

**СИНТЕЗ ТА КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ГАЛОГЕНІДНИХ КОМПЛЕКСІВ Cu
З КАТІОНОМ N-АЛІЛ-4-ЦІАНОПІРИДИНІЮ***Павлюк О. В.¹, Лук'янов М. Ю.¹, Горешнік Е. А.²*¹Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 8,
79005 Львів, Україна²Інститут Йожефа Стефана, Ямова 39, SI-1000 Любляна, Словенія
pavalex@gmail.com

Сполуки Купруму віддавна цікавлять науковців як унікальним спектром фізичних властивостей, так і низкою цікавих особливостей з точки зору теорії хімічного зв'язку. Зокрема, комплекси згаданого елемента знаходять широке використання в галузі промислового металокомплексного каталізу, виробництва джерел світла, корозійного захисту. Відомо також про використання базованих на координаційних сполуках купруму медичних препаратах та сенсорів чутливих до біоагентів. Також досить добре вивчено використання піридинових лігандів в аспекті супрамолекулярного дизайну каркасних полімерів на основі перехідних металів. З такої точки зору цікаво було дослідити комплексоутворення N-аліл-4-ціанопіридиній катіону з галогенідами купруму.

Виходячи з вище наведеного, нами було добуто та рентгеноструктурно досліджено два купрогалогенідні комплекси складу $[\text{CNC}_5\text{H}_4\text{NC}_3\text{H}_5]_2\text{CuCl}_{3,75}\text{Br}_{0,25}$ (**I**) та $[\text{CNC}_5\text{H}_4\text{NC}_3\text{H}_5]\text{CuBr}_2$ (**II**).

Сполуку $[\text{CNC}_5\text{H}_4\text{NC}_3\text{H}_5]_2\text{CuCl}_{3,75}\text{Br}_{0,25}$ (**I**) синтезовано під час безпосередньої взаємодії в середовищі метанолу N-аліл-4-ціанопіридиній броміду та купрум(II) хлориду в присутності металічної міді. Впродовж 2 діб з маточного розчину виростили червоні призматичні кристали комплексу.

В умовах зміннострумного електрохімічного синтезу виходячи з N-аліл-4-ціанопіридиній броміду та купрум(II) нітрату в н-пропанольному розчині. Впродовж 2 діб на мідних електродах виростили темно-червоні призматичні кристали комплексу **II**.

Методом рентгеноструктурного аналізу монокристалу (New Gemini Atlas дифрактометр, MoK α -випромінювання, 25242 вимірних рефлексів для **I** та 5166 для **II**) із використанням пакету програм SHELX встановлено кристалічну структуру отриманих сполук (для **I** – $R = 0,023$, $R_w = 0,055$ для 5061 рефлексів та 261 параметрів; для **II** – $R = 0,051$, $R_w = 0,134$ для 2396 рефлексів та 129 параметрів).

В вершинах тетраедричного координаційного оточення атома Cu(II) в кристалічній структурі комплексу **I** знаходяться статистичні суміші атомів галогенів (у позиції X(1) співвідношення Cl/Br складає 0,97/0,03, X(2) – 0,96/0,04, X(3) – 0,93/0,07, X(4) – 0,88/0,12, відповідно). Разом з аніонами $[\text{CuX}_4]^{2-}$ структуру формують два кристалографічно незалежні $[\text{CNC}_5\text{H}_4\text{NC}_3\text{H}_5]^+$ катіони (незначно відрізняються значеннями міжатомних віддалей та валентних кутів). Додатково структура стабілізована сіткою слабких C–H...Br зв'язків.

Тетраедричне координаційне оточення атома Cu(I) в кристалічній структурі комплексу **II** утворюють чотири атоми брому. Завдяки містковій функції останніх, поліедри $\{\text{CuBr}_4\}$ з'єднані протилежними вершинами у незначно гофровані нескінченні поліаніонні утворення $\{\text{CuBr}_2\}_n^{n-}$, розташовані вздовж напрямку *a* елементарної комірки. Незважаючи на потенційну можливість π -комплексотворення алільної групи N-аліл-4-ціанопіридинію, подвійний зв'язок не бере участі в координації з атомами металу, а органічні катіони закріплені в порожнинах структури як електростатичною взаємодією, так і слабкими водневими зв'язками C–H...Br.