$ (**I**) and $[NCC_5H_9NC_3H_5CuI]$ (**II**)

Параметр	**I**	**II**
Брутто формула	$C_9H_{15}N_2Cu_2Cl_3$	$C_9H_{14}N_2CuI$
M, ат. од.	384,66	340,66
T, K	150	150
Колір, форма	червоні призми	жовті призми
Дифрактометр	*New Gemini, Dual, Atlas*	
Просторова група	$P2_1/c$	$P2_1/n$
a, Å	13,3423(10)	8,1399(5)
b, Å	6,7772(4)	15,4713(8)
c, Å	14,1115(10)	9,1140(6)
α, °	90	90
β, °	93,503(7)°	105,077(6)
γ, °	90	90
V, $Å^3$	1273,6(2)	1108,3(1)

Закінчення табл. 1

Параметр	I	II
Z	4	4
$\rho_{обч.}$, г/см^3	2,006	2,042
$F(000)$	768	656
λ, Å	0,71073	
μ, мм$^{-1}$	3,94	4,71
hkl	−17 < h < 17 −9 < k < 9 −19 < l < 15	−10 < h < 10 −20 < k < 20 −12 < l < 11
Кількість відбить: виміряних використано під час уточнення	10280 2831	4373 3989
$\theta_{макс.}$, град,	28,8	28,8
Кількість уточнених параметрів	145	119
Вагова схема $[\sigma^2(F_{вим.}^2) + (AP)^2 + BP]^{-1}$	0,0281 0,9184	0,0805 0,5725
$R(F^2)$	0,030	0,036
$Rw(F^2)$	0,073	0,110
GOOF	1,08	1,12

* Інформацію про основні умови рентгенівського експерименту та результати розшифровки структури у вигляді cif файлу можна отримати у авторів згідно з запитом.

Модель кристалічної структури розв'язано прямими методами й уточнено в анізотропному наближенні повноматричним методом з використанням пакетів програм *SHELXT*, *SHELXL-2014* та *OLEX*^{2} [14–16]. Координати атомів і параметри теплового зміщення наведено в табл. 2, основні довжини зв'язків та валентні кути – у табл. 3.

Таблиця 2

Координати атомів та їх параметри теплових зміщень у структурах $[NCC_5H_9NHC_3H_5Cu_2Cl_3]$ (**I**) та $[NCC_5H_9NC_3H_5CuI]$ (**II**)

Table 2

Fractional atomic coordinates and thermal displacement parameters in the structure of $NCC_5H_9NHC_3H_5Cu_2Cl_3]$ (**I**) and $[NCC_5H_9NC_3H_5CuI]$ (**II**)

Атом	*x/a*	*y/b*	*z/c*	$U_{екв.}/U_{ізо.}$, Å^2*
		I		
Cu(1)	0,59688(2)	0,40835(5)	0,45233(2)	0,0114(1)
Cu(2)	0,90408(3)	0,43654(5)	0,55175(2)	0,0131(1)
Cl(1)	0,48546(5)	0,63428(9)	0,38734(5)	0,0122(1)
Cl(2)	1,00392(5)	0,71193(9)	0,57060(5)	0,0145(2)
Cl(3)	0,73975(5)	0,57973(9)	0,49909(4)	0,0103(1)
N(1)	0,7563(2)	0,9024(3)	0,3420(1)	0,0074(5)
H(1)	0,7455	0,8103	0,3958	0,009*
N(2)	0,8619(2)	0,2772(3)	0,1325(2)	0,0145(5)
C(1)	0,5491(2)	0,1514(4)	0,3880(2)	0,0151(6)
H(1A)	0,5407	0,1731	0,3215	0,018*
H(1B)	0,4926	0,1541	0,4258	0,018*
C(2)	0,6420(2)	0,1168(4)	0,4291(2)	0,0114(6)
H(2)	0,6484	0,0957	0,4958	0,014*

Закінчення табл. 2

Атом	*x/a*	*y/b*	*z/c*	Uекв,/Uізо,, Å2*
C(3)	0,7346(2)	0,1102(4)	0,3751(2)	0,0114(6)
H(3A)	0,7924	0,1588	0,4160	0,014*
H(3B)	0,7262	0,1986	0,3193	0,014*
C(4)	0,86365(19)	0,8842(4)	0,3178(2)	0,0120(6)
H(4A)	0,9080	0,9161	0,3745	0,014*
H(4B)	0,8773	0,9806	0,2674	0,014*
C(5)	0,88730(19)	0,6782(4)	0,2839(2)	0,0106(6)
H(5A)	0,8809	0,5830	0,3364	0,013*
H(5B)	0,9574	0,6735	0,2646	0,013*
C(6)	0,81554(19)	0,6206(4)	0,1999(2)	0,0082(5)
H(6)	0,8243	0,7185	0,1481	0,010*
C(7)	0,70687(19)	0,6346(4)	0,2279(2)	0,0114(6)
H(7A)	0,6606	0,5995	0,1730	0,014*
H(7B)	0,6958	0,5408	0,2800	0,014*
C(8)	0,68597(19)	0,8431(4)	0,2598(2)	0,0106(5)
H(8A)	0,6936	0,9352	0,2063	0,013*
H(8B)	0,6159	0,8521	0,2787	0,013*
C(9)	0,8406(2)	0,4253(4)	0,1633(2)	0,0102(6)
		II		
Cu(1)	0,03427(7)	0,56821(3)	0,40623(6)	0,0146(2)
I(1)	0,06901(4)	0,40584(2)	0,33828(3)	0,0138(1)
N(2)	0,2667(5)	0,6247(3)	0,4822(5)	0,0165(8)
N(1)	0,3603(5)	0,8717(2)	0,7166(4)	0,0120(8)
C(1)	−0,0547(7)	0,9526(4)	0,7052(7)	0,029(1)
H(1A)	−0,1114	0,9321	0,6068	0,035*
H(1B)	−0,1186	0,9691	0,7743	0,035*
C(2)	0,1139(7)	0,9582(3)	0,7462(6)	0,023(1)
H(2)	0,1675	0,9789	0,8452	0,027*
C(3)	0,2221(6)	0,9339(3)	0,6458(5)	0,017(1)
H(3A)	0,2741	0,9869	0,6165	0,021*
H(3B)	0,1497	0,9078	0,5519	0,021*
C(4)	0,2829(6)	0,7933(3)	0,7630(5)	0,0118(8)
H(4A)	0,1933	0,7713	0,6757	0,014*
H(4B)	0,2287	0,8083	0,8451	0,014*
C(5)	0,4148(6)	0,7232(3)	0,8185(5)	0,0153(9)
H(5A)	0,3588	0,6715	0,8476	0,018*
H(5B)	0,5005	0,7439	0,9100	0,018*
C(6)	0,5044(6)	0,6982(3)	0,6954(5)	0,017(1)
H(6)	0,5983	0,6565	0,7387	0,021*
C(7)	0,5782(6)	0,7789(3)	0,6409(6)	0,019(1)
H(7A)	0,6746	0,8004	0,7229	0,022*
H(7B)	0,6223	0,7640	0,5525	0,022*
C(8)	0,4457(6)	0,8496(3)	0,5958(5)	0,017(1)
H(8A)	0,5010	0,9022	0,5692	0,021*
H(8B)	0,3584	0,8310	0,5039	0,021*
C(9)	0,3769(6)	0,6562(3)	0,5702(5)	0,0150(9)

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

Таблиця 3

Основні довжини зв'язків (d), валентні та торсійні (ω, τ) кути у структурі сполук $[NCC_5H_9NHC_3H_5Cu_2Cl_3]$ (**I**) та $[NCC_5H_9NC_3H_5CuI]$ (**II**)

Table 3

Selected bond distances (d), valence and torsion bond angles (ω, τ) in the structure of $[NCC_5H_9NHC_3H_5Cu_2Cl_3]$ (**I**) and $[NCC_5H_9NC_3H_5CuI]$ (**II**)

Зв'язок	d, Å	Кут	ω,τ°
		I	
Cu(1)–Cl(1)	2,2867(7)	Cl(1)–Cu(1)–Cl(1)^{i}	97,17(2)
Cu(1)–Cl(1)^{i}	2,5911(8)	Cl(1)–Cu(1)–Cl(3)	106,54(3)
Cu(1)–Cl(3)	2,2944(7)	Cl(3)–Cu(1)–Cl(1)^{i}	101,21(2)
Cu(1)–C(1)	2,047(3)	C(1)–Cu(1)–Cl(1)	102,40(8)
Cu(1)–C(2)	2,097(2)	C(1)–Cu(1)–Cl(1)^{i}	98,92(9)
Cu(2)–Cl(2)	2,2990(7)	C(1)–Cu(1)–Cl(3)	142,06(8)
Cu(2)–Cl(2)^{ii}	2,3999(8)	C(1)–Cu(1)–C(2)	38,17(10)
Cu(2)–Cl(3)	2,4702(7)	C(2)–Cu(1)–Cl(1)^{i}	99,91(8)
Cu(2)–N(2)^{iii}	1,947(2)	C(2)–Cu(1)–Cl(1)	138,95(7)
N(1)–C(3)	1,517(3)	C(2)–Cu(1)–Cl(3)	106,29(8)
N(1)–C(4)	1,497(3)	Cl(2)–Cu(2)–Cl(2)^{ii}	96,05(2)
N(1)–C(8)	1,502(3)	Cl(2)–Cu(2)–Cl(3)	102,31(2)
N(2)–C(9)	1,136(3)	Cl(2)^{ii}–Cu(2)–Cl(3)	115,59(3)
C(1)–C(2)	1,356(4)	N(2)^{iii}–Cu(2)–Cl(2)	136,24(7)
C(2)–C(3)	1,492(4)	N(2)^{iii}–Cu(2)–Cl(2)^{ii}	106,75(7)
C(4)–C(5)	1,515(3)	N(2)^{iii}–Cu(2)–Cl(3)	100,67(7)
C(5)–C(6)	1,528(3)	C(4)–N(1)–C(3)	110,48(19)
C(6)–C(7)	1,529(4)	C(4)–N(1)–C(8)	111,3(2)
C(6)–C(9)	1,467(3)	C(8)–N(1)–C(3)	111,35(18)
C(7)–C(8)	1,514(3)	C(9)–N(2)–Cu(2)^{iv}	165,5(2)
		C(2)–C(1)–Cu(1)	72,91(15)
		C(1)–C(2)–Cu(1)	68,91(15)
		C(1)–C(2)–C(3)	123,4(3)
		C(3)–C(2)–Cu(1)	111,25(17)
		C(2)–C(3)–N(1)	111,4(2)
		N(1)–C(4)–C(5)	111,6(2)
		C(4)–C(5)–C(6)	110,3(2)
		C(5)–C(6)–C(7)	110,0(2)
		C(9)–C(6)–C(5)	111,0(2)
		C(9)–C(6)–C(7)	112,8(2)
		C(8)–C(7)–C(6)	109,2(2)
		N(1)–C(8)–C(7)	111,21(19)
		N(2)–C(9)–C(6)	177,6(3)
		II	
I(1)–Cu(1)	2,6201(6)	I(1)–Cu(1)–I(1)^{v}	115,01(2)
I(1)–Cu(1)^{i}	2,7035(7)	N(2)–Cu(1)–I(1)	110,2(1)
Cu(1)–Cu(1)^{i}	2,861(1)	N(2)–Cu(1)–I(1)^{v}	96,5(1)
Cu(1)–N(2)	2,035(4)	N(2)–Cu(1)–Cu(1)^{v}	115,0(1)
Cu(1)–N(1)^{ii}	2,141(3)	N(2)–Cu(1)–N(1)^{vi}	116,7(2)

Закінчення табл. 3

N(2)–C(9)	1,145(6)	$N(1)^{vi}$–Cu(1)–$I(1)^{v}$	110,0(1)
N(1)–C(3)	1,494(6)	$N(1)^{vi}$–Cu(1)–I(1)	108,4(1)
N(1)–C(4)	1,478(5)	$N(1)^{vi}$–Cu(1)–$Cu(1)^{v}$	127,7(1)
N(1)–C(8)	1,486(6)	C(9)–N(2)–Cu(1)	155,6(4)
C(1)–C(2)	1,329(8)	C(3)–N(1)–$Cu(1)^{vii}$	109,5(3)
C(2)–C(3)	1,474(7)	C(4)–N(1)–$Cu(1)^{vii}$	111,5(3)
C(4)–C(5)	1,518(6)	C(4)–N(1)–C(3)	108,9(4)
C(5)–C(6)	1,538(7)	C(4)–N(1)–C(8)	109,9(3)
C(6)–C(7)	1,523(7)	C(8)–N(1)–$Cu(1)^{vii}$	111,1(3)
C(6)–C(9)	1,478(6)	C(8)–N(1)–C(3)	105,8(3)
C(7)–C(8)	1,516(7)	C(1)–C(2)–C(3)	123,3(5)
		C(2)–C(3)–N(1)	113,6(4)
		N(1)–C(4)–C(5)	111,4(4)
		C(4)–C(5)–C(6)	111,4(4)
		C(7)–C(6)–C(5)	109,5(4)
		C(9)–C(6)–C(5)	107,6(4)
		C(9)–C(6)–C(7)	111,5(4)
		C(8)–C(7)–C(6)	111,5(4)
		N(1)–C(8)–C(7)	113,7(4)
		N(2)–C(9)–C(6)	173,0(5)

(*i*) −*x*+1, −*y*+3, −*z*+1; (*ii*) −*x*+2, −*y*+3, −*z*+1; (*iii*) *x*, −*y*+3/2, *z*+1/2; (*iv*) *x*, −*y*+3/2, *z*−1/2; (*v*) −*x*, −*y*+1, −*z*+1; (*vi*) *x*−1/2, −*y*+3/2, *z*−1/2; (*vii*) *x*+1/2, −*y*+3/2, *z*+1/2.

3. Результати досліджень та їх обговорення

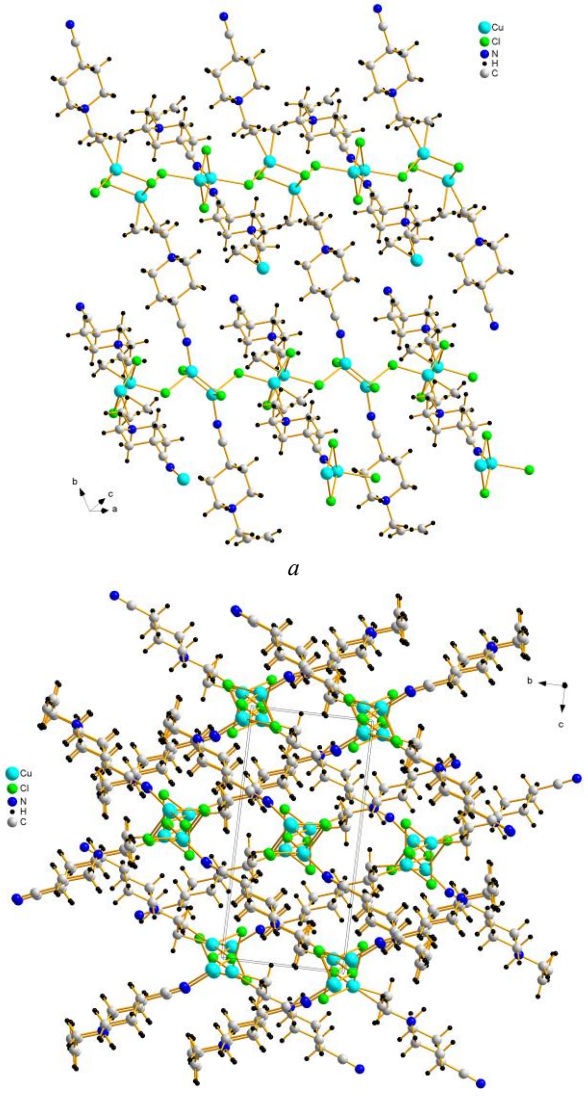
У кристалічній структурі сполуки $[NCC_5H_9NH(C_3H_5)Cu_2Cl_3]$ (**I**) обидва кристалографічно незалежні атоми купруму перебувають у деформованому тетраедричному оточенні.

Перший атом купруму координує подвійний зв'язок алільної групи (відстані Cu–C становлять 2,047(3) та 2,097(2) Å, Cu–*m* – 1,958 Å) та три атоми хлору (Cu–Cl – 2,2867(7)–2,5911(8) Å) з утворенням поліедру $[Cu(C{=}C)Cl_3]$ для якого τ_4 – індекс, близький до 0,80 [17] (подвійний зв'язок C=C алільної групи під час відповідних обчислень змодельовано атомом в точці його середини). Другий атом металу утворює многогранник $[CuNCl_3]$ з атомів нітрогену нітрильної групи катіонного ліганду та трьох атомів хлору (Cu–N – 1,947(2) Å, Cu–Cl – 2,2990(7)–2,4702(7) Å, τ_4 – 0,76).

Окремі топологічні одиниці $[Cu(C{=}C)Cl_3]$ та $[CuNCl_3]$ з'єднані завдяки містковій функції атомів хлору з утворенням нескінченних неорганічних ланцюгів складу $\{Cu_2Cl_3\}_n^{n-}$, укладених вздовж напрямку *a* елементарної комірки (рис. 1, *а*). Своєю чергою, катіони ліганду, координуючись атомом нітрогену нітрильної групи до одного з неорганічних купрохлоридних ланцюгів, а зв'язком C=C алільної групи – до атома металу іншого ланцюга, приводять до утворення тривимірного металоорганічного каркасу (рис. 1, *б*).

У кристалічній структурі комплексу $[NCC_5H_9NC_3H_5CuI]$ (**II**) кожен з атомів купруму координований з двома атомами нітрогену, що належать гетероциклічному ядру одного ліганду та нітрильному замісникові іншого ліганду (відстань Cu–N становить 2,035(4)–2,141(3) Å), та двома атомами йоду (відстань Cu–I становить 2,6201(6)–2,7035(7) Å). Утворений координаційний многогранник купруму(I) відповідає деформованому тетраедру (τ_4 – 0,91).

Порівняно великий розмір йодид аніонів унеможливлює координацію алільних груп лігандів з атомами купруму(I) та приводить до з'єднання двох поліедрів металу у димер $\{Cu_2I_2\}$. У сполуці **II**, як і в комплексі **I**, теж реалізується тривимірний металоорганічний каркас завдяки бідентатній функції ліганду, проте стеричні утруднення з боку доволі великого за розміром ліганду – 1-(аліл)піперидин-4-карбонітрилу та його молекулярний статус – унеможливлюють реалізацію дво- чи тривимірних металгалогенідних топологічних одиниць.



а

б

Рис. 1. Укладка топологічних одиниць (*а*) та особливості тривимірного каркасу (*б*) у структурі $[NCC_5H_9NHC_3H_5Cu_2Cl_3]$ (**I**)

Fig. 1. Topological units packing (*a*) and crystal structure peculiarities (*б*) of compound $[NCC_5H_9NHC_3H_5Cu_2Cl_3]$ (**I**)

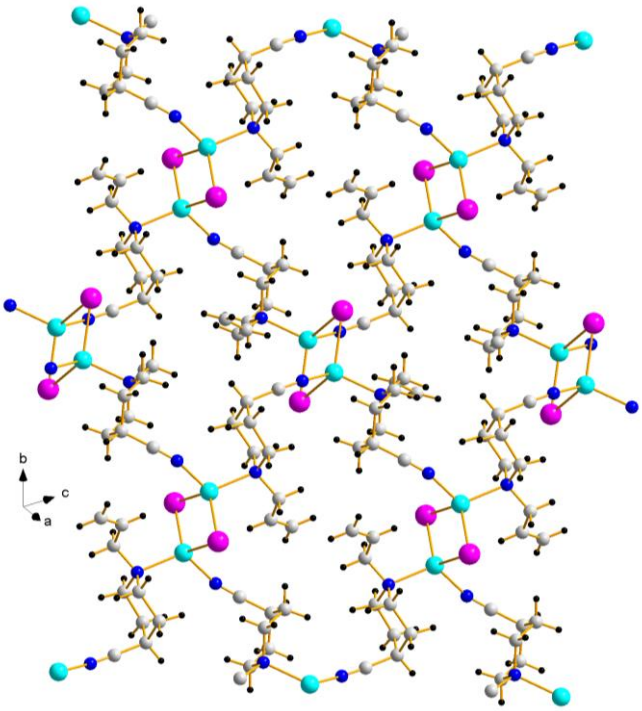


Рис. 2. Упаковка топологічних одиниць у структурі комплексу $[NCC_5H_9NC_3H_5CuI]$ (**II**)
Fig. 2. Topological units packing in the crystal structure of $[NCC_5H_9NC_3H_5CuI]$ (**II**)

Важливу роль у побудові структури сполуки $[NCC_5H_9NH(C_3H_5)Cu_2Cl_3]$ (**I**) відіграють водневі зв'язки типу C(N)–H…Cl (табл. 4, рис. 3, *а*), які додатково стабілізують структуру. Натомість великий розмір та помірна електронегативність йоду приводять до утворення в комірці сполуки $[NCC_5H_9NC_3H_5CuI]$ (**II**) лише дуже слабких водневих контактів C–H…N (рис. 3, *б*).

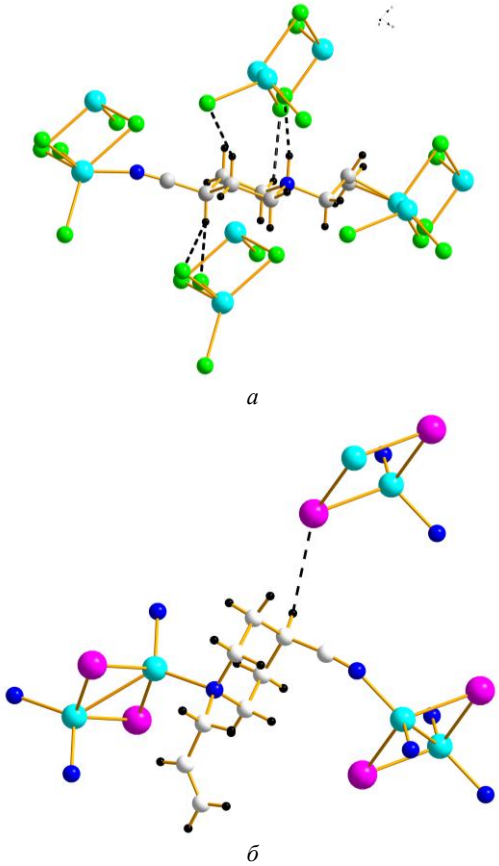
Таблиця 4

Основні геометричні характеристики водневих контактів
у структурі комплексів $[NCC_5H_9NHC_3H_5Cu_2Cl_3]$ (**I**) та $[NCC_5H_9NC_3H_5CuI]$ (**II**)

Table 4

Selected hydrogen contacts in the compounds $[NCC_5H_9NHC_3H_5Cu_2Cl_3]$ (**I**)
and $[NCC_5H_9NC_3H_5CuI]$ (**II**)

D−H...A	Код симетрії	D−H, Å	H...A, Å	D...A, Å	D−H...A, °
	I				
N(1)—H(1)...Cl(3)	x, -1+y, z	1,00	2,14	3,131(2)	170
C(5)—H(5A)...Cl(2)	2-x, 2-y, 1-z	0,99	2,80	3,598(3)	138
C(6)—H(6)...Cl(2)	x, 1/2-y, -1/2+z	1,00	2,74	3,390(3)	123
C(6)—H(6)...Cl(3)	x, 1/2-y, -1/2+z	1,00	2,70	3,581(3)	148
C(8)—H(8B)...Cl(1)	x, -1+y, z	0,99	2,81	3,604(3)	138
	II				
C(7)—H(7A)...N(2)	1/2+x, 1/2-y, 1/2+z	0,99	2,56	3,431(7)	146



а

б

Рис. 3. Розподіл водневих зв'язків у структурі сполук **I** (*а*) та **II** (*б*)
Fig. 3. Hydrogen bonding in the structure of compounds **I** *(a)* and **II** *(б)*

4. Висновки

Синтезовано та структурно досліджено купрогалогенідні комплекси з 1-(аліл)піперидин-4-карбонітрилом складу $[NCC_5H_{10}NHC_3H_5Cu_2Cl_3]$ (**I**) та $[NCC_5H_{10}NHC_3H_5CuI]$ (**II**).

У структурі сполуки $[NCC_5H_9NH(C_3H_5)Cu_2Cl_3]$ (**I**) обидва атоми купруму формують деформоване тетраедричне оточення: для π-координованого металу – з C=C зв'язку алільної групи ліганду та трьох атомів хлору, для σ-координованого – з атома нітрогену нітрильної групи ліганду та трьох атомів хлору. Місткова функція галогенід-йонів та бідентатність ліганду приводять до утворення в структурі сполуки **I** тривимірного металоорганічного каркасу $\{NCC_5H_9NHC_3H_5Cu_2Cl_3\}_n$.

У кристалічній ґратці сполуки $[NCC_5H_9NC_3H_5CuI]$ (**II**) металгалогенідні фрагменти мають склад $\{Cu_2I_2\}$, а тривимірний каркас реалізується завдяки координуванню атомів купруму з нітрогенами гетероциклічного ядра одного ліганду та нітрильного замісника сусіднього ліганду.

5. Подяки

Автори висловлюють щиру подяку доктору Євгену Горешніку (Інститут Йожефа Стефана, Любляна, Словенія) за проведення дифрактометричного експерименту.

Павлюк О. В. висловлює подяку організації Simons Foundation за фінансову підтримку (“New materials, theories and methods developed by chemists of Lviv University”, ID – SFI-PD-Ukraine-000L4.5.74).

---

1. *Aziz K. N., Ahmed K. M., Omer R. A.* et al. A review of coordination compounds: structure, stability, and biological significance // Rev. Inorg. Chem. 2025. Vol. 45, No. 1. P. 1–19. DOI: https://doi.org/10.1515/revic-2024-0035
2. *Tsuji Y., Fujihara T.* Copper-catalyzed transformations using Cu–H, Cu–B, and Cu–Si as active catalyst species // Chem. Rec. 2016. Vol. 16, No. 5. P. 2294–2313. DOI: https://doi.org/10.1002/tcr.201600039
3. *Beaudelot J., Oger S., Peruško S.* et al. Photoactive copper complexes: properties and applications // Chem. Rev. 2022. Vol. 122, No. 22. P. 16365–16609. DOI: https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00033
4. *Gruhne M. S., Wurzenberger M. H. H., Lommel M.* et al. A smart access to the dinitramide anion – the use of dinitraminic acid for the preparation of nitrogen-rich energetic copper(II) complexes // Chem. A Eur. J. 2021. Vol. 27, No. 35. P. 9112–9123. DOI: https://doi.org/10.1002/chem.202100747
5. *Zhang M.-Y., Jiang H.* Electronic band structure of cuprous and silver halides: an all-electron gw study // Phys. Rev. B. 2019. Vol. 100, No. 20. P. 205123. DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.100.205123
6. *Tsang T., Davis C. I., Brady D. C.* Copper biology // Curr. Biol. 2021. Vol. 31, No. 9. P. R421–R427. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cub.2021.03.054
7. *Sajadikhah S. S., Maghsoodlou M. T., Hazeri N.* et al. One-pot five-component synthesis of highly functionalized piperidines using oxalic acid dihydrate as a homognous catalyst // Chinese Chem. Lett. 2012. Vol. 23, No. 5. P. 569–572. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cclet.2012.03.008
8. *Baumann M., Baxendale I. R.* An overview of the synthetic routes to the best selling drugs containing 6-membered heterocycles // Beilstein J. Org. Chem. 2013. Vol. 9, P. 2265–2319. DOI: https://doi.org/10.3762/bjoc.9.265
9. *Sun W., Liao A., Lei L.* et al. Research progress on piperidine-containing compounds as agrochemicals // Chinese Chem. Lett. 2025. Vol. 36, No. 1. P. 109855. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cclet.2024.109855
10. *Komatsu R., Sasabe H., Kido J.* Recent progress of pyrimidine derivatives for high-performance organic light-emitting devices // J. Photonics Energy. 2018. Vol. 8, No. 03. P. 1. DOI: https://doi.org/10.1117/1.JPE.8.032108
11. *Wang M.-L., Zang H.-J., Cheng B.-W.* 4-allyl-4-ethylmorpholinium chloride // Acta Cryst. E. 2008. Vol. 64, No. 10. P. o2013–o2013. DOI: https://doi.org/10.1107/S1600536808030201
12. *Михалічко Б. М., Миськів М. Г.* Патент. № 25450 А Україна, МКІ С30В 7/12, С30В 7/14. Спосіб одержання кристалічних модифікацій купрогалогенідних π-комплексів / (Україна). № 95083610; заявл. 01.08.95; опубл. 30.10.98. бюл. № 6. 1998. Р. 4.
13. CrysAlisPro, Version 1.171.37.33 (release 27-03-2014 crysalis171.net) Agilent Technologies 2014.

14. *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
15. *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
16. *Dolomanov O. V., Bourhis L. J., Gildea R. J.* et al. OLEX^2: 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
17. *Yang L., Powell D. R., Houser R. P.* Structural variation in copper(I) complexes with pyridylmethylamide ligands: structural analysis with a new four-coordinate geometry index, τ_4 // Dalt. Trans. 2007. No. 9. P. 955–964. DOI: https://doi.org/10.1039/B617136B

CRYSTAL STRUCTURE OF COPPER(I) HALIDE COMPLEXES WITH 1-ALLYLPYPIRIDINE-4-CARBONITRILE

A. Luba-Onufriichuk, O. Pavlyuk*

Ivan Franko National University of Lviv
Kyryla I Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
**e-mail: oleksiy.pavlyuk@lnu.edu.ua*

By alternating-current electrochemical synthesis, using a methanolic solution of 1-(allyl)piperidine-4-carbonitrile and $CuCl_2$, the compound $[NCC_5H_9NHC_3H_5Cu_2Cl_3]$ (**I**) was obtained in the form of single crystals. In contrast, direct interaction of a methanolic solution of 1-(allyl)piperidine-4-carbonitrile with CuI yielded crystals of the compound $[NCC_5H_9N(C_3H_5)CuI]$ (**II**). Single-crystal X-ray diffraction studies were performed for both complexes: for **I** space group $P2_1/c$, Z = 4, a = 13.3423(10), b = 6.7772(4), c = 14.1115(10) Å, V = 1 273.6(2) Å^3, $\rho_{calc.}$ = 2.006 g/cm^3, $\mu(MoK_\alpha)$ = 3.94 mm^{-1}, $\theta_{max.}$ = 57.4°, 10 280 measured, 2 831 used reflections, $R(F^2)$ = 0.030, S = 1.08; for **II** – space group $P2_1/n$, Z = 4, a = 8.1399(5), b = 15.4713(8), c = 9.1140(6) Å, V = 1 108.3(1) Å^3, $\rho_{calc.}$ = 2.042 g/cm^3, $\mu(MoK_\alpha)$ = 4.71 mm^{-1}, $\theta_{max.}$ = 57.4°, 4 373 measured, 3 989 used reflections, $R(F^2)$ = 0.036, S = 1.12.

In the crystal structures of the investigated compounds the copper(I) atoms adopt a distorted tetrahedral coordination environment: in compound **I**, one of the polyhedra is formed by the (C=C) bond of the ligand allyl group and three chlorine atoms, while the other is formed by a nitrogen atom of the nitrile group and three chlorine atoms; for complex **II**, the metal center exhibits a $[CuN_2I_2]$ coordination environment. In both structures, a three-dimensional metal–organic framework is realized: in compound $[NCC_5H_9NHC_3H_5Cu_2Cl_3]$ (**I**), it is constructed from infinite polymeric $\{Cu_2Cl_3\}_n^{n-}$ fragments linked by cationic organic ligands, whereas in compound $[NCC_5H_9NC_3H_5CuI]$ (II), it consists of isolated $\{Cu_2I_2\}$ dimers interconnected through the bidentate function of the 1-(allyl)piperidine-4-carbonitrile ligand.

Hydrogen contacts of the C(N)–H…Hal type play an important role in the formation of the crystal lattice of the studied compounds.

Keywords: coordination compounds, crystal structure, N-pypiridine derivatives; copper(I), σ-complex, π-complex.

Отримано 17.11.2025;
в остаточному вигляді – 12.01.2026;
прийнято до друку – 12.02.2026;
оприлюднено онлайн − 06.11.2026.