

# СТРУКТУРНИЙ АСПЕКТ ВЗАЄМОДІЇ СОЛЕЙ CuX (X= Cl, Br, CN) З ГАЛОГЕНІДАМИ N-АЛІЛ –ПІРИДИНІЮ, –ХІНОЛІНІЮ ТА –ІЗОХІНОЛІНІЮ

*Павлюк О.В.*

Львівський національний університет імені Івана Франка  
pavalex@rambler.ru

Раніше проведені дослідження комплексоутворення галогенідів Cu(I) з N-алільними похідними як ациклічних амінів, так і поліазотистих ароматичних гетероциклів [1, 2] показали, що поява у структурі  $\pi$ -координованої міді(I) суттєво залежить від природи радикалу, зв'язаного з алільною групою. Тому було цікаво докладніше дослідити цей процес, зокрема взаємодію галогенідів Cu(I) з N-алільними похідними моноазотистих гетероциклів.

Методом зміннострумного електрохімічного синтезу (прямою взаємодією компонентів у випадку CuCN) було добуто і досліджено кристалічну структуру 25 сполук хлориду і бромиду міді(I) з галогенідами N-аліл-піридинію, -хінолінію та -ізохінолінію.

Виявлено, що у сполуках Cu(I) з N-алілхінолінієм взаємодія Cu(I)–(C=C) відсутня, тоді як у галогенідних комплексах Cu(I) з N-алільними онієвими солями піридину та ізохіноліну [3, 4] виникає взаємодія Cu(I)–(C=C), при цьому зв'язок C=C видовжується аж до 1.376(2)Å.

Реакція алілбромиду з ізохіноліном в етанолі (а не в хлороформі), на відміну від аналогічної реакції з хіноліном, дає N-етилізохіноліній бромід, з яким отримано комплекси  $[\text{C}_9\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)][\text{C}_9\text{H}_7\text{N}(\text{C}_3\text{H}_5)]\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_4$  і  $[\text{C}_9\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)]\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}_2$ .

Катіон N-алілхінолінію в присутності CuCN зазнає невідомої раніше каталітичної циклодимеризації, внаслідок чого виникають комплекси  $[\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2]\text{CuX}_2$  (X= Cl, Br), у яких взаємодія Cu(I)–(C=C) також відсутня. У випадку N-алілхіноліній йодиду утворюється сіль  $[\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2]\text{I}$ , оскільки мало розчинний CuI виділяється у вільному стані.

У розглянутих комплексах важливу роль відіграють водневі зв'язки (C)H...X довжиною 2.67(8)–3.12(7)Å, які стабілізують структуру двояким чином: а) об'єднують окремі структурні одиниці у тривимірну періодичність, б) сприяють перерозподілу електронної густини між ароматичним кільцем онієвого катіона та Cu(I). Навіть відсутність взаємодії Cu(I)–(C=C) у N-алілхінолінієвих комплексах компенсується ефективними водневими контактами  $(\text{C}_{\text{c}_3\text{H}_5})\text{H}\dots\text{X}$  (X= Cl, Br). З іншого боку, ефективність водневих зв'язків безпосередньо впливає на ступінь полімерності відповідного неорганічного аніона  $(\text{Cu}_m\text{Cl}_n)^{n-m}$ : по мірі зменшення ефективності контактів (C)H...X ускладнюються неорганічні фрагменти  $\text{Cu}_2\text{X}_4$ ,  $(\text{Cu}_2\text{X}_3)_n$ ,  $(\text{Cu}_4\text{X}_6)_n$ , які відповідають комплексам  $[\text{iso-C}_9\text{H}_7\text{N}(\text{C}_3\text{H}_5)]\text{CuCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{C}_9\text{H}_7\text{N}(\text{C}_3\text{H}_5)]\text{Cu}_2\text{Cl}_3$  і  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}(\text{C}_3\text{H}_5)]\text{Cu}_2\text{Cl}_3$ .



1. Мыськів М. Г., Олійник В. В. // Коорд. химия. 1995. Т. 21. №4. С. 290-310.
2. Горешник Е. А., Мыськів М. Г. // XXI Международная Чугаевская конференция по координационной химии. 10-13 июня 2003 года, Киев, тез. докладов, С. 65.
3. Pavlyuk O. V., Goreschnik E. A., Ciunik Z., Mys'kiv M. G. // Z. Anorg. Allg. Chem. (in press)
4. Филинчук Я. Е., Павлюк А. В., Цюник Л. З., Мыськів М. Г. // Коорд. химия. 2004. Т.30. №11. С. 863-873.