

УДК 548.736: 546.56

СИНТЕЗ ТА КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА БРОМІДНИХ КУПРО-КОМПЛЕКСІВ З КАТІОНОМ N-ЕТИЛІЗОХІНОЛІНІЮ

О. Павлюк

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

Під час взаємодії суміші N-етилізохіноліній броміду з купрум(II) бромідом в етанольному розчині в умовах зміннострумного електрохімічного синтезу добуто та рентгеноструктурно досліджено комплекси складу $[\text{C}_9\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_4(\text{I})$ та $[\text{C}_9\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}_3(\text{II})$: для **I** – просторова група $P2_1/c$, $a = 8,680(5)$, $b = 21,827(10)$, $c = 14,076(10)$ Å, $\beta = 104,05(4)$, $V = 2\,587(3)$ Å³, $Z = 4$, $D_c = 1,80$ г/см³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 7,03$ мм⁻¹, $\theta_{\text{max}} = 29^\circ$, 7093 вимірян рефлексів, 5 625 використано, $R(F^2) = 0,088$, $S = 0,99$; для **II** – просторова група $P\bar{1}$, $a = 8,1821(8)$, $b = 10,342(1)$, $c = 14,472(2)$ Å, $\alpha = 105,50(1)^\circ$, $\beta = 94,05(8)^\circ$, $\gamma = 93,537(9)^\circ$, $V = 1172,9(2)$ Å³, $Z = 2$, $D_c = 2,57$ г/см³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 6,05$ мм⁻¹, $\theta_{\text{max}} = 27^\circ$, 6041 вимірян рефлексів, 4 968 використано, $R(F^2) = 0,087$, $S = 1,01$.

Кристалічну структуру сполук побудовано із катіонів N-етилізохінолінію та деформованих тетраедрів CuBr_4^{2-} для (**I**) або ізольованих плоскотригональних аніонів CuBr_3^{2-} (у сполуці **II**), з'єднаних водневими зв'язками C–H...Br.

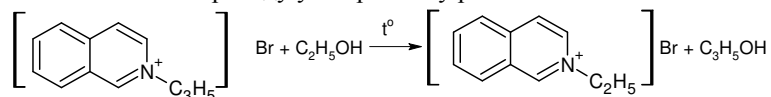
Ключові слова: комплекси Купруму, N-етилізохіноліній, кристалічна структура.

Металоорганічні каркаси (MOF), головно, використовують у галузі металокомплексного каталізу [1, 2]. Проте паралельно проводять дослідження щодо використання каркасних структур і в інший спосіб. Зокрема на основі MOF намагаються створити акумулятори водню [3], джерела світла [4]. Також металоорганічні каркаси привертають до себе увагу з точки зору теоретичних аспектів супрамолекулярної хімії [5].

Галогенкупратні каркаси досліджують чимало вчених у контексті доволі великої кількості топологічно відмінних способів побудови структури [6]. Структурна поведінка N-алільних похідних відчутно залежить не тільки від будови замісника, а й типу галогену, що бере участь у реакції [7]. Також раніше показано, що під час синтезу N-алільноліній броміду в етанольному розчині відбувається реакція переалкілювання [8], яка призводить до утворення, замість очікуваного ненасиченого N-похідного, суміші розмірно-подібних катіонів $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}(\text{C}_3\text{H}_5)$ та $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)$.

У такому контексті цікаво провести дослідження комплексоутворення N-етилізохіноліній броміду з купрум бромідом та обговорити особливості утворення і будови сполук $[\text{C}_9\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CuBr}_4(\text{I})$ та $[\text{C}_9\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CuBr}_3(\text{II})$.

Вихідний ліганд – N-етилізохіноліній бромід, добували реакцією переалкілювання N-алілізохіноліній броміду у 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 N-аліл- та N-етилізохіноліній броміди.

Чорні призматичні кристали сполуки $[\text{C}_9\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)]_2\text{CuBr}_4$ (**I**) утворилися в умовах зміннострумного електрохімічного синтезу через добу із спиртового розчину CuBr_2 та надлишку розчину суміші N-алілізохіноліній та N-етилізохіноліній бромідів в етанолі. Впродовж наступної доби в реакторі з'являлись безбарвні тонкі пластинки сполуки $[\text{C}_9\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)]_2\text{CuBr}_3$ (**II**).

Приблизні параметри ґратки та дифракційний клас сполук визначили з рентгенограм обертання та вайсенбергограм. Масив інтенсивностей для монокристалів комплексу **I** та **II** одержано на дифрактометрі P4 Siemens при 293 K з використанням $\text{MoK}\alpha$ -випромінювання, графітового монохроматора, ω -2 θ сканування (умови рентгівського експерименту наведено в табл. 1). Інтенсивності відбиттів виправлені на фактори Лоренца та поляризації. Дані рентгівського експерименту опрацьовано за допомогою пакета програм Enraf-Nonius Software [9]. Параметри ґратки уточнено МНК за 25 найбільш інтенсивними рефлексамі в межах кута дифракції 13–17° для сполуки **I** та за 74 рефлексамі в інтервалі 9–12° – для комплексу **II**. Структури розв'язані прямими методами з наступним застосуванням послідовних синтезів Фур'є. Атоми Гідрогену знайдено з різницевих синтезів Фур'є та уточнено в моделі «наїзника» разом з неводневими атомами. Усі обчислення проводили за допомогою пакета програм SHELX [10]. Дещо більші значення фактора розбіжності ($R(F)$) та зваженого фактора розбіжності ($R_w(F)$) спричинені як невисокою якістю монокристалів сполук, так і особливостями проведення дифракційного експерименту (кімнатною температурою під час зйомки, незначне розкладання сполук під дією рентгівського проміння). Проте значення залишкової електронної густини (0,92, –0,46 для комплексу **I** та 1,36, –1,46 $\text{e}\text{\AA}^{-3}$ – для **II**, відповідно), величина G_{Oof} (для обидвох сполук в межах точності дорівнює одиниці) і значення теплових параметрів атомного зміщення не залишають сумнівів у правильності розв'язання та уточнення моделі структури сполук **I** та **II**. Координати атомів і теплові параметри наведено в табл. 2, основні довжини зв'язків та валентні кути – у табл. 3.

Кристалічну структуру сполуки $[\text{C}_9\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)]_2\text{CuBr}_4$ побудовано з катіонів N-етилізохінолінію та аніонів CuBr_4^{2-} . До деформованого тетраедричного ($\tau'_4=0,78$, [11]) координаційного оточення атома купруму(І) входять чотири атоми Брому (рис. 1).

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

Кристалічну структуру сполуки $[\text{C}_9\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CuBr}_3]$ побудовано з катіонів N-етилізохінолінію та ізольованих тригонально-пласких аніонів CuBr_3^{2-} . Такий спосіб координації Cu(I) з галогенід іонами є унікальним: відомо лише кілька комплексів з подібними координаційними поліедрами атома металу. Для відносно великих за розміром аніонів йоду структурно підтверджено утворення ізольованих іонів CuI_3^{2-} у сполуках лише з доволі великими катіонами – органічними лігандами – 1,3,5-трис(бензімідазол-1-илметил)-2,4,6-триметилбенzenом та додецилдиметилсульфонатом, які відіграють головну структуроформуєчу роль [12, 13].

Таблиця 1

Кристаліграфічні параметри та умови рентгенівського експерименту для $[\text{C}_9\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CuBr}_4]$ (I) та $[\text{C}_9\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CuBr}_3]$ (II)

Параметр	I	II
Брутто формула	$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{CuBr}_4$	$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{CuBr}_3$
<i>M</i> , ат. од.	699,61	619,7
<i>T</i> , К	298	
Колір, форма	чорні призми	безбарвні пластинки
Дифрактометр	P4 Siemens	
Просторова група	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
<i>a</i> , Å	8,680(5)	8,1821(8)
<i>b</i> , Å	21,827(10)	10,342(1)
<i>c</i> , Å	14,076(10)	14,472(2)
α , °	90	105,50(1)
β , °	104,05(4)	94,050(9)
γ , °	90	93,537(9)
<i>V</i> , Å ³	2587 (3)	1172,9(2)
<i>Z</i>	4	2
$\rho_{\text{вим.}}$, г/см ³	1,80	2,57
<i>F</i> (000)	1356	608
λ , Å	0,71069	
$\mu_{\text{Мо}}$, мм ⁻¹	7,03	6,05
<i>hkl</i>	-11 < <i>h</i> < 1 -27 < <i>k</i> < 1 -17 < <i>l</i> < 18	-10 < <i>h</i> < 1 -12 < <i>k</i> < 12 -18 < <i>l</i> < 18
Кількість відбить: виміряних	7093	6041
незалежних з $F > 4\sigma F$	5625	2754
$2\theta_{\text{макс}}$, град.	58	54
Кількість уточнених параметрів	262	253
Вагова схема*	$[\sigma^2(F_{\text{вим.}}^2) + (0,089P)^2]^{-1}$	$[\sigma^2(F_{\text{вим.}})^2 + 0,0185(P)^2 + 0,28P]^{-1}$
<i>R</i> (<i>F</i>)	0,088	0,087
<i>R_w</i> (<i>F</i>)	0,26	0,29
<i>Goof</i>	0,99	1,01

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

Літературні відомості про хлоридні та бромідні варіанти реалізації стехіометрії аніона ML_3^{2-} ще більш обмежені: спектроскопічно описано існування іонів $CuCl_3^{2-}$ [14] та $CuBr_3^{2-}$ [15] у системах, що містять відносно прості неорганічні солі та кислоти. Важливою особливістю структури є практична відсутність водневих зв'язків (табл. 4).

Автор висловлює подяку доктору Д. Шоллмейєрові (Університет імені Гутенберга, Майнц, Німеччина) за проведення дифракційного експерименту та професору Миськіву М. Г. (Львівський національний університет) за корисні зауваження стосовно тексту статті.

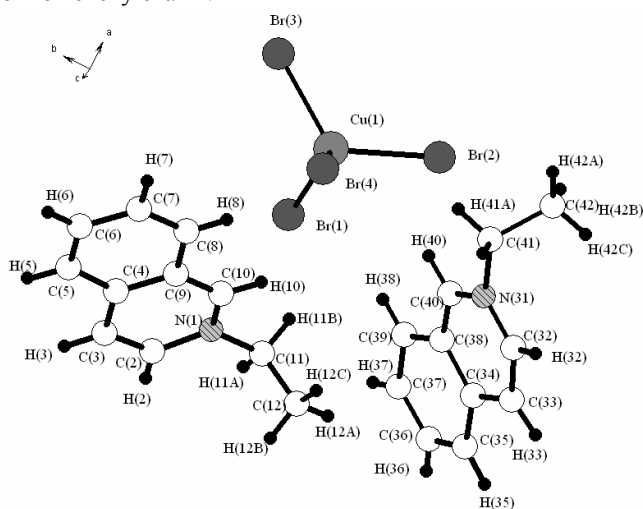


Рис. 1. Проекція асиметричних одиниць у комплексі $[C_9H_7N(C_2H_5)]_2CuBr_4$

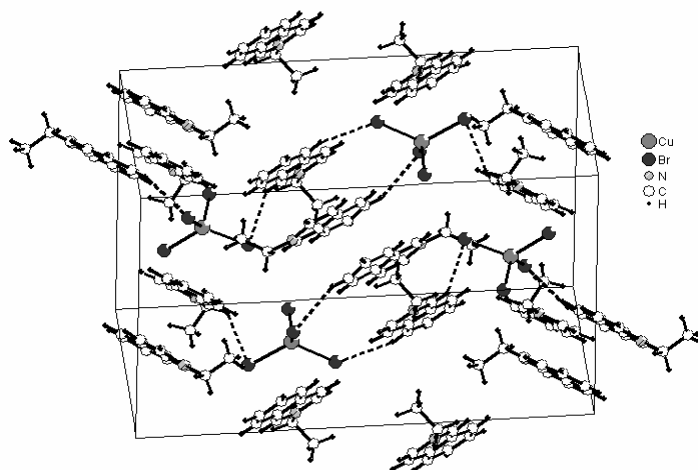
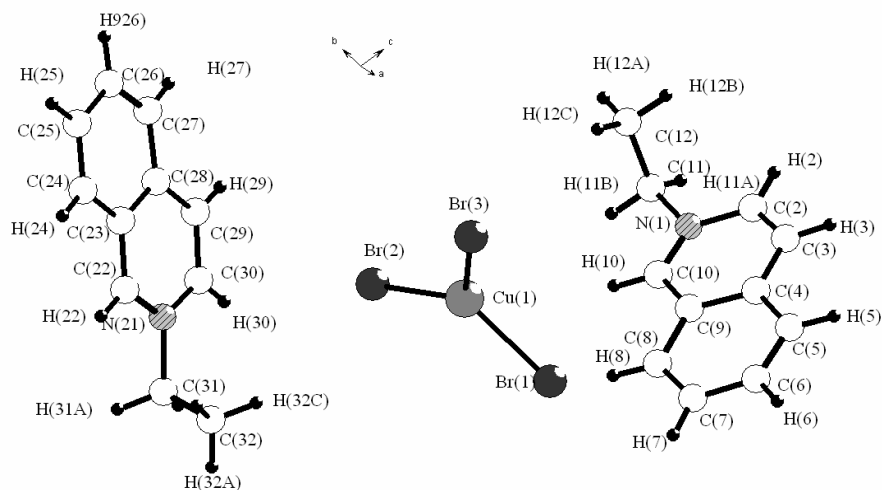
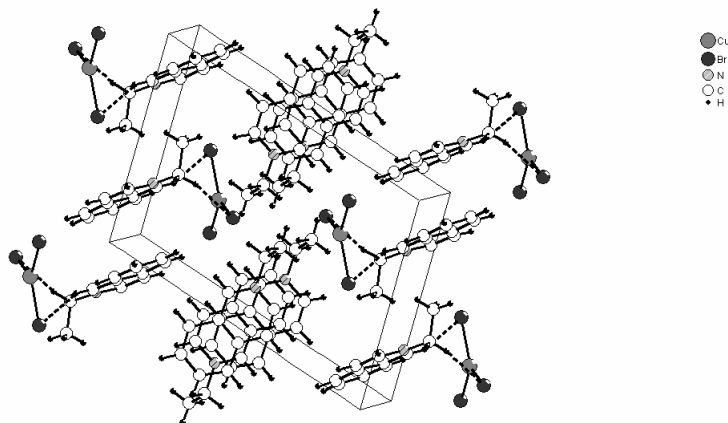


Рис. 2. Упаковка топологічних одиниць та водневі контакти в структурі $[C_9H_7N(C_2H_5)]_2CuBr_4$

Рис. 3. Проекція асиметричних одиниць у структурі $[\text{C}_9\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)]\text{CuBr}_2$ Рис. 4. Упаковка топологічних одиниць та водневі контакти в структурі сполуки $[\text{C}_9\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)]_2\text{CuBr}_3$

Таблиця 2

Координати атомів та їхні параметри теплових зміщень у структурі сполук $[\text{C}_9\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)]_2\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_4$ (I) та $[\text{C}_9\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)]_2\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}_3$ (II)

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{екв}}/U_{130}, \text{\AA}^2*$
I					
Cu(1)	4e	0,7365(2)	0,34959(8)	0,2227(1)	0,0774(6)
Br(1)	4e	0,8052(2)	0,33874(9)	0,3973(1)	0,0957(6)
Br(2)	4e	0,8056(3)	0,25284(9)	0,1723(2)	0,1277(9)
Br(3)	4e	0,8787(2)	0,43972(8)	0,2053(1)	0,1091(7)
Br(4)	4e	0,4649(2)	0,36635(11)	0,1177(2)	0,1308(9)
N(1)	4e	0,342(2)	0,3667(8)	0,440(1)	0,105(5)
C(2)	4e	0,228(2)	0,4099(11)	0,441(1)	0,096(6)

Продовження табл. 2

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{екв}}/U_{\text{ізо}}, \text{Å}^{-2*}$
H(2)	4e	0,1290	0,4071	0,398	0,115*
C(3)	4e	0,260(2)	0,4568(10)	0,506(2)	0,113(7)
H(3)	4e	0,1842	0,4869	0,506	0,136
C(4)	4e	0,421(2)	0,4602(8)	0,580(1)	0,085(5)
C(5)	4e	0,470(3)	0,5090(9)	0,650(2)	0,117(8)
H(5)	4e	0,3986	0,5406	0,651	0,141
C(6)	4e	0,623(4)	0,512(1)	0,717(2)	0,16(1)
H(6)	4e	0,6491	0,5439	0,762	0,191
C(7)	4e	0,727(3)	0,467(1)	0,715(2)	0,15(1)
H(7)	4e	0,8281	0,4686	0,756	0,174
C(8)	4e	0,689(2)	0,4185(9)	0,654(1)	0,094(5)
H(8)	4e	0,7620	0,3870	0,657	0,112
C(9)	4e	0,529(2)	0,4139(8)	0,580(1)	0,076(4)
C(10)	4e	0,487(2)	0,3694(8)	0,512(1)	0,087(5)
H(10)	4e	0,5598	0,3382	0,512	0,104
C(11)	4e	0,294(3)	0,316(1)	0,365(1)	0,155(9)
H(11A)	4e	0,2057	0,330	0,313	0,186
H(11B)	4e	0,3820	0,307	0,336	0,186
C(12)	4e	0,248(2)	0,261(1)	0,404(1)	0,134(8)
H(12A)	4e	0,2203	0,231	0,353	0,201
H(12B)	4e	0,1587	0,2681	0,4311	0,201
H(12C)	4e	0,3354	0,2455	0,4545	0,201
N(31)	4e	0,711(2)	0,1386(9)	0,413(1)	0,104(5)
C(32)	4e	0,639(3)	0,088(1)	0,431(1)	0,115(7)
H(32)	4e	0,6889	0,0635	0,4826	0,138
C(33)	4e	0,480(2)	0,0716(9)	0,372(1)	0,089(5)
H(33)	4e	0,4353	0,0343	0,383	0,107
C(34)	4e	0,392(2)	0,1123(8)	0,298(1)	0,079(4)
C(35)	4e	0,225(2)	0,1013(9)	0,237(1)	0,104(6)
H(35)	4e	0,1714	0,0666	0,249	0,125
C(36)	4e	0,150(2)	0,141(1)	0,164(1)	0,114(7)
H(36)	4e	0,0487	0,132	0,126	0,137
C(37)	4e	0,221(3)	0,192(1)	0,147(2)	0,120(8)
H(37)	4e	0,1682	0,219	0,0991	0,144
C(38)	4e	0,384(3)	0,2055(9)	0,203(1)	0,110(6)
H(38)	4e	0,4330	0,2410	0,187	0,132
C(39)	4e	0,471(2)	0,1647(8)	0,281(1)	0,077(4)
C(40)	4e	0,629(2)	0,1747(8)	0,341(1)	0,095(5)
N(21)	2i	0,670(1)	0,6834(9)	-0,0598(6)	0,057(3)
C(22)	2i	0,512(1)	0,707(1)	-0,0583(7)	0,054(4)
H(22)	2i	0,43423	0,65366	-0,10524	0,064
C(23)	2i	0,464(1)	0,813(1)	0,0152(7)	0,055(4)
C(24)	2i	0,295(1)	0,836(1)	0,0216(9)	0,067(4)
H(24)	2i	0,21391	0,77883	-0,02081	0,081
C(25)	2i	0,253(2)	0,942(1)	0,0895(9)	0,073(5)
H(25)	2i	0,14315	0,95899	0,09217	0,088
C(26)	2i	0,371(2)	1,027(1)	0,1562(9)	0,077(5)
H(26)	2i	0,33807	1,09986	0,20249	0,092

Закінчення табл. 2

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{екв}}/U_{\text{ізо}}, \text{Å}^{2*}$
C(27)	2i	0,533(1)	1,006(1)	0,1544(8)	0,065(4)
H(27)	2i	0,61106	1,06337	0,19882	0,078
C(28)	2i	0,584(1)	0,894(1)	0,0841(7)	0,053(4)
C(29)	2i	0,748(1)	0,864(1)	0,0795(9)	0,070(5)
H(29)	2i	0,82893	0,91565	0,12532	0,085
C(30)	2i	0,790(1)	0,759(1)	0,0063(10)	0,072(5)
H(30)	2i	0,89867	0,73890	0,00209	0,086
C(31)	2i	0,718(2)	0,573(1)	-0,1423(8)	0,067(4)
H(31A)	2i	0,65671	0,57478	-0,20184	0,081
H(31B)	2i	0,83395	0,58581	-0,14922	0,081
C(32)	2i	0,679(2)	0,439(1)	-0,122(1)	0,089(6)
H(32A)	2i	0,70879	0,36786	-0,17430	0,134
H(32B)	2i	0,56408	0,42675	-0,11520	0,134
H(32C)	2i	0,74126	0,43717	-0,06349	0,134

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

Таблиця 3

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

Зв'язок	$d, \text{Å}$	Кут	$\omega, ^\circ$
I			
Br(1)–Cu(1)	2,396(3)	Br(2)–Cu(1)–Br(3)	122,5(1)
Br(2)–Cu(1)	2,351(3)	Br(2)–Cu(1)–Br(1)	101,7(1)
Br(3)–Cu(1)	2,367(3)	Br(3)–Cu(1)–Br(1)	100,5(1)
Br(4)–Cu(1)	2,486(3)	Br(2)–Cu(1)–Br(4)	103,2(1)
N(1)–C(2)	1,37(2)	Br(3)–Cu(1)–Br(4)	105,0(1)
N(1)–C(10)	1,41(2)	Br(1)–Cu(1)–Br(4)	126,0(1)
N(1)–C(11)	1,52(2)	C(2)–N(1)–C(10)	119(2)
C(2)–C(3)	1,35(2)	C(3)–C(2)–N(1)	120(2)
C(3)–C(4)	1,52(2)	C(2)–C(3)–C(4)	120(2)
C(4)–C(9)	1,38(2)	C(9)–C(4)–C(5)	117(2)
C(4)–C(5)	1,44(2)	C(9)–C(4)–C(3)	119(2)
C(5)–C(6)	1,43(3)	C(7)–C(8)–C(9)	122(2)
C(6)–C(7)	1,34(3)	C(10)–C(9)–C(4)	117(2)
C(7)–C(8)	1,34(3)	C(10)–C(9)–C(8)	125(2)
C(8)–C(9)	1,52(2)	C(4)–C(9)–C(8)	118(2)
C(9)–C(10)	1,35(2)	C(32)–N(31)–C(40)	116(2)
C(11)–C(12)	1,42(2)	C(32)–N(31)–C(41)	121(2)
N(31)–C(32)	1,31(2)	C(40)–N(31)–C(41)	122(2)
N(31)–C(40)	1,34(2)	N(31)–C(32)–C(33)	122(2)
N(31)–C(41)	1,60(2)	C(34)–C(33)–C(32)	121(2)
C(32)–C(33)	1,48(2)	C(39)–C(34)–C(33)	116(2)
C(33)–C(34)	1,44(2)	C(39)–C(34)–C(35)	119(2)
C(34)–C(39)	1,38(2)	C(33)–C(34)–C(35)	125(2)
C(34)–C(35)	1,51(2)	C(36)–C(35)–C(34)	123(2)
C(35)–C(36)	1,39(2)	C(37)–C(38)–C(39)	122(2)
C(36)–C(37)	1,32(3)	C(34)–C(39)–C(40)	118(2)

Закінчення табл. 3

Зв'язок	<i>d</i> , Å	Кут	ω , °
C(37)–C(38)	1,47(3)	C(34)–C(39)–C(38)	116(2)
C(38)–C(39)	1,47(2)	C(40)–C(39)–C(38)	126(2)
C(39)–C(40)	1,44(2)	N(31)–C(40)–C(39)	127(2)
C(41)–C(42)	1,52(3)	C(42)–C(41)–N(31)	115(2)
II			
Cu(1)–Br(2)	2,367(2)	Br(2)–Cu(1)–Br(3)	120,48(9)
Cu(1)–Br(3)	2,371(2)	Br(2)–Cu(1)–Br(1)	123,69(8)
Cu(1)–Br(1)	2,374(2)	Br(3)–Cu(1)–Br(1)	115,62(8)
N(1)–C(1)	1,31(2)	C(1)–N(1)–C(3)	120(1)
N(1)–C(3)	1,35(2)	C(1)–N(1)–C(11)	120(1)
N(1)–C(11)	1,53(2)	C(3)–N(1)–C(11)	120(1)
C(3)–C(4)	1,31(2)	C(4)–C(3)–N(1)	122(1)
C(4)–C(9)	1,41(2)	C(3)–C(4)–C(9)	122(1)
C(9)–C(10)	1,41(2)	C(7)–C(8)–C(9)	118(2)
C(9)–C(8)	1,43(2)	C(6)–C(7)–C(8)	124(2)
C(8)–C(7)	1,38(2)	C(7)–C(6)–C(5)	121(1)
C(7)–C(6)	1,34(2)	C(6)–C(5)–C(10)	119(2)
C(6)–C(5)	1,37(2)	N(1)–C(1)–C(10)	123(1)
C(5)–C(10)	1,46(2)	C(12)–C(11)–N(1)	110(1)
C(10)–C(1)	1,363(17)	C(13)–N(21)–C(14)	124(1)
C(11)–C(12)	1,50(2)	C(13)–N(21)–C(22)	117(1)
N(21)–C(13)	1,323(15)	C(14)–N(21)–C(22)	119(1)
N(21)–C(14)	1,372(16)	N(21)–C(13)–C(21)	119(1)
N(21)–C(22)	1,518(15)	C(13)–C(21)–C(20)	120(1)
C(13)–C(21)	1,396(16)	C(13)–C(21)–C(16)	120(1)
C(21)–C(20)	1,400(15)	C(20)–C(21)–C(16)	120(1)
C(21)–C(16)	1,438(16)	C(17)–C(16)–C(21)	120(1)
C(16)–C(17)	1,335(18)	C(16)–C(17)–C(18)	122(1)
C(17)–C(18)	1,39(2)	C(19)–C(18)–C(17)	121(1)
C(18)–C(19)	1,36(2)	C(18)–C(19)–C(20)	120(1)
C(19)–C(20)	1,43(2)	C(15)–C(20)–C(21)	119(1)
C(20)–C(15)	1,39(2)	C(15)–C(20)–C(19)	123(1)
C(15)–C(14)	1,39(2)	C(21)–C(20)–C(19)	118(1)
C(22)–C(23)	1,51(2)	C(14)–C(15)–C(20)	119(1)

Таблиця 4

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

D–H...A	D–H, Å	H...A, Å	D...A, Å	D–H...A, °
I				
C(6)–H(6)...Br(4) ⁱ	0,93	2,92	3,732(3)	147
C(35)–H(35)...Br(3) ⁱ	0,93	2,90	3,778(3)	158
C(40)–H(40)...Br(2)	0,93	2,83	3,555(3)	135
II				
C(22)–H(22)...Br(2) ⁱⁱ	0,93	2,92	3,78(1)	153
C(31)–H(31A)...Br(3)	0,97	2,88	3,81(1)	163

(i) 1-x, -1/2+y, 1/2-z; (ii) 1-x, 1-y, -z.

1. *Czaja A. U., Trukhan N., Muller M.* Industrial applications of metal-organic frameworks // *Chem. Soc. Rev.* 2009. Vol. 38. N 5. P. 1284–1293.
2. *Lee J. Y., Farha O. K., Roberts J. et al.* Metal-organic framework materials as catalysts // *Chem. Soc. Rev.* 2009. Vol. 38. N 5. P. 1450–1459.
3. *Murray L. J., Dinca M., Long J. R.* Hydrogen storage in metal-organic frameworks // *Chem. Soc. Rev.* 2009. Vol. 38. N 5. P. 1294–1314.
4. *Allendorf M. D., Bauer C. A., Bhakta R. K., Houk R. J. T.* Luminescent metal-organic frameworks // *Chem. Soc. Rev.* 2009. Vol. 38. N 5. P. 1330–1352.
5. *Perry J. J., Perman J. A., Zaworotko M. J.* Design and synthesis of metal-organic frameworks using metal-organic polyhedra as supermolecular building blocks // *Chem. Soc. Rev.* 2009. Vol. 38. N 5. P. 1400–1417.
6. *Jagner S., Dance I.* Questions for crystal engineering of halocuprate complexes: concepts for a difficult system // *Cryst. Eng. Comm.* 2004. Vol. 6. N 46. P. 257–275.
7. *Pavlyuk O. V., Mykhalichko B. M., Mys'kiv M. G.* Structural chemistry of Cu(I) allyl and acetylene pi-complexes // *Russ. J. Coord. Chem.* 2004. Vol. 30. N 3. P. 159–183.
8. *Павлюк О., Миськів М.* Синтез та кристалічна структура купрокомплексів з N-етил/алілізохінолінієм // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* 2016. Т. 57. № 1. С. 128–137.
9. Enraf-Nonius (1989). CAD-4 Software. Version 5. Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands
10. *Sheldrick G.* SHELXL97. Program for refinement of crystal structures. University of GöttingeN Germany, 1997.
11. *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. Vol. 9. P. 955–964.
12. *Paulsson H., Berggrund M., Fischer A., Kloo L.* Iodoargentates and cuprates stabilized by sulfonium cations with long alkyl chains // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2003. N 12. P. 2352–2355.
13. *Su C.-Y., Cai Y.-P., Chen C.-L. et al.* Self-assembly of trigonal-prismatic metallocages encapsulating BF_4^- or CuI_3^{2-} as anionic guests: structures and mechanism of formation // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002. Vol. 41. N 18. P. 3371–3375.
14. *Davis D. D., Stevenson K. L., Davis C. R.* Photooxidation of dichloro- and trichlorocuprate(I) ions in acid solution // *J. Am. Chem. Soc.* 1978. Vol. 100. N 17. P. 5344–5349.
15. *Stevenson K. L., Grush M. M., Kurtz K. S.* Equilibria and spectra of mono- and polynuclear bromocuprate(I) complexes in aqueous solution // *Inorg. Chem.* 1990. Vol. 29. N 17. P. 3150–3153.

**SYNTHESIS AND CRYSTALL STRUCTURE OF COPPER BROMIDE
N-ETHYLISOQUINOLINIUM COMPLEXES****O. Pavlyuk**

*Ivan Franko National University of Lviv,
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 $[\text{C}_9\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_4]$ (I) and $[\text{C}_9\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}_3]$ (II) were obtained and X-ray structurally characterized: for I – sp. gr. $P2_1/c$, $a = 8,680(5)$, $b = 21,827(10)$, $c = 14,076(10)$ Å, $\beta = 104,05(4)$, $V = 2587(3)$ Å³, $Z = 4$, $D_c = 1,80$ г/см³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 7,03$ мм⁻¹, $\theta_{\text{max}} = 29^\circ$, 7093 measured, 5625 used, $R(F^2) = 0,088$, $S = 0,99$; for II – sp. gr. $P\bar{1}$, $a = 8,1821(8)$, $b = 10,342(1)$, $c = 14,472(2)$ Å, $\alpha = 105,50(1)^\circ$, $\beta = 94,05(8)^\circ$, $\gamma = 93,537(9)^\circ$, $V = 1172,9(2)$ Å³, $Z = 2$, $D_c = 2,57$ г/см³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 6,05$ мм⁻¹, $\theta_{\text{max}} = 27^\circ$, 6041 measured, 4968 used, $R(F^2) = 0,087$, $S = 1,01$.

The crystal structure of $[\text{C}_9\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_4]$ is built of N-ethylisoquinolinium cations and distorted due to Jahn-Teller effect CuBr_4^{2-} tetrahedra additionally connected through C–H...Br hydrogen bonds.

In $[\text{C}_9\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}_3]$ crystal structure copper(I) is surrounded by free bromide ion in trigonal manner. N-ethylisoquinolinium cations anchored to inorganic anion due to electrostatic forces only.

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

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2016

Прийнята до друку 04.01.2017