

УДК 548.736:546.561

СИНТЕЗ ТА КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА  $\pi$ -КОМПЛЕКСУ КУПРУМУ(I) З  
ТЕТРААЛЛАМОНІЙ ХЛОРИДОМ СКЛАДУ  $K_3[Cu_{12}Cl_{16}N(C_3H_5)_4]$

Т. Ленківська<sup>1</sup>, О. Павлюк<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Національний лісотехнічний університет України,  
вул. Ген. Чупринки, 103, 79057 Львів, Україна

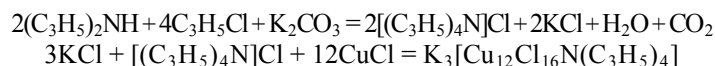
<sup>2</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна

Методом зміннострумового електрохімічного синтезу вперше отримано та рентгеноструктурно досліджено  $\pi$ -комплекс  $CuCl$  з тетрааліламоній хлоридом складу  $K_3[Cu_{12}Cl_{16}N(C_3H_5)_4]$ :  $P4_2/n$ ,  $Z=2$ ,  $a=9,9598(4)$  Å,  $c=19,0010(8)$  Å,  $V=1884,9(1)$  Å<sup>3</sup>. У структурі сполуки до координаційного оточення двох атомів Купруму входять лише галогени, натомість третій атом  $Cu(I)$  бере участь у  $\pi$ -взаємодії. Місткова функція атомів Хлору приводить до утворення ланцюжкових купрогалогенідних аніонів  $(Cu_3Cl_4)_n^-$ , які зв'язані з центросиметричними тетраденатними йонами  $N(C_3H_5)_4^+$  у тривимірний металоорганічний каркас, у порожнинах якого містяться катіони  $K^+$ .

*Ключові слова:* кристалічна структура,  $\pi$ -комплекс, Купрум(I), четвертинні солі амонію, хлорокупрати(I), N-алільні похідні.

Купрум(I)-олефінові комплекси відіграють важливу роль у біохімічних процесах, а також у сучасній металоорганічній хімії, наприклад, як каталізатори [1–4]. Тому важливим є вивчення кристалічної структури  $\pi$ -комплексів  $Cu(I)$  з похідними нітрогеновмісних органічних речовин, зокрема, з алільними солями амонію, які досі були поза увагою дослідників, адже визначено структури лише двох кристалічних комплексів  $CuCl$  і  $CuBr$  з триетилаліламоній (*meaa*) хлоридом  $[(meaa)Cu^I_3Cl_4]$ ,  $[(meaa)Cu^I_3Br_{3,86}Cl_{0,14}]$ ,  $(meaa)_2Cu^II_2Cl_4$  [5]. Хоча саме ці органічні похідні амонію є найбільш цікавими з огляду на можливість контролювати склад і будову багатоядерних купрохлоридних фрагментів кристалічної структури заміною одного чи кількох замісників біля атома Нітрогену, подібно до комплексів четвертинних солей етилендіамінію [6]. Саме тому цікаво дослідити комплексоутворення  $Cu(I)$  з тетрааліламоній хлоридом.

Сполуку  $K_3[Cu_{12}Cl_{16}N(C_3H_5)_4]$  (I) отримано в умовах зміннострумного електрохімічного синтезу (початкова напруга – 0,4 В, початкова сила струму – 0,49 мА, мідні електроди) з метанольного розчину, що містив 0,8 г (6 ммоль)  $CuCl_2$ , 0,05 г (0,5 ммоль) діаліламіну та 0,075 г (1 ммоль) аліл хлориду за наявності 0,035 г (0,25 ммоль) калій карбонату:



Упродовж одного тижня на металевих електродах утворювались безбарвні призми.

Фотометодом оцінено якість кристалів та визначено попередні значення параметрів комірки. Масив експериментальних даних отримано на автоматичному дифрактометрі KM4 CCD (умови рентгенівського експерименту наведені в табл. 1). Розташування атомів в елементарній комірці визначено прямими методами та з різницевих синтезів Фур'є, уточнено методом найменших квадратів у повноматричному анізотропному наближенні. Координати атомів Гідрогену визначено з геометричних міркувань і уточнено ізотропно в моделі "вершника". Поправку на поглинання введено аналітичним методом. Структуру розшифровано за допомогою пакета програм SHELX [7]. Координати атомів і теплові параметри наведені в табл. 2, основні довжини зв'язків та валентні кути – у табл. 3.

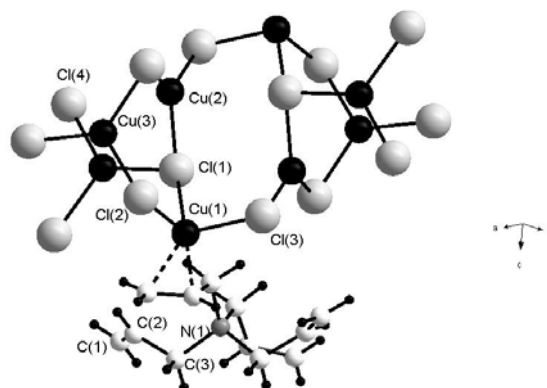
Координаційне оточення атома Cu(1) у дослідженій сполуці – тригональна піраміда з двох атомів Хлору (віддаль Cu(1)–Cl становить 2,292(2)–2,308(2) Å) і зв'язку C=C алільної групи катіона в екваторіальній площині та ще одного атома Хлору в апікальному положенні (Cu(1)–Cl<sub>ап</sub> – 2,649(2) Å) (рис. 1). Атом Хлору розміщений значно ближче до атомів металу, ніж у раніше вивчених купрохлоридних комплексах [5, 8, 9], де відповідне значення становить 2,685(2)–2,759(3) Å.

Таблиця 1

Кристалографічні параметри та умови рентгенівського експерименту

Параметр	Значення
Брутто формула	K <sub>3</sub> Cu <sub>12</sub> Cl <sub>16</sub> NC <sub>12</sub> H <sub>20</sub>
<i>M</i> , ат. од.	3250,77
Розмір кристала	0,09×0,08×0,07
<i>T</i> , К	293(2)
Колір, форма	безбарвні призми
Дифрактометр	KM4 CCD
Просторова група	<i>P</i> 4 <sub>2</sub> / <i>n</i>
<i>a</i> , Å	9,9598(4)
<i>c</i> , Å	19,0010(8)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1884,9(1)
<i>Z</i>	2
$\rho_{\text{вим.}}$ , г/см <sup>3</sup>	2,80
$\rho_{\text{розр.}}$ , г/см <sup>3</sup>	2,864
<i>F</i> (000)	1552
$\lambda$ , Å	0,71073
$\mu_{\text{Mo}}$ , мм <sup>-1</sup>	8,10
<i>hkl</i>	-13 < <i>h</i> < 12 -13 < <i>k</i> < 13 -22 < <i>l</i> < 25
Кількість відбить: вимірних	20088
незалежних з <i>F</i> >4 $\sigma$ <i>F</i>	1723
2 $\theta_{\text{макс}}$ , град.	58
Кількість уточнених параметрів	100
Вагова схема*	$[\sigma^2(F_{\text{вим}})^2 + (0,105P)^2 + 7,360P]^{-1}$
<i>R</i> ( <i>F</i> )	0,067
<i>R<sub>w</sub></i> ( <i>F</i> )	0,171
<i>Goof</i>	1,10

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

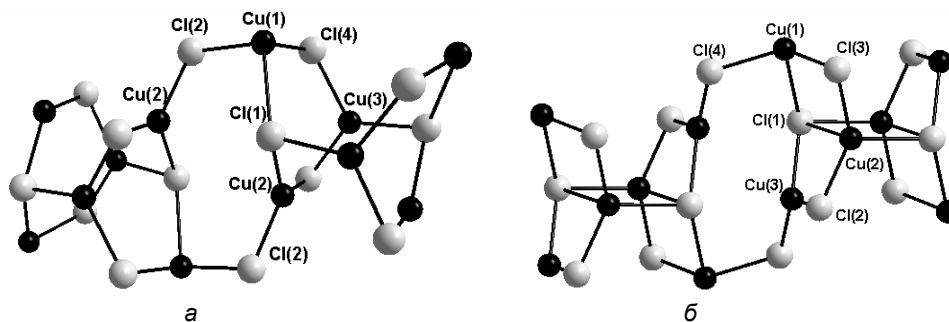
Рис.1. Фрагмент структури  $K_3[Cu_{12}Cl_{16}(C_3H_5)_4N]$ 

Довжина координованого подвійного зв'язку  $C(1)=C(2)$  становить  $1,36(1) \text{ \AA}$ , віддаль  $Cu(1)-m$  (де  $m$  – середина зв'язку  $C=C$ ) –  $1,98(1) \text{ \AA}$ , що разом зі значенням кута  $C(1)-Cu(1)-C(2)$   $37,95^\circ$  свідчить про достатньо ефективну  $\pi$ -взаємодію [10].

Плоско-тригональне оточення атомів  $Cu(2)$  і  $Cu(3)$  складається лише з атомів галогену ( $Cu-Cl$  –  $2,216(2)$ - $2,321(2) \text{ \AA}$  (див. рис. 1). Місткова функція хлорид-іонів приводить до утворення у структурі I деформованих шестичленних кілець  $Cu_3Cl_3$  з конформацією ванни, які об'єднані атомами  $Cl(2)$  у восьмичленні цикли, але без поперечних контактів  $Cu(3)-Cl(1)$  (рис. 2, а), як у структурі  $[(C_2H_5)_3(CH_2=CH-CH_2)N]Cu_3Cl_4$  [5] (див. рис. 2, б).

Завдяки  $\pi$ -координації з атомами металу центросиметричні катіони тетрааліламоній хлориду сполучені з неорганічними аніонами в тривимірний каркас, у порожнинах якого містяться йони Калію (рис. 3).

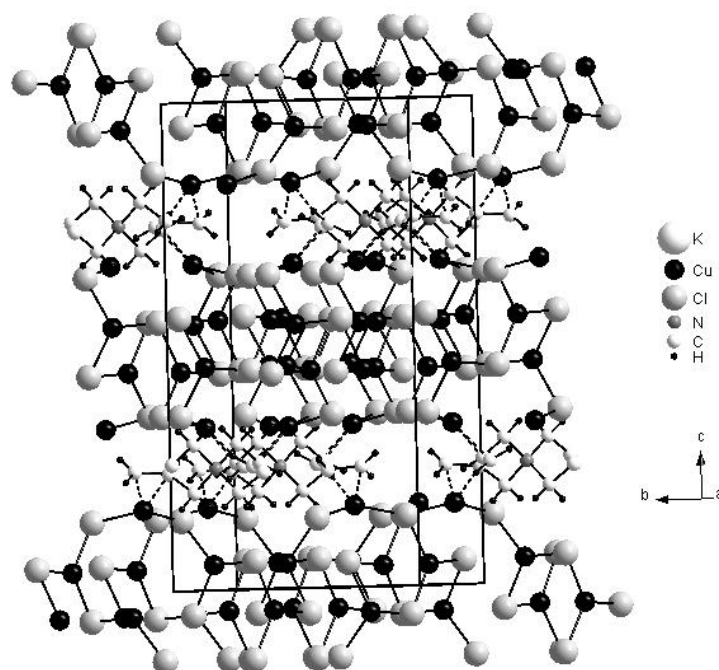
Відомо, що в гомогенних системах  $KCl-CuCl-H_2O$  утворюються каталітично активні багатоядерні аніонні комплекси  $Cu(I)$  складу  $(Cu_mCl_n)^{(n-m)-}$  [11], частину з яких виділено в кристалічному стані і рентгеноструктурно досліджено –  $KCuCl_2$  [12],  $K_2CuCl_3$  [13]. У калій трихлорокупраті(I) відстані  $Cu-Cl$  становлять  $2,31$ – $2,43 \text{ \AA}$ , тому синтезовану сполуку  $K_3[Cu_{12}Cl_{16}N(C_3H_5)_4]$  можна розглядати як продукт перебудови структури  $K_2CuCl_3$  під впливом катіонів тетрааліламонію ( $L^+$ ).

Рис. 2. Неорганічні фрагменти структур  $K_3[Cu_{12}Cl_{16}(C_3H_5)_4N]$  (а) та  $[(C_2H_5)_3(C_3H_5)N]Cu_3Cl_4$  (б)

Таблиця 2

Координати атомів та їхні параметри теплового коливання у структурі  $K_3[Cu_{12}Cl_{16}N(C_3H_5)_4]$ 

Атом	ПСТ	x	y	z	$U_{\text{екв/iso}}, \text{\AA}^2$
K(1)	4f	1/4	1/4	0,0364(1)	0,0381(6)
K(3)	2a	1/4	1/4	1/4	0,0372(7)
Cu(1)	8g	0,5439(1)	0,3992(1)	0,16725(5)	0,0292(3)
Cu(2)	8g	0,6140(2)	0,3621(2)	-0,0522(1)	0,0551(4)
Cu(3)	8g	0,8820(2)	0,3758(2)	0,04294(8)	0,0614(5)
Cl(1)	8g	0,6745(2)	0,4656(2)	0,05091(8)	0,0292(4)
Cl(2)	8g	0,4992(2)	0,1778(2)	0,14423(9)	0,0284(4)
Cl(3)	8g	0,3393(2)	0,4980(2)	0,1434(1)	0,0303(4)
Cl(4)	8g	0,5055(2)	0,1682(2)	-0,0579(1)	0,0347(4)
N(1)	2b	3/4	3/4	1/4	0,007(2)
C(1)	8g	0,6907(7)	0,4053(7)	0,2470(4)	0,025(1)
H(1A)	8g	0,7733	0,3900	0,2256	0,029*
H(1B)	8g	0,6495	0,3373	0,2727	0,029*
C(2)	8g	0,6301(7)	0,5273(6)	0,2408(3)	0,018(1)
H(2)	8g	0,5476	0,5396	0,2628	0,022*
C(3)	8g	0,6890(5)	0,6439(6)	0,2004(3)	0,014(1)
H(3A)	8g	0,6192	0,6852	0,1721	0,017*
H(3B)	8g	0,7580	0,6110	0,1688	0,017*

\* Теплові параметри для неводневих атомів  $U_{\text{екв}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i * a_j * (a_i a_j)$ , для атомів H –  $U_{\text{ізо}}$ .Рис. 3. Проекція структури  $\pi$ -комплексу  $K_3[Cu_{12}Cl_{16}(C_3H_5)_4N]$

Таблиця 3

Довжини зв'язків  $d$  та валентні кути  $\omega$  у структурі  $K_3[Cu_{12}Cl_{16}N(C_3H_5)_4]$ 

Зв'язок	$d$ , Å	Кут	$\omega$ , град.
Cu(1)–C(2)	2,078(6)	C(2)–Cu(1)–C(1)	38,0(3)
Cu(1)–C(1)	2,107(7)	C(2)–Cu(1)–Cl(2)	143,1(2)
Cu(1)–Cl(2)	2,292(2)	C(1)–Cu(1)–Cl(2)	107,4(2)
Cu(1)–Cl(3)	2,308(2)	C(2)–Cu(1)–Cl(3)	103,6(2)
Cu(1)–Cl(1)	2,649(2)	C(1)–Cu(1)–Cl(3)	137,9(2)
Cu(2)–Cl(4)	2,216(2)	Cl(2)–Cu(1)–Cl(3)	101,62(7)
Cu(2)–Cl(3) <sup>i</sup>	2,273(2)	C(2)–Cu(1)–Cl(1)	101,8(2)
Cu(2)–Cl(1)	2,294(2)	C(1)–Cu(1)–Cl(1)	104,6(2)
Cu(3)–Cl(1)	2,257(2)	Cl(2)–Cu(1)–Cl(1)	100,16(7)
Cu(3)–Cl(4) <sup>ii</sup>	2,263(2)	Cl(3)–Cu(1)–Cl(1)	99,42(7)
Cu(3)–Cl(2) <sup>ii</sup>	2,321(2)	Cl(4)–Cu(2)–Cl(3) <sup>i</sup>	126,60(9)
N(1)–C(3)	1,541(5)	Cl(4)–Cu(2)–Cl(1)	124,22(9)
N(1)–C(3) <sup>iii</sup>	1,541(5)	Cl(1)–Cu(3)–Cl(4) <sup>ii</sup>	125,95(10)
N(1)–C(3) <sup>iv</sup>	1,541(5)	Cl(1)–Cu(3)–Cl(2) <sup>ii</sup>	120,14(8)
N(1)–C(3) <sup>v</sup>	1,541(5)	Cl(4) <sup>ii</sup> –Cu(3)–Cl(2) <sup>ii</sup>	113,91(10)
C(1)–C(2)	1,362(10)	Cl(1)–Cu(1)– $m^*$	104
		Cl(2)–Cu(1)– $m^*$	121,2
		Cl(4)–Cu(1)– $m^*$	125,3

 $m^*$  – середина зв'язку C(1)=C(2).Коди симетрії: (i)  $-x+1, -y+1, -z$ ; (ii)  $-x+3/2, -y+1/2, z$ ; (iii)  $-x+3/2, -y+3/2, z$ ; (iv)  $y, -x+3/2, -z+1/2$ ; (v)  $-y+3/2, x, -z+1/2$ .

Таблиця 4

Геометрія водневих зв'язків у структурі комплексу  $K_3[Cu_{12}Cl_{16}(C_3H_5)_4N]$ 

D–H...A	D–H, Å	H...A, Å	D...A, Å	D–H...A, град.
C(1)–H(3B)...Cl(1)	0,97	0,794	3,352	117,3
C(3)–H(1A)...Cl(4)	0,93	0,826	3,747	170,9
C(3)–H(1B)...Cl(9)	0,93	0,812	3,735	171,6

Завдяки високій симетрії  $L^+$  структура комплексу **I** є високосиметричною (просторова група  $P4_2/n$ ) подібно до  $K_2CuCl_3$  (просторова група  $Pnam$ ).Аналогічним є вплив катіона триалілгуанідинію (симетрія 3) на симетрію структури комплексу  $[(CH_2=CH-CH_2-NH)_3C]Cu_3^+Na_4$  (просторова група  $R3$ ) [8].У кристалічних структурах з великими елементоорганічними катіонами зазвичай формується невеликий острівний металгалогенідний аніон [14]. На противагу цьому, у структурі **I** утворюється багатоядерний ланцюговий поліаніон, що зумовлене здатністю алільних груп координувати атоми Cu(I). Така координаційна поведінка катіонів тетрааліламонію приводить до утворення комплексу зі співвідношенням органічний катіон/купрум ( $L^+/Cu$ ) 1:3, тоді як зазвичай для галогенкупратів амонію воно зрідка перевищує 2, а найчастіше дорівнює 1 [15].Подібно до комплексу з N,N,N',N'-тетраалілетилендіамінієм [16], усі чотири алільні групи органічного катіона у структурі  $K_3[Cu_{12}Cl_{16}N(C_3H_5)_4]$  координують атоми Cu(I), хоча така поведінка алільних груп органічного ліганду не завжди реалізується в купрогалогенідних комплексах. Наприклад, у комплексі купрум(I) хлориду з триаліламіном  $[CuClN(C_3H_5)_3]$  [17] тільки один олефіновий зв'язок координований атомами Cu(I) і утворює спіралеподібну структуру. Координаційній

насиченості груп C=C іонів тетрааліламонію в I може сприяти відсутність сильних водневих зв'язків N-H...Cl, які за певних умов є альтернативою до  $\pi$ -взаємодії Cu-(C=C), адже структури більшості  $\pi$ -комплексів алільних похідних Нітрогену з CuCl та CuBr додатково стабілізовані завдяки металоолефіновій взаємодії та водневим зв'язкам N-H...Hal [18]. У комплексі  $K_3[Cu_{12}Cl_{16}N(C_3H_5)_4]$  органічний ліганд унаслідок кватернізації атома Нітрогену втрачає можливість утворювати міцні водневі зв'язки N-H...Cl, які відіграють важливу роль у формуванні структур з вторинними та третинними алільними похідними амонію [19], тому наявні лише слабкі контакти C-H...Cl [20, 21] (табл. 4), що також сприяють формуванню кристалічної структури комплексу.

1. *Wilkinson G.* Comprehensive coordination chemistry. The synthesis, reactions & applications of coordination compounds. Vol. 5. Late transition elements. N.Y.: Pergamon press, 1987.
2. *Хьюи Дж.* Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. М.: Химия, 1987.
3. *Krause N.* Modern organocopper chemistry. Weinheim, Germany : Wiley-VCH, 2002.
4. *Hegedus L.S.* Transition metals in organic synthesis: highlights for the year 1998 (25<sup>th</sup> Anniversary) // *Coord. Chem. Rev.* 2000. Vol. 204. N 6. P. 199–307.
5. *Ленківська Т.П., Олійник В.В., Давыдов В.Н.* Синтез и кристаллическая структура комплексов галогенидов меди с триэтилаллиламмоний (тэаа) хлоридом:  $[(t\text{э}aa)Cu_3^I Cl_4]$ ,  $[(t\text{э}aa)Cu_3^I Br_{3,86} Cl_{0,14}]$ ,  $(t\text{э}aa)_2 Cu_3^{II} Cl_4$  // *Журн. структур. химии.* 2004. Т. 45. № 3. С. 528–534.
6. *Мончак М.М.* Стереохімія  $\pi$ -комплексів Cu(I) з N-алільними похідними етилендіаміну: автореф. дис. ... канд. хім. наук. Львів, 2011.
7. *Sheldrick G.M.* SHELXS-97 and SHELXSL-97. Programs for the solution and refinement of crystal structures. University of Göttingen. Germany, 1997.
8. *Филинчук Я.Е.*  $\pi$ -Комплексы меди(I) с аллильными производными гуанидина. Синтез и кристаллическая структура соединений  $[(CH_2=CH-CH_2-NH)_3C]Cu_3Cl_{4-x}Br_x$  ( $x = 1,23$ ) и  $[(CH_2=CH-CH_2-NH)_3C]Cu_3Br_4$  // *Коорд. химия.* 1999. Т. 25. № 8. С. 626–630.
9. *Филинчук Я.Е., Мыськив М.Г.* Катион N-аллилальдиминия как  $\pi$ -лиганд. Синтез и кристаллическая структура соединения  $[(CH_3)_2N-C_6H_4-CH=NH-CH_2-CH=CH_2]Cu_3Cl_4$  // *Коорд. химия.* 2000. Т. 26. № 3. С. 229–234.
10. *Мыськив М.Г., Олійник В.В.* Стереохимические эффекты взаимодействия медь(I) кратная C–C связь в олефиновых и ацетиленовых купро- $\pi$ -комплексах // *Коорд. химия.* 1995. Т. 21. № 4. С. 290–310.
11. *Мыхаличко Б.М., Темкин О.Н., Мыськив М.Г.* Полиядерные комплексы галогенидов меди(I): координационная химия и каталитические превращения алкинов // *Успехи химии.* 2000. Т. 69. № 11. С. 1042–1070.
12. *Malik W.U., Fazlur R.S., Ali S.A.* Studies on the behavior of cuprous chloride in hydrochloric acid and potassium chloride solution II. Conductometric and potentiometric measurements for determining complex ion formation // *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 1959. Vol. 301. Is. 3–4. P. 220–224.

13. *Brink C., MacGillavry, C. H.* The crystal structure of  $K_2CuCl_3$  and isomorphous substances // *Acta Cryst.* 1949. Vol.2. Is.3. P. 158–163.
14. *Martin J. D., Yang J., Dattelbaum A.M.* Templated synthesis of cuprous chloride networks: synthesis and characterization of  $[Hpy]Cu_3Cl_6$  and  $\{[H_3NMe]_6Cl\}[H_3NMe]_2Cu_9Cl_{16}$  // *Chem. Mater.* 2001. Vol.13. N 2. P. 392–399.
15. *Ye Q., Wang X.-S., Zhao H., Xiong R.-G.* Highly stable olefin–Cu(I) coordination oligomers and polymers // *Chem. Soc. Rev.* 2005. Vol. 34. P. 208–225.
16. *Мончак М.М., Павлюк А.В., Кинжибало В.В.* и др. Комплексы галогенидов меди (I) с этилендиаминием ( $L^{\circ}(H^+)_2$ ), N,N,N',N'-тетрааллилэтилендиаминием ( $L^4(H^+)_2$ ) и N,N,N',N'-пентааллилэтилендиаминием ( $L^5(H^+)$ ). Синтез и строение кристаллических соединений  $[L^{\circ}(H^+)_2]_{0,5}CuCl_2$ ,  $[L^{\circ}(H^+)_2]_{0,5}CuBr_{1,67}Cl_{0,33}$ ,  $[L^4(H^+)_{2,0,5}Cu_2Cl_3]$  и  $[L^5(H^+)Cu_4Cl_6]$  // *Коорд. химия.* 2010. Т. 36. № 3. С.200–205.
17. *Vestergren M., Johansson A., Lennartson A., Hakansso M.* Non-stochastic homochiral helix crystallization: cryptochirality in control? // *Mendeleev Commun.* 2004. Vol. 14. N 6. P. 259–260.
18. *Мыськив М.Г., Фаяд Х., Заводник В.Е.* Синтез и кристаллическая структура ионных  $\pi$ -комплексов хлорида и бромиды меди(I) с галогенидами аллиламония состава  $[CH_2=CH-CH_2-NH_3]CuX_2$  // *Металлоорган. химия.* 1991. Т. 4. № 2. С. 415–419.
19. *Олійник В.В., Мыськив М.Г.*  $\pi$ -Комплексы меди(I) с солями аллиламония. Синтез и строение соединений:  $[C_3H_5NH_3][CuCl_{2-x}Br_x]$  ( $x = 0,10$ )  $[C_3H_5NH_3][CuBr_{2-x}Cl_x]$  ( $x = 0,31$ ) // *Коорд. химия.* 1996. Т. 22. № 11. С. 876–880.
20. *Desiraju G.R.* The C–H...O hydrogen bond in crystals: what is it? // *Acc. Chem. Res.* 1991. Vol. 24. P. 290–296.
21. *Desiraju G.R.* Hydrogen bonds and other intermolecular interactions in organometallic crystals // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2000. N 21. P. 3745–3751.

**SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF COPPER(I)  $\pi$ -COMPLEX WITH  
TETRAALLYLAMMONIUM CHLORIDE OF  $K_3[Cu_{12}Cl_{16}N(C_3H_5)_4]$   
COMPOSITION**

**T.P. Lenkivska<sup>1</sup>, O.V. Pavlyuk<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*National University of Forestry and Wood Technology of Ukraine,  
Gen. Chuprynyk Str., 103, 7900 Lviv, Ukraine*

<sup>2</sup>*Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine*

By means of alternating-current electrochemical technique crystalline  $K_3[Cu_{12}N(C_3H_5)_4Cl_{16}]$  (I)  $\pi$ -complex has been obtained. A single crystal of the compound was X-ray characterized: sp. gr.  $P4_2/n$ ;  $a = 9,9598(4)$  Å,  $c = 19,0010(8)$  Å,  $Z = 2$ ,  $V = 1884,9(1)$  Å<sup>3</sup>, KM4 CCD, 293 K, 20088 measured, 1723 used reflection,  $R(F) = 0,067$ ,  $R_w(F) = 0,171$ .

In the structure of the compound one copper atom possesses a trigonal pyramidal coordination environment composed of two chlorine atoms (distance Cu(1)–Cl equals to 2,292(2)-2,308(2) Å) and C=C bond of cation allylic group in equatorial plane and chlorine atom at the apical position (Cu(1)–Cl<sub>ap.</sub> – 2,649(2) Å). Coordinated C=C bond effectively interacts with the metal atom: distance between carbon atom insignificantly elongated to 1,36(1) Å, Cu(1)–*m* distance (*m* – middle point of C=C bond) equals to 1,98(1) Å, angle C(1)–Cu(1)–C(2) – 37,95°. Trigonal coordination environment of Cu(2) and Cu(3) are built up by chlorine atoms only (Cu–Cl – 2,216(2)-2,321(2) Å). Due to a bridging function of Cl<sup>–</sup> moieties distorted Cu<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub> rings are combined into eight-member cycle. 3D-skeleton of crystal structure of **(I)** consists of (Cu<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>)<sub>*n*</sub><sup>–</sup>, anionic chains and N(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup> cations with K<sup>+</sup> in the cavities.

Only relatively weak C–H...Cl bonds facilitate crystal structure stabilization.

*Key words:* crystal structure, π-complex, copper(I), quaternary ammonium salt, chlorocuprate(I), N-allyl derivative.

### СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА π-КОМПЛЕКСА МЕДИ (I) С ХЛОРИДОМ ТЕТРААЛЛИАММОНИЯ СОСТАВА K<sub>3</sub>[Cu<sub>12</sub>Cl<sub>16</sub>N(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]

Т.П. Ленківська<sup>1</sup>, О.В. Павлюк<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Національний лесотехнічний університет України,  
ул. Ген. Чупринки, 103, 79057 Львов, Україна

<sup>2</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка,  
ул. Кирила и Мефодия, 6, 79005 Львов, Україна

Методом переменного тока электрохимического синтеза впервые получено и рентгеноструктурно исследовано π-комплекс CuCl с тетрааллиламмоний хлоридом состава K<sub>3</sub>[Cu<sub>12</sub>Cl<sub>16</sub>N(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]: *P*4<sub>2</sub>/*n*, *Z* = 2, *a* = 9,9598(4) Å, *c* = 19,0010(8) Å, *V* = 1884,9(1) Å<sup>3</sup>. В структуре соединения координационное окружение двух атомов меди образовано только атомами галогенов, а третий Cu(I) также принимает участие в π-взаимодействии. Бидентатная функция атомов хлора приводит к образованию купрогалогенидных анионов (Cu<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>)<sub>*n*</sub><sup>–</sup>, которые связаны центросимметрическими катионами N(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup> в металлоорганический каркас, в пустотах которого находятся ионы K<sup>+</sup>.

*Ключевые слова:* кристаллическая структура, π-комплекс, медь(I), четвертичные соли аммония, хлорокупраты(I), N-аллильные производные.

Стаття надійшла до редколегії 11.09.2013

Прийнята до друку 19.12.2013