

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

В цьому розділі розглянуто три групи сполук: π -комплекси купруму(I), що містять азометинові співліганди, π -комплекси Cu(I) з лігандами, до складу яких входять протоновані аміно- чи іміногрупи та комплекси Cu(I) з тіоамідними лігандами. В першій групі розглянуті лише ті сполук, в яких π -лігандом є зв'язок C=C алільної групи або циклу, який внаслідок π -координації втрачає ароматичний характер. До переліку комплексів, віднесених до третьої групи, не включені сполуки, в яких тіоамідна група ліганду є складовою гетероциклічного фрагменту. Ми обмежились аналізом структурних даних для координаційних сполук з ациклічними тіоамідними лігандами, в яких відсутній вплив громіздких, нефункціональних по відношенню до атому Металу груп. Формування координаційної сфери ц.а. часто зазнає впливу стеричних та електронних чинників, притаманних громіздким органічним (гетероциклічним) лігандам.

На початку кожного підрозділу подані таблиці, в яких вказано порядкові номери описаних нижче комплексів, їх основні кристалографічні характеристики та відповідні літературні посилання. При цьому використана скрізна нумерація сполук, так що перша сполука у таблиці результатів власних структурних досліджень має наступний номер після останньої сполуки у таблиці з літературними даними. Це зроблено для того, щоб у наступних розділах використовувати єдину систему нумерації всіх сполук. Основні довжини зв'язків та валентні кути, що характеризують геометрію координаційних вузлів Cu(I) в обговорюваних комплексах наведено в Додатку А.

1.1. Взаємодія Cu(I)-(C=C) в присутності азометинових співлігандів

Атом Нітрогену, що знаходиться в sp^2 -гібридному стані є зручним будівельним фрагментом при розробці лігандів з заданими стереохімічними координаційними властивостями. Це забезпечується жорсткістю фрагменту, що містить зв'язок $-N=C<$, електроннодонорними властивостями атома Нітрогену, а також його доступністю для координації з атомом Металу. Використання азометинових груп при розробці лігандів з бажаними координаційними властивостями дозволяє підбирати органічні молекули менших розмірів, порівняно з молекулами іншої природи, наприклад, амінної. Можна

сказати, що ліганди з групою $-N=C<$ є високо-функціональними, що і є причиною їх широкого використання в неорганічній та аналітичній хімії [1, 2]. Так, використання хелатних лігандів з заданою геометрією, таких як 1,10-фенантролін, 2,2'-біпіридиламін та трипіразолборатів дало можливість отримати стійкі π -комплекси купруму(I) з олефінами, зокрема з етиленом (див. [3, 4] та приведені в цих роботах посилання, а також [5, 6]), диолефінами [7] та з карбон(II) оксидом [8]. Однак, метою нашої роботи було вивчення координаційних властивостей індивідуальної групи $-N=C<$ та її конкуренції зі зв'язком $C=C$ в координаційній сфері $Cu(I)$. В цьому підрозділі описані структурно вивчені π -комплекси купруму(I), в яких координовані азометинові групи не входять до складу ароматичних гетероциклічних сполук. До цього часу були відомі лише три такі сполуки, проте кожна з них є яскравим представником нових перспективних видів матеріалів на основі комплексів Купруму(I).

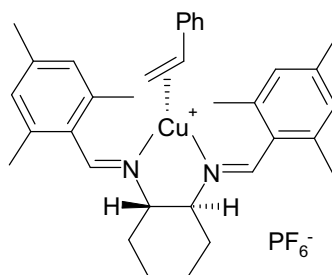
Таблиця 1.1

Кристаліграфічні характеристики π -комплексів $Cu(I)$, що містять азометинові співліганди

№ Літ.	Сполука	Пр. гр. <i>Z</i>	<i>a</i> , Å α , °	<i>b</i> , Å β , °	<i>c</i> , Å γ , °	<i>V</i> , Å ³
1 [9]	$[Cu\{(C_9H_{11}CH=N)_2C_6H_{10}\}$ (стирен)]PF ₆	<i>P2₁2₁2₁</i> 4	9.658(2)	18.219(6)	18.818(5)	3311(1)
2 [10]	$[Cu(2\text{-гідроксихіноксалін})_2$ (CH ₂ =CH ₂)]ClO ₄	<i>P2₁/m</i> 2	7.296(9)	17.890(2) 108.02(5)	7.655(3)	950(1)
3 [11]	$[Cu_2\{(C_3H_5-CH_2-N=$ =C(CH ₃)) ₂ C ₅ H ₃ N _{2}\}_2][BPh_4]_2}	<i>Pc2₁b</i> 4	17.74(1)	17.78(1)	21.90(1)	6908(11)

1.1.1. Кристалічна структура $[Cu\{(C_9H_{11}CH=N)_2C_6H_{10}\}(Ph-CH=CH_2)]PF_6$ (1) [9]

Передумовою вибору авторами [9] азометинового ліганду був факт, що 1,2-дііміни з симетрією 2 виявились ефективними лігандами для каталізованого $Cu(I)$ енантіо-селективного азиридування та циклопропанування. Тому для комплексоутворення було використано асиметричний діамін, зображений на схемі в складі комплексу **1**:



Структура **1** побудована з моноядерних катіонів, показаних на рис. 1.1 та некоординуваних аніонів PF₆⁻. Оточення атома Купруму у формі тригону складається з двох атомів Нітрогену хелатуючого ліганду та зв'язку C=C вінільної групи молекули стирену. Внаслідок жорсткої форми азометинового ліганду кут N(1)-Cu-N(2) є значно меншим ніж 120°, і становить 83.1(4)°. Це забезпечує ефективну взаємодію Cu-(C=C), на що вказує відносно коротка відстань від атома Cu до середини зв'язку C=C (Cu-*m* 1.91(1) Å), та відносно велике значення кута C(1)-Cu-C(2) (38.7(5)°). Однак π-координований олефіновий зв'язок практично не видовжується (1.34(2) Å).

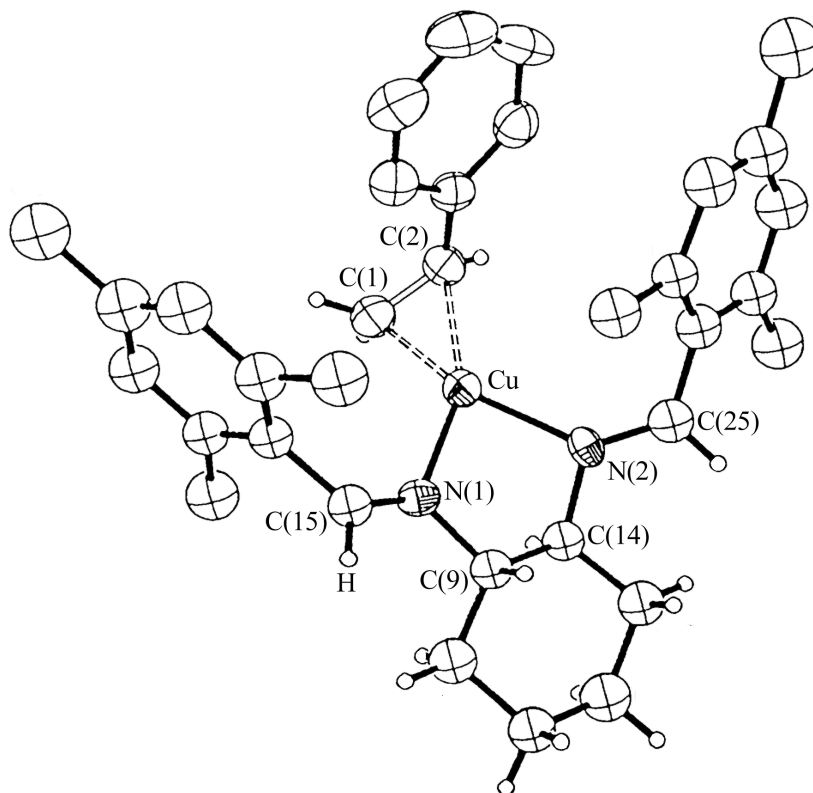


Рис. 1.1. Комплексний катіон [Cu{(C₉H₁₁CH=N-)₂C₆H₁₀}(*стирен*)]⁺ в структурі **1**.

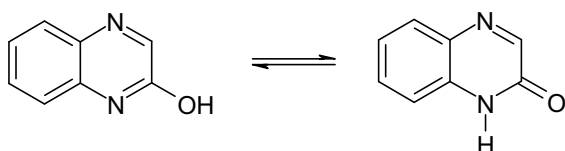
Структура комплексу має ряд особливостей, встановлення яких стало важливим в розробці лігандів для асиметричного каталізу. В комплексі **1** реалізуються ароматичні взаємодії типу “face-face” та “edge-face” між кільцями ліганду та стирену. Ці асимет-

ричні взаємодії є визначальними при енантіоселективному зв'язуванні субстрату з каталізаторами цього класу. Низькотемпературні ^1H ЯМР дослідження теж вказують на енантіоселективну взаємодію однієї з сторін ароматичного ядра стирену з хіральною купру-імінним комплексом. Більш того, згідно ^1H ЯМР спектрів енантіоселективність зв'язування стирену виявилась найвищою серед дев'яти подібних за будовою π -лігандів.

Використання хелатних N-вмісних матриць як гетероциклічної, так і ациклічної діамінної природи дозволило отримати перший хіральний діолефіновий комплекс купруму(I) [7] та асиметричні комплекси Cu(I), що енантіоселективно зв'язуються з прохіральними олефінами (пропен, 2-бутен, 1-бутен-3-ол та ін.) [12].

1.1.2. Кристалічна структура $[\text{Cu}(2\text{-гідроксихіноксалін})_2(\text{CH}_2=\text{CH}_2)]\text{ClO}_4$ (2) [10]

2-Гідроксихіноксалін був вибраний авторами роботи [10] в зв'язку з його

здатністю до таутомерного переходу: , який є

можливим завдяки мобільному атому водню. Наявність таких слабких взаємодій як мобільні водневі зв'язки з можливістю переносу протону, π - π укладка ароматичних систем та π -координація атомом Металу, які є передумовами фазових перетворень, і були причиною вибору цього ліганду.

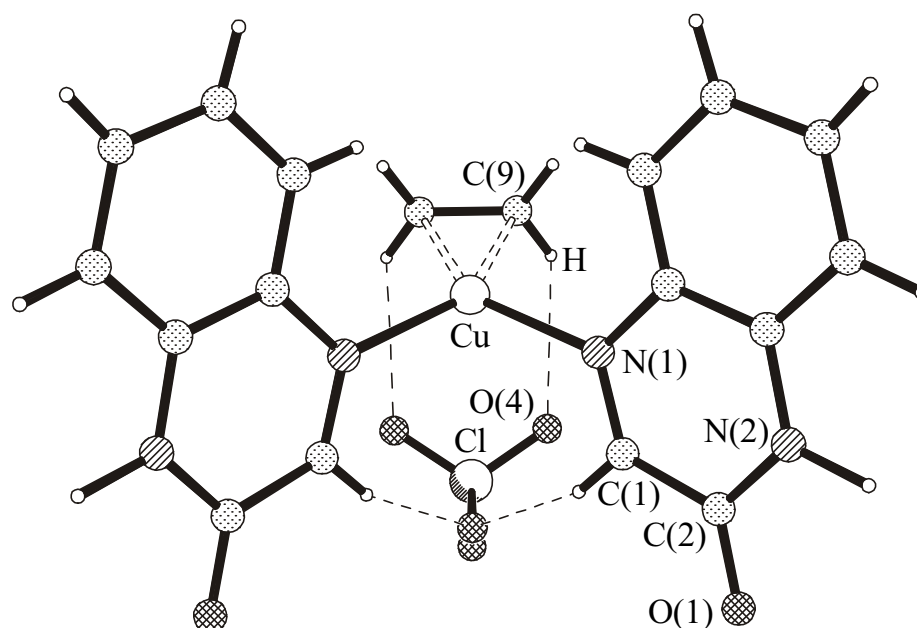
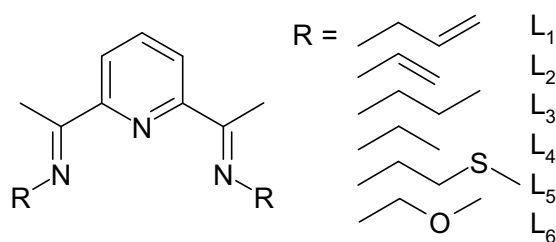


Рис. 1.2. Симетричний моноядерний фрагмент структури 2.

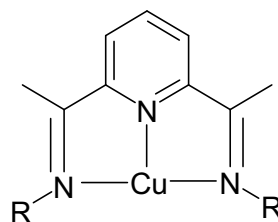
В структурі комплексу **2** 2-гідроксихіноксалін виступає в якості азометину, а не ароматичного гетероциклу. Атом Cu одночасно координується двома імінними атомами N від різних молекул ліганду, (валентний кут N(1)-Cu-N(1a) 102.5(2)°) та молекулою етилену (C(9)-Cu-C(9a) 37.5(3)°). Атом Металу знаходиться в площині лігандів. Перхлорат-аніон не координується атомом Cu, але утворює водневі зв'язки типу C-H...O. Як видно з рис. 1.2, формульна одиниця комплексу має симетрію площини дзеркального відбиття. Координований зв'язок C=C в молекулі етилену не видовжується (1.31(1) Å), спектроскопія ¹H ЯМР теж свідчить про слабку π-дативну взаємодію d(Cu) → π(C=C). В побудові тривимірної структури **2** визначальну роль відіграють як π-π укладка ароматичних кілець, так і водневі зв'язки N-H...O за участю атома Оксигену органічної молекули.

1.1.3. Кристалічна структура $[Cu_2\{(C_3H_5-CH_2-N=C(CH_3))_2C_5H_3N\}_2][BPh_4]_2$ (**3**) та споріднених комплексів [11]

При отриманні комплексу **3** мета дослідження полягала у фіксації атома Cu(I) у невласивому для ступеня окиснення +1 плоско-квадратному оточенні з подальшим використанням активованого центрального атома для зворотнього зв'язування молекул O₂ та CO. Молекула ліганду містить триметинову (піридил-диімінну) групу та дві бічні групи R. Деякі з них, зокрема у лігандах L₁, L₂, L₅ та L₆, здатні взаємодіяти з Cu(I) у разі його координаційної ненасиченості.

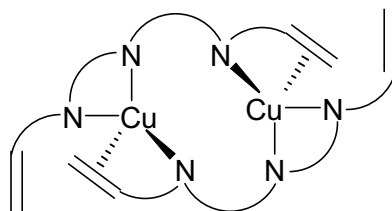


Для Cu(I) плоско-квадратна координація є не властива, а спряжена триметинова група є добре пристосована саме для координації в вершинах квадрата. На схемі, поданій нижче, показана структурна формула тригональних або плоско-квадратних (за участю R як ліганду) комплексів купруму(I) складу $[CuL_1]ClO_4$, $[CuL_2]ClO_4 \cdot H_2O$, $[CuL_3]ClO_4$, $[CuL_4]ClO_4$ та $[CuL_5]ClO_4$:



В комплексах з L_3 та L_4 , в яких відсутня донорна бокова група, реалізується Т-подібна координація атома Металу, для решти коплексів вона доповнена до плоско-квадратної.

Для сполук $[Cu_2(L_1)_2](BPh_4)_2$ (**3**) та $[Cu_2(L_6)_2](ClO_4)_2$ триметинова група набуває неплоску форму, через що її два атоми N зв'язуються з одним атомом Cu, тоді як третій донорний атом Нітрогену координується з іншим атомом Металу біядерного комплексу. Бічна олефінова група доповнює координаційне оточення атому Cu до деформованого тетраедричного, так, як це показано на схемі:



Комплексний катіон в структурі **3** (рис. 1.3), згідно опублікованих структурних даних [11], володіє псевдосиметрією осі другого порядку. Ми не виключаємо, що структура визначена в неправильній просторовій групі, хоча вірно відображає багато деталей будови комплексу. Високі стандартні відхилення в його геометрії (табл. 1.4) не дозволяють обговорювати деякі структурні параметри, зокрема видовження зв'язків C=C при координації атомом Cu. Привертає увагу факт, що альдіміновий атом Нітрогену займає апікальну позицію в оточенні атома Купруму(I).

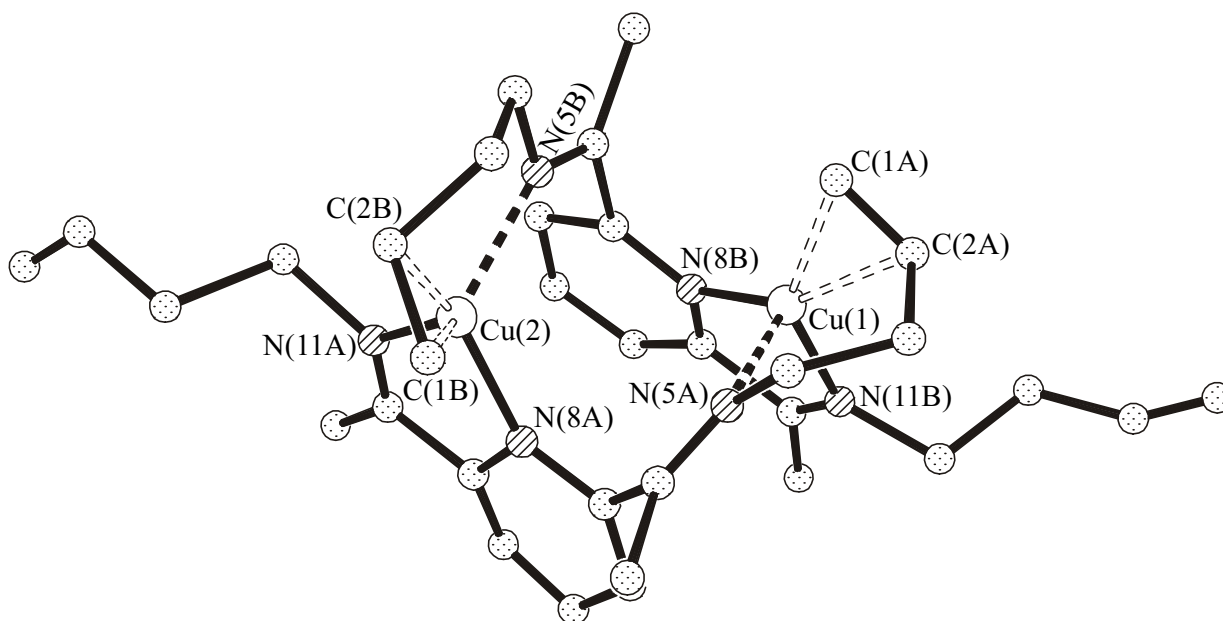


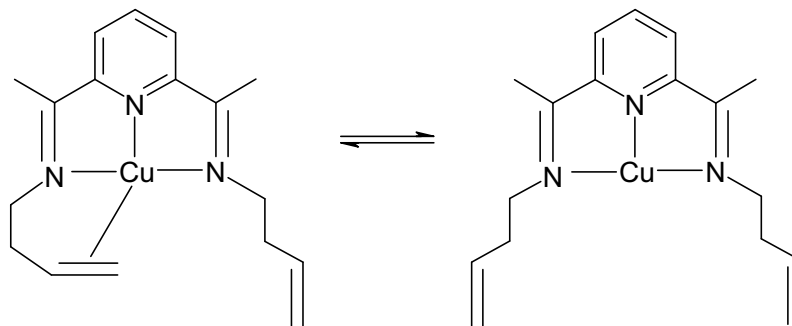
Рис. 1.3. Комплексний катіон $[Cu_2\{(C_3H_5-CH_2-N=C(CH_3))_2C_5H_3N\}_2]^{2+}$ в структурі **3**. Для ясності атоми Гідрогену не показані.

В будові димерних комплексів за участю L_1 та L_6 є дві важливі відмінності: по-перше, в останній сполуці обидві бокові групи R координуються лише до одного атома Cu, по-друге, в комплексі з L_6 виникають короткі контакти Cu-Cu (2.63 Å), тоді як в катіоні $[Cu_2(L_1)_2]$ ця відстань складає 4.25 Å.

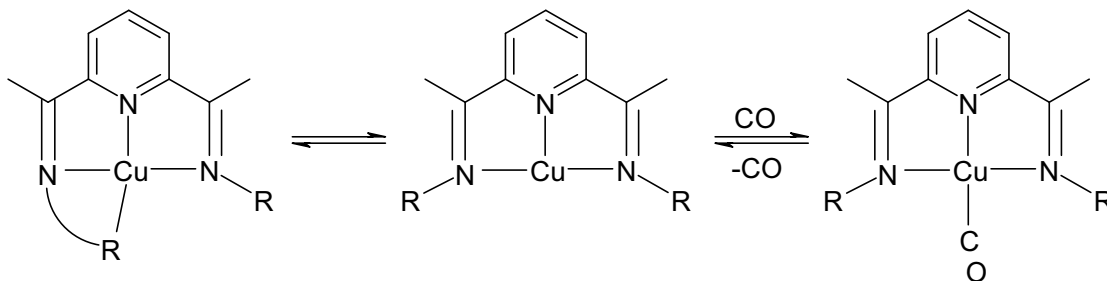
Таким чином, при формуванні комплексів Купруму(I) з азотетинними лігандами очевидно є роль стерично доступної групи C=C. Її вплив полягає в більшій схильності атома Металу утворювати комплекси з властивою йому тетраедричною координацією (деформованою в бік тригональної піраміди). Тіоефірна група з донорним атомом S, до якого Cu(I) має значну спорідненість, теж суттєво впливає на формування координаційної сфери атома Металу, однак виявляє відмінну від π -ліганду поведінку.

Вивчення ацетонітрильних комплексів солей купруму(I) з L_1 - L_6 методами УФ, 1H та ^{13}C ЯМР, ІЧ спектроскопії та вимірювань об'єму поглинутих CO та O_2 показали що:

- в розчині CH_3CN всі комплекси є моноядерними з T-подібною координацією атомами N;
- є швидке рівноважне перетворення комплексів, показаних на схемі:



- більш ефективна π -координація досягається у випадку більш стерично доступного зв'язку C=C у ліганді L_1 , в порівнянні з коротшою бічною групою у L_2 ;
- мольне співвідношення CO:Cu при абсорбції сполуками даної групи в розчині не перевищує 0.6; основні процеси, що відбуваються при цьому можна зобразити схемою:

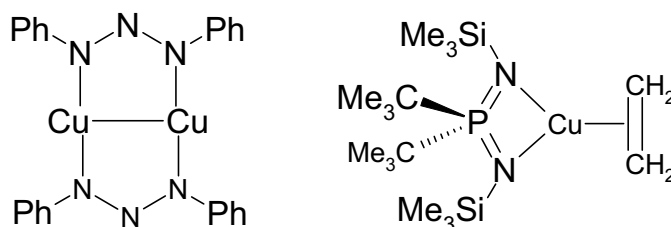


- константа рівноваги утворення адуктів з CO залежить від бічної групи R, має найбільше значення у разі відсутності взаємодії Cu-R, та найменше при наявності тіоефірної та олефінової груп;

- у разі взаємодії азометинових купрокомплексів з O_2 мольне співвідношення $O_2:Cu$ складає 0.25. Приєднання молекулярного кисню є зворотним тільки для комплексів $Cu(I)$ з лігандами L_1 та L_2 , що містять зв'язок $C=C$.

1.1.4. Роль π -взаємодії $Cu-(C=C)$ в комплексах з азометиновими лігандами

Використання лігандів з координаційно активним атомом Нітрогену, що знаходиться в sp^2 -гібридному стані, дозволило отримати цілий ряд цікавих комплексів $Cu(I)$, незалежно від наявності чи відсутності π -взаємодії $Cu-(C=C)$. В даному контексті азометиновими лігандами названі сполуки любых класів, в тому числі гетероциклічні, що містять донорний атомом Нітрогену в sp^2 -гібридному стані. Так, аніонні форми діазоамінобензену та імінофосфаміду однаково утворюють стабільні n - та π -комплекси, що привертають увагу своєю координаційною ненасиченістю [13, 14]:

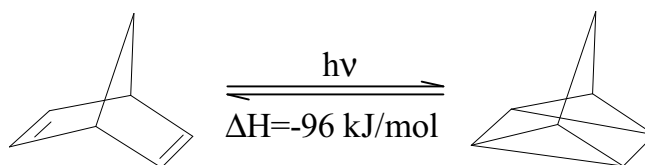


З використанням азометинових лігандів на основі гуанідину були отримані n -комплекси з дуже незвичайним тригонально-пірамідальним оточенням $Cu(I)$, в якому центральний атом виходить з площини екваторіальних лігандів в протилежний бік від апікальної позиції [15]. Жорсткий каркас зформований із молекули ліганду утримує атом Металу в активованому, координаційно ненасиченому стані. Інші n -ліганди на основі 2,2'-біпіридину та 1,10-фенантроліну дали змогу синтезувати гелікати (спіральні комплекси - *helicates*), включаючи подвійно закручені гелікати [16, 17]. Крім великого прикладного інтересу до цього класу сполук, їх цілеспрямований синтез є значним успіхом у вивченні закономірностей у молекулярних процесах самоагрегації. Можливість передбачити і частково задати координаційне оточення атома Купруму була важливим елементом синтезу високостійких люмінесцентних π -комплексів [3, 4, 5]. Слід відмітити, що наявність координованого зв'язку $C=C$ не є необхідною при отриманні фотолюмінесцентних хромофорів. Вони також були отриманні з використанням як неспряжених, так і спряжених діімінів (з утворенням фрагментів $Cu^I N_4$ та $Cu^I_2 N_6$ відповідно) [18, 19].

Однак роль відносно слабких взаємодій (в порівнянні з $Cu-Nsp^2$), таких як $Cu-(C=C)$, є значною при синтезі лабільних комплексів, здатних зворотно поглинати

кисень та карбон(II) оксид. Наявність стерично вільного зв'язку C=C в складі аліфатичного бічного замісника [11], стерично затрудненого ароматичного кільця з донорним атомом Нітрогену [20], C=C зв'язку в бічному індольному чи нафталіновому кільцях [21, 22], чи лабільної молекули розчинника [23] є визначальною при десорбції молекул вказаних газів. Здатна до π -координації група $>C=C<$ є одним з найзручніших будівельних фрагментів таких хелатних лігандів.

В деяких аспектах використання азометинових лігандів π -координація атома Купруму(I) є взагалі ключовою. Наприклад, енантіоселективне зв'язування олефінів з хіральним азометиновим комплексом Cu(I) є передумовою їх асиметричних хімічних перетворень [7, 9, 12]. Фотохімічна ізомеризація органічних молекул з переходом із конформаційно ненапруженого в конформаційно напружений стан з метою подальшого вивільнення енергії дуже вдало проведена на хелатних N(sp^2)-вмісних матрицях, які сприяють π -координації норборнадієну атомом Купруму(I) [24]. Молекула норборнадієну зворотно фотоізомеризується в тетрациклічну сполуку:



В процесах такого типу π -взаємодія Cu-(C=C) є найважливішим елементом.

1.2. Купрогалогенідні π -комплекси з протонованими азотистими основами

До цієї групи віднесено цвіттер-іонні комплекси хлориду та броміду купруму(I) з заміщеними солями амонію, ізотіуронію та імінію. Структурними фрагментами виступають купрогалогенідні аніони, π -зв'язані з органічними катіонами, позитивний заряд яких ізольований від C=C зв'язку. Через протонізацію атоми Нітрогену втрачають свої донорні властивості, а функціональні групи беруть участь лише в формуванні водневих зв'язків. Основними структуроформуючими чинниками є: схильність π -координованих атомів Cu(I) до утворення тригонально-пірамідального оточення з атомів Галогену та C=C зв'язку, розміщеного в екваторіальній площині, та система контактів N-H...X (X = Cl, Br).

Таблиця 1.2

Кристаллографічні характеристики купрогалогенідних π -комплексів з протонованими азотистими основами (АІТУ⁺ – S-алілізотіуроній, Н⁺АА – аліламоній, Н⁺ДАА – диаліламоній)

№ Літ.	Сполука	Пр. гр. <i>Z</i>	<i>a</i> , Å α , °	<i>b</i> , Å β , °	<i>c</i> , Å γ , °	<i>V</i> , Å ³
4 [25]	[CuCl ₂ (H ⁺ АА)]	<i>P</i> 2 ₁ / <i>b</i> 4	6.5755(6)	13.488(3)	7.416(2) 93.55(1)	656.5(3)
5 [25]	[CuBr ₂ (H ⁺ АА)]	<i>P</i> $\bar{1}$ 4	8.078(2) 97.51(2)	9.858(2) 109.14(2)	9.992(2) 69.70(2)	704.9(5)
6 [26]	[CuCl _{1.9} Br _{0.1} (H ⁺ АА)]	<i>P</i> $\bar{1}$ 4	9.670(3) 69.49(3)	9.738(3) 108.55(3)	7.792(3) 96.13(3)	652(1)
7 [26]	[CuBr _{1.69} Cl _{0.31} (H ⁺ АА)]	<i>P</i> $\bar{1}$ 4	9.936(3) 69.74(3)	9.828(3) 109.05(3)	8.023(3) 97.25(3)	695(1)
8 [27]	[Cu ^I ₂ Cl ₃ (H ⁺ АА) ₂]CuCl ₂	<i>B</i> 2/ <i>b</i> 4	26.513(5)	7.553(2)	7.401(1) 96.36(2)	1472.9(9)
9 [28]	[Cu ^I Cl ₂ (H ⁺ ДАА)]	<i>P</i> 2 ₁ / <i>b</i> 4	7.086(1)	13.132(3)	10.025(3) 92.06(2)	932(1)
10 [29]	[Cu ^I Br ₂ (H ⁺ ДАА)]	<i>B</i> 2/ <i>b</i> 8	11.992(7)	14.996(8)	11.793(3) 70.74(3)	2031(2)
11 [30]	[Cu ^I ₂ Cl ₃ (H ⁺ ДАА)]	<i>P</i> $\bar{1}$ 2	7.210(1) 95.63(1)	7.4339(9) 107.90(2)	10.093(2) 91.95(1)	511.1(3)
12 [31]	[Cu ^I ₂ Br ₃ (H ⁺ ДАА)]	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> 4	10.710(4)	13.868(5) 91.88(3)	7.508(3)	1115(1)
13 [32]	[Cu ^I ₇ Cl ₉ (H ⁺ ДАА) ₂]·H ₂ O	<i>P</i> <i>n</i> <i>a</i> <i>m</i> 4	15.934(5)	14.817(4)	11.368(3)	2684(2)
14 [29]	[Cu ^I ₇ Br ₉ (H ⁺ ДАА) ₂]·H ₂ O	<i>P</i> <i>n</i> <i>a</i> <i>m</i> 4	16.59(2)	15.35(1)	11.637(9)	2960(8)

Продовження табл. 1.2

№ Літ.	Сполука	Пр. гр. <i>Z</i>	<i>a</i> , Å <i>α</i> , °	<i>b</i> , Å <i>β</i> , °	<i>c</i> , Å <i>γ</i> , °	<i>V</i> , Å ³
15 [33]	[CuCl ₂ (АІТУ)]	<i>P</i> $\bar{1}$ 2	6.6202(5) 80.194(6)	7.3399(7) 80.999(5)	9.1674(4) 89.722(7)	433.4(1)
16 [33]	[CuBr ₂ (АІТУ)]	<i>P</i> $\bar{1}$ 2	6.9425(9) 79.24(2)	7.528(3) 80.78(2)	9.281(2) 87.00(3)	470.2(4)
17 [34]	[Cu ^I Cl ₂ (H ⁺ C ₁₂ H ₁₃ NO)]·H ₂ O	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i> 8	7.141(1)	18.845(2) 105.95(1)	11.224(2)	1452.3(3)

1.2.1. Кристалічна структура [Cu^IX₂(C₃H₅-NH₃)] (*X* = Cl, Br) (4-7) [25, 26]

Група С=С катіону аліламонію в структурі комплексу **4** координується з атомом Купруму, який входить до складу центросиметричного аніону Cu₂Cl₄²⁻ (рис. 1.4). Координаційний многогранник ц.а. у вигляді тригонально деформованого тетраедра формується трьома галогенідними атомами та олефіновою групою. При цьому координований зв'язок С=С дещо видовжується (1.352(2) Å). Атоми Гідрогену амонійної групи утворюють водневі зв'язки з атомами Хлору, причому найкоротший контакт утворюється за участі місткового атома Галогену (Cl...H 2.30(6) Å). Такі водневі контакти сприяють об'єднанню молекул комплексу не лише в шари, як це показано на рис. 1.4, але й асоціації таких шарів вздовж [100], що зумовлює появу каркасної структури.

Ізостехіометрична вищеописаній сполука **5** складу [Cu^IBr₂(H⁺AA)] кристалізується в триклінній сингонії, проте завдяки існуванню двох кристалографічно незалежних молекул комплексу об'єм елементарної комірки у порівнянні зі сполукою **4** практично не змінюється. Так, аніони CuBr₂⁻ об'єднуються в димери не за рахунок утворення двох видовжених зв'язків Cu...X, як у комплексі **4**, а лише завдяки появі одного контакту Cu(2)...Br(2) (2.830(2) Å), при цьому ще один аксіальний контакт Cu(1)...Br(4) в димері Cu₂Br₄²⁻ видовжується до 3.342(2) Å (рис. 1.5). Звідси відмінності в будові координаційної сфери атомів Купруму - Cu(2) має тригонально-пірамідалне оточення (три атоми бромів та зв'язок С=С), а Cu(1) – лише тригональне, оскільки атом Br(4) з ним практично не координується. Відрізняється також конформація катіону аліламонію.

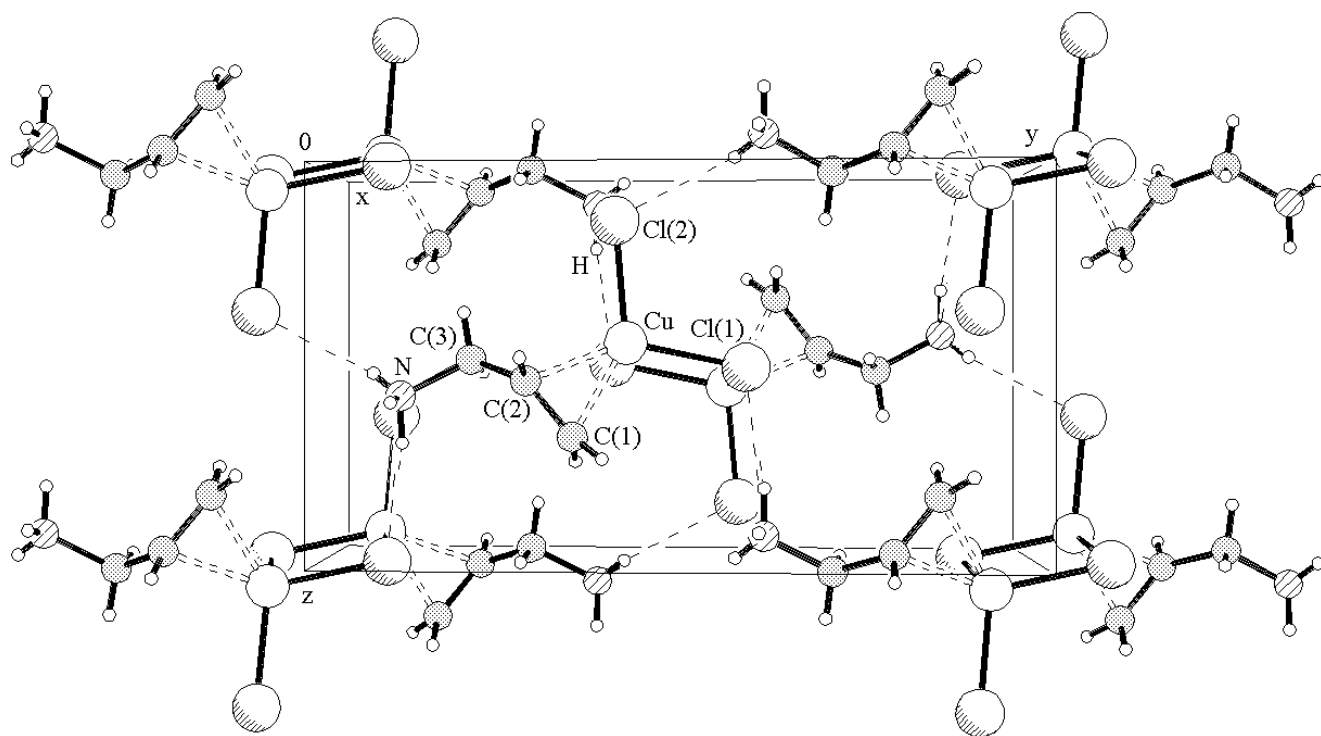


Рис. 1.4. Фрагмент структури $[\text{CuCl}_2(\text{H}^+\text{AA})]$ (4).

π -Координаний зв'язок $\text{C}=\text{C}$ практично не видовжуються (1.34(1) та 1.35(1) Å). В цій структурі дуже міцні водневі зв'язки ($\text{Br}\dots\text{H}(\text{N})$ 2.33-2.84(7) Å) теж об'єднують структурні одиниці в тривимірний каркас. Стабілізація відмінних структур у випадку заміни атомів Хлору на Бром завдячує саме перерозподілу слабких взаємодій.

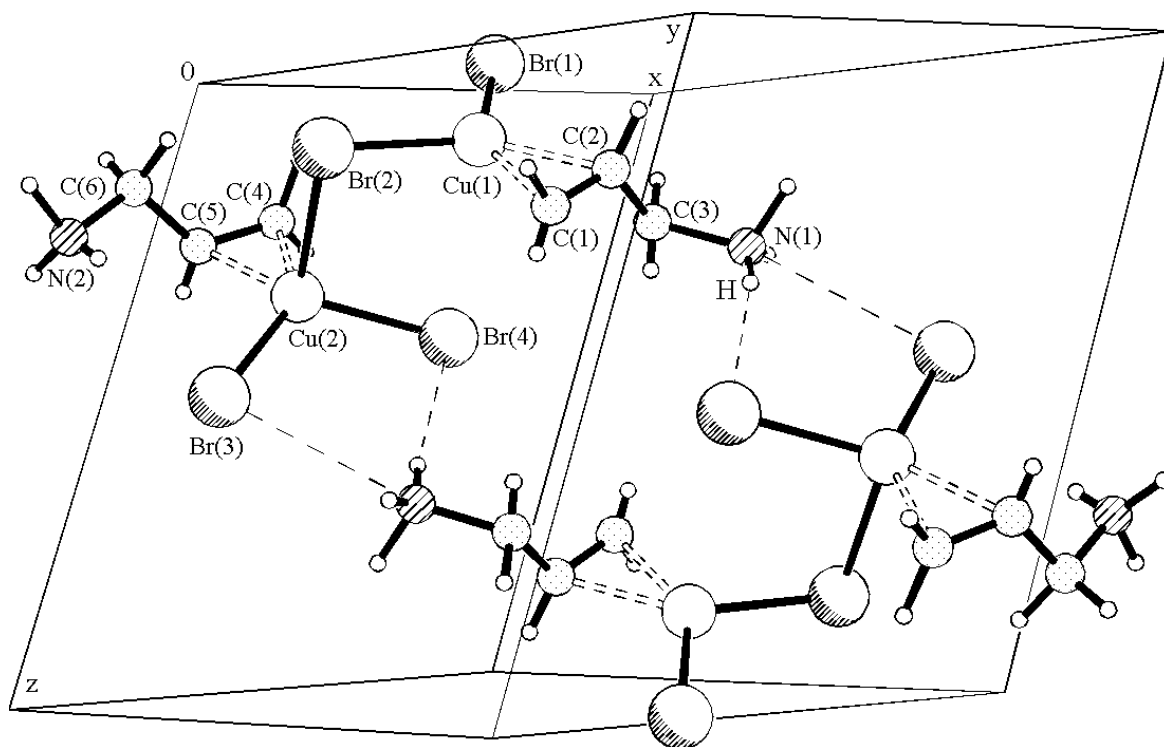


Рис. 1.5. Фрагмент структури $[\text{CuBr}_2(\text{H}^+\text{AA})]$ (5).

Гетерогалогенідні π -комплекси $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cl}_{1.9}\text{Br}_{0.1}(\text{H}^+\text{AA})]$ (**6**) та $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}_{1.69}\text{Cl}_{0.31}(\text{H}^+\text{AA})]$ (**7**), виявилися ізоморфними сполучі **5**. Істотні геометричні відмінності між всіма трьома структурами стосуються слабких зв'язків, до яких однаково можуть бути віднесені як взаємодія Cu-(апикальний ліганд), так і водневі контакти. Статистичне заміщення атомів Броду атомами Хлору в положенні Br(4) зменшує аксіальну деформацію координаційного многогранника атома Cu(1), що призводить до поступового замикання відкритого купрогалогенідного фрагмента $[\text{Cu}_2\text{Br}_4(\text{H}^+\text{AA})_2]$, виявленого в **5**, з подальшим утворенням циклічного димеру $\text{Cu}_2\text{Cl}_4^{2-}$, властивого структурі **4**.

1.2.2. Кристалічна структура $[\text{Cu}_2\text{Cl}_3(\text{C}_3\text{H}_5\text{-NH}_3)_2]\text{CuCl}_2$ (**8**) [27]

В структурі π -комплексу $[\text{Cu}_2\text{Cl}_3(\text{H}^+\text{AA})_2]\text{CuCl}_2$ хлоридні ліганди входять до складу як комплексного катіону, так і аніону. В останньому випадку утворюються центросиметричні лінійні одиниці CuCl_2^- , в яких атом Cu(1) має к.ч. = 2, що й пояснює наявні тут, дещо коротші зв'язки Cu(1)-Cl(2) (2.129(2) Å). π -Координований купрогалогенідний фрагмент у складному катіоні має вигляд відкритої ланки Cu_2Cl_3^- , яка описується симетрією осі 2 (рис. 1.6).

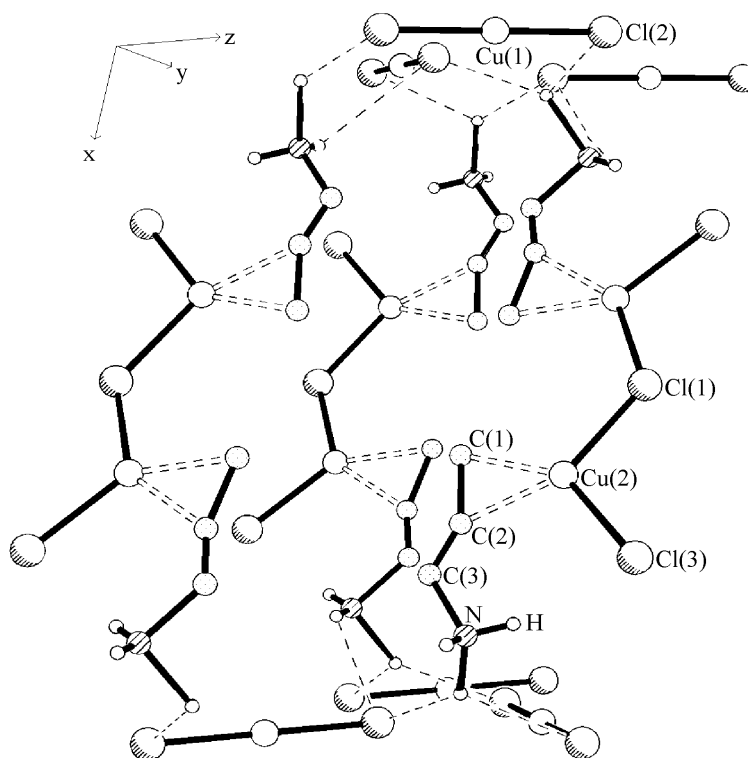


Рис. 1.6. Фрагмент структури $[\text{Cu}_2\text{Cl}_3(\text{H}^+\text{AA})_2]\text{CuCl}_2$.

Атоми Cu(2) іону $\text{Cu}_2\text{Cl}_3^{2-}$ π -координують олефінову групу катіона H^+AA . З допомогою слабких контактів Cu...Cl (3.079(1) Å) в структурі спостерігається їх асоці-

ація у полімерні фрагменти $(\text{Cu}_2\text{Cl}_3^-)_n$. Таким чином апікальний ліганд у координаційній сфері атома Купруму(I) є істотно віддаленим, а екваторіальний трикутник формують два інші атоми Хлору та олефінова група. Катіон H^+AA , як і в інших сполуках, крім координації з атомом Cu(I) утворює міцні водневі зв'язки амонійними атомами Гідрогену з атомами Хлору лінійних одиниць CuCl_2^- ($\text{H}\dots\text{Cl}$ 2.2-2.4(1) Å). β -Атом Карбону алільної групи делокалізований, а тому спостерігається уявне скорочення відстані C(2)-C(3) . Ефект викликаний стеричними чинниками, бо розрахунок теоретичного положення динамічного атома Карбону відповідає скороченню відстані $\text{C}\dots\text{Cl}$ до 3.2 Å, що менше, ніж сума відповідних ван-дер-ваальсових радіусів (≥ 3.35 Å).

1.2.3. Кристалічна структура $[\text{Cu}^I\text{X}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{-NH}_2\text{-C}_3\text{H}_5)]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) (9, 10) [28, 29]

Заміна π -монодентатного H^+AA на диаліламоній не викликала істотних змін в структурі $[\text{Cu}^I\text{Cl}_2(\text{H}^+\text{ДАА})]$ (рис. 1.7), яка кристалізується в тій же просторовій групі, що і $[\text{Cu}^I\text{Cl}_2(\text{H}^+\text{AA})]$, а параметр c збільшується пропорційно додатковій алільній групі.

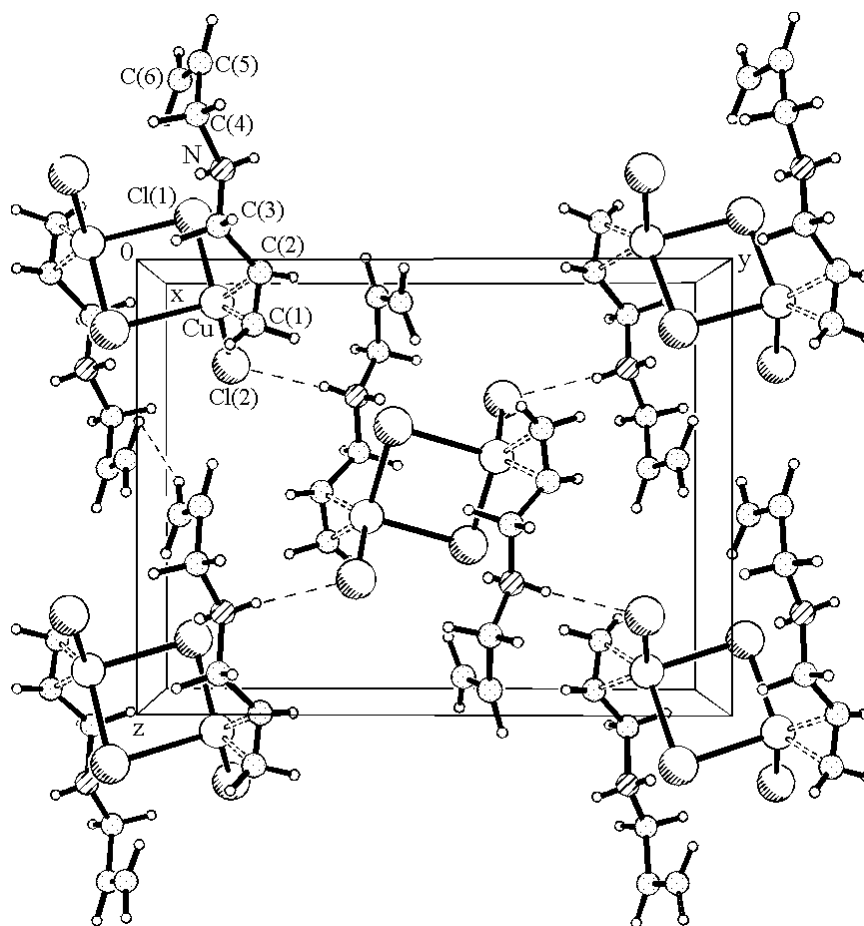


Рис. 1.7. Структура $[\text{Cu}^I\text{Cl}_2(\text{H}^+\text{ДАА})]$ (9).

Пасивність до взаємодії з атомом Купруму однієї олефінової групи катіону $\text{H}^+\text{ДАА}$ призводить до її часткового розпорядкування. Можна припустити, що лабіль-

ність $\text{H}^+\text{ДАА}$ відбивається і на деякій делокалізації координованого подвійного зв'язку $\text{C}(1)=\text{C}(2)$ (уявна довжина $1.21(1) \text{ \AA}$), однак досить коротка відстань $\text{Cu}-m$ ($1.96(1) \text{ \AA}$) вказує на міцну π -взаємодію. Хоч якісний склад та геометрія координаційної сфери атома Купруму є аналогічною до оточення центрального атома в $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cl}_2(\text{H}^+\text{AA})]$, конформаційні параметри π -координованої олефінової групи в обидвох комплексах істотно відрізняються: торзійний кут $\text{C}(1)=\text{C}(2)-\text{C}(3)-\text{N}$ рівний 157.7° в **9** та 92.2° в **4**.

Будова π -комплексу $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}_2(\text{H}^+\text{ДАА})]$, так само, як і у випадку з аліламонієм, виявилася істотно іншою, ніж у свого хлоровмісного аналога (рис. 1.8). Таким чином, заміна атомів Галогену в даній групі сполук виявляється важливішим чинником зміни структури, ніж перехід від моноолефінового (H^+AA) до диолефінового ($\text{H}^+\text{ДАА}$) лігандів. Справді, з підвищенням симетрії базоцентрованої елементарної комірки $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}_2(\text{H}^+\text{ДАА})]$ об'єднання аніонів CuBr_2^- в димери відбувається, як і в комплексі з H^+AA , менш активно ($\text{Cu}\dots\text{Br}$ $3.051(2) \text{ \AA}$). Координаційна сфера атома Купруму сформована з двох атомів Галогену та зв'язку $\text{C}=\text{C}$. Некоординована олефінова група на відміну від хлоровмісної сполуки не виявляє в структурі помітної неупорядкованості. Геометрія водневих зв'язків з участю амонійної групи дозволяє поставити під сумнів утворення "чистого" катіону $\text{H}^+\text{ДАА}$, оскільки один з атомів Гідрогену знаходиться на відстані $1.6(1) \text{ \AA}$ та $1.8(1) \text{ \AA}$ відповідно від атомів Нітрогену та Брому. Правильніше говорити про симетричний водневий зв'язок з великим ступенем делокалізації протону.

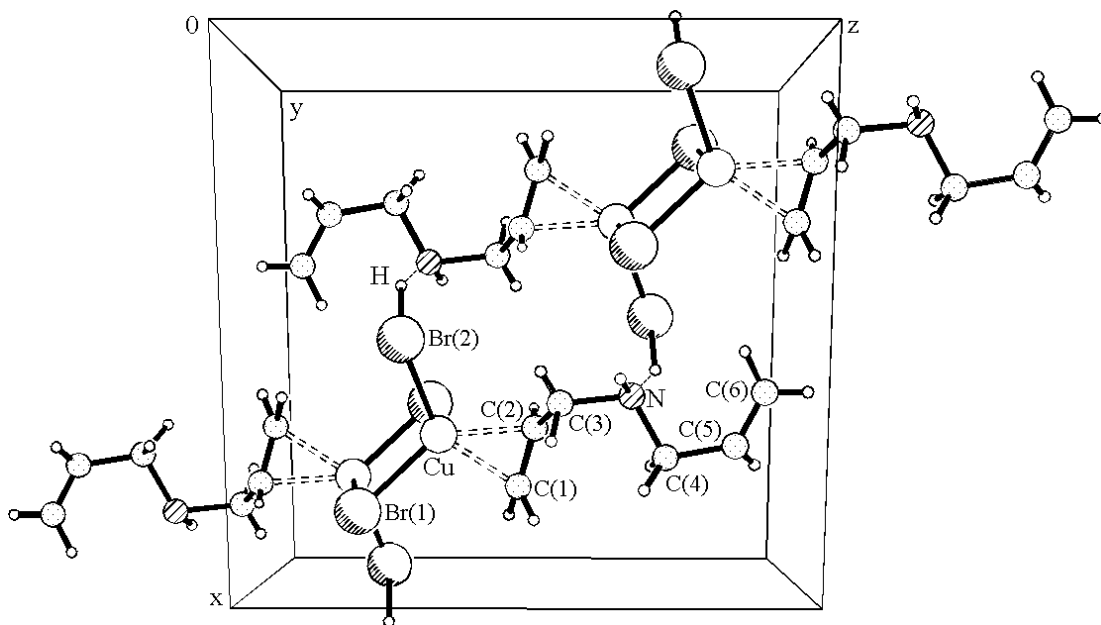


Рис. 1.8. Фрагмент структури $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}_2(\text{H}^+\text{ДАА})]$ (**10**).

1.2.4. Кристалічна структура $[Cu^I_2X_3(C_3H_5-NH_2-C_3H_5)]$ ($X = Cl, Br$) (**11**, **12**) [30, 31]

Комплекси **11** і **12** побудовані з W-подібних аніонних ланцюгів $(Cu_2X_3^-)_n$, асоційованих у шари за рахунок π -координації місткових катіонів H^+ ДАА з атомами Cu. При цьому зв'язки C=C видовжуються незначно, а майже трансoidна конформація молекули H^+ ДАА відповідає її містковій ролі в структурі комплексу. Комплекси **11** і **12** близькі за будовою (рис. 1.9), хоча теж, як і в випадку H^+ АА, є неізоструктурними. Єдиною значною відмінністю між ними є менш міцна асоціація одиниць $Cu_2Cl_3^-$.

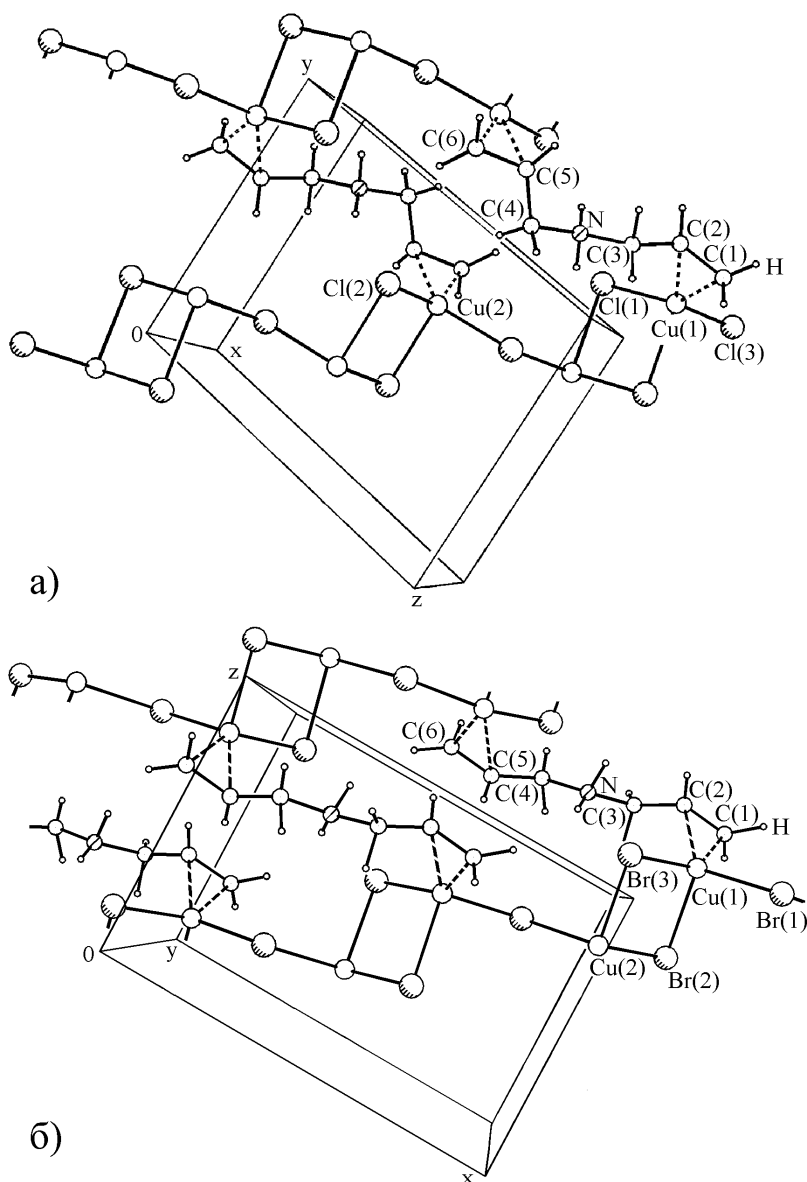


Рис. 1.9. Фрагмент структур $[Cu^I_2Cl_3(H^+ ДАА)]$ (**11**) (а) та $[Cu^I_2Br_3(H^+ ДАА)]$ (**12**) (б).

Однак більш детальний аналіз [30] показав, що перехід однієї структури в іншу можливий через неізоморфну супергрупу $B2/b$. Так, структура **11** містить псевдовісь симетрії 2 та псевдоплощину n , а структура **12** містить додаткові псевдоцентри симетрії

та псевдовісь 2. Структурна динаміка таких переходів з'язана зі змінами в системі водневих контактів N-H...X, які і забезпечують, разом з незначними деформаціями купрогалогенідного фрагменту, стабілізацію таких "поліморфів".

1.2.5. Кристалічна структура $[Cu^I_7X_9(C_3H_5-NH_2-C_3H_5)_2] \cdot H_2O$ ($X = Cl, Br$) (**13**, **14**) [32, 29]

Зі збільшенням співвідношення Cu : ДАА до 7:2 зберігається максимальна координаційна активність катіону диаліламонію, який поводить себе в структурах **13** і **14** як містковий π -ліганд (рис. 1.10). Нескінчений купрогалогенідний аніонний фрагмент $(Cu_7Cl_9)_n^{2n-}$ структури **13** побудований у вигляді складної гофрованої сітки відповідно з чотирьох та семи кристалографічно незалежних атомів Купруму та Хлору. Координаційні многогранники атомів Купруму, які формуються тільки з атомів Cl, є тетраедрами. π -Координовані олефіновими групами (C=C 1.31(4) та 1.40(4) Å) атоми Cu(1) та Cu(2) утворюють додаткові зв'язки Cu-Cl, але цілком по-різному: якщо в першому випадку утворюється злегка деформоване тетраедричне оточення, то в другому – координаційний поліедр однозначно має плоско-тригональну форму. Два кристалографічно незалежні дзеркально-симетричні катіони H^+ ДАА знаходяться в порожнинах гофрованих купрогалогенідних шарів. Цікавою є роль молекул кристалізаційної води, які за допомогою водневих зв'язків зшивають шари комплексу в каркас, сприяючи стабілізації структури. Сполука $[Cu^I_7Br_9(H^+ ДАА)_2] \cdot H_2O$ (**14**) є ізоструктурною до **13**.

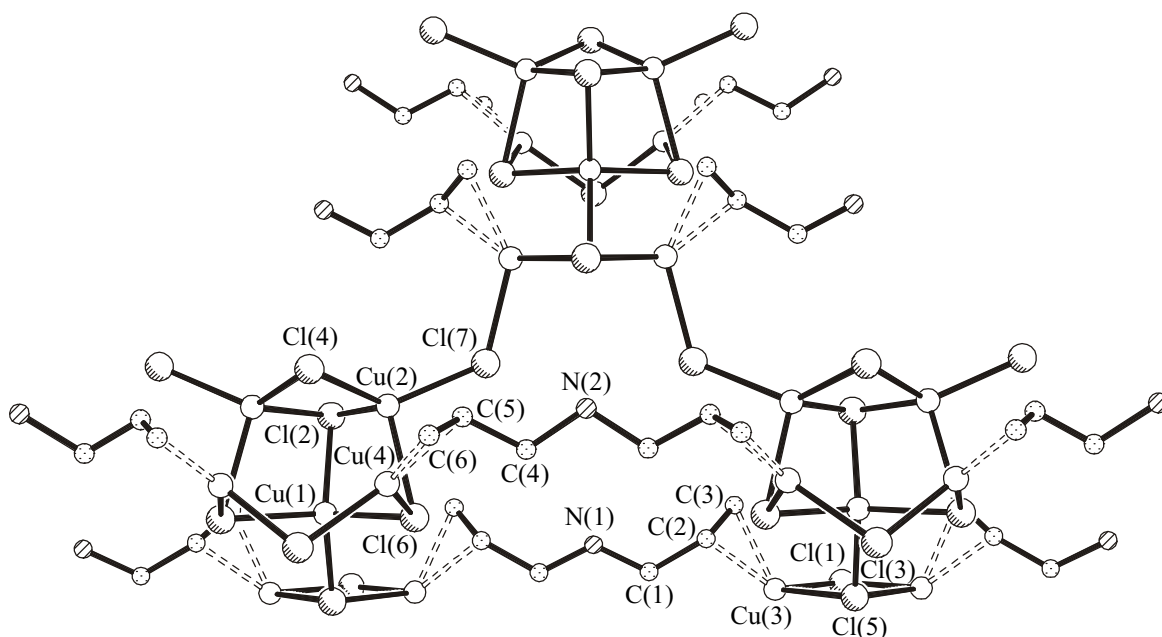


Рис. 1.10. Фрагмент структури $[Cu^I_7Cl_9(H^+ ДАА)_2] \cdot H_2O$ (**13**), атоми Гідрогену та молекули води не показані.

1.2.6. Кристалічна структура $[Cu^I X_2 \{C_3H_5-SC(-NH_2)_2\}]$ ($X = Cl, Br$) (**15**, **16**) [33]

π -Монодентатний катіон S-алілізотіуронію в комплексах **15** і **16** координується атомом Купруму аніону CuX_2^- через групу C=C. В свою чергу одиниці CuX_2^- видовженими зв'язками $Cu \dots X$ об'єднуються в центросиметричні димери $Cu_2X_4^{2-}$ (рис. 1.11). Координаційний многогранник ц.а. у вигляді деформованого тетраедра формується з трьох галогенідних атомів та олефінового зв'язку, який при цьому дещо видовжується (1.357(6) та 1.363(9) Å для **15** та **16** відповідно). Будова комплексів **15** та **16**, попри їх велику подібність до структур сполук **4-7** та **9-10**, містить чимало цікавої інформації про вплив природи олефінового ліганду як структуроформуючого агента. Насамперед відзначимо, що обидва комплекси з S-алілізотіуронієм ізоморфні, тоді як аліламонієві та диаліламонієві сполуки, відповідно з $X = Cl$ та $X = Br$, лише структурно споріднені: за просторовою симетрією будова комплексів $[CuX_2(AITU)]$ відповідає $[CuBr_2(H^+AA)]$, однак купрогалогенідні одиниці CuX_2^- асоційовані тут у димер $Cu_2X_4^{2-}$ значно міцніше, ніж у аліламонієвій сполуці.

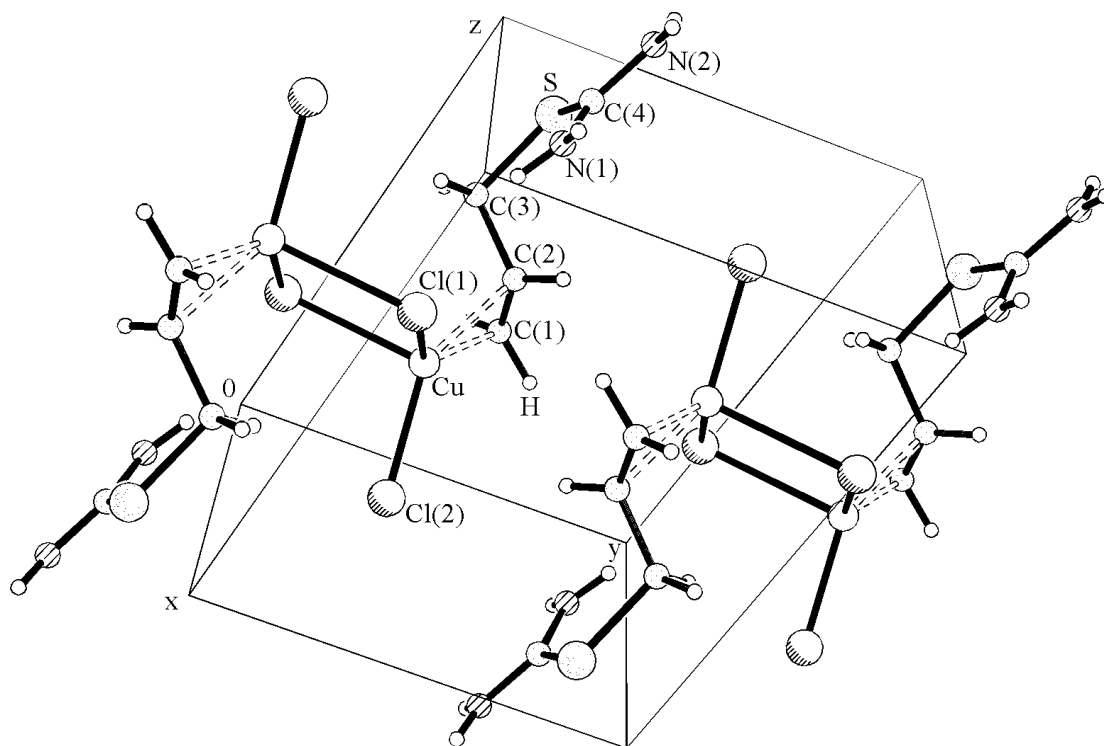


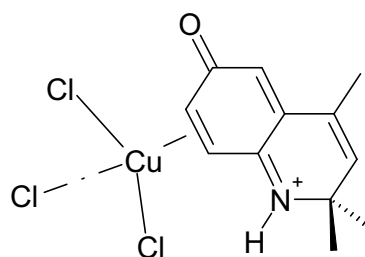
Рис. 1.11. Центросиметричні фрагменти структури $[CuCl_2(AITU)]$ (**15**).

Укладання окремих одиниць комплексу здійснюється з допомогою водневих зв'язків як N-H...X, так і C-H...X. Слід зауважити, що міцність таких контактів у описуваних комплексах значно менша, ніж у відповідних аліламонієвих ($Cl \dots H$

$\geq 2.30(6)$ Å і $\text{Br}\dots\text{H} \geq 2.33(7)$ Å) чи диаліламонієвих сполуках. На відміну від амонієвих, атоми Гідрогену катіону АІТУ менш протонізовані, що є наслідком природи даного сульфуровмісного олефіну.

1.2.7. Кристалічна структура $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cl}_2(\text{H}^+\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (17) [34]

В структурі **17** π -лігандом виступає катіон хінонімінію, в якому протонований атом Нітрогену є складовою спряженої системи подвійних зв'язків, яка утворює контакт з атомом Купруму ($\text{Cu}-m$ 1.942(3) Å). Молекулярна структура **17** зображена на схемі:



На жаль, неможливо кількісно оцінити роль позитивного заряду в ефективності π -взаємодії, незважаючи на точно визначені геометричні параметри ($\text{C}(2)-\text{C}(3)$ 1.377(4) Å, $\text{C}(2)-\text{Cu}-\text{C}(3)$ 39.1(1)°), оскільки зв'язок $\text{C}=\text{C}$ зазнає впливу всіх функціональних груп катіону ліганду. Структура побудована з центросиметричних фрагментів, показаних на рис. 1.12, в яких ланки CuCl_2^- з кутовою координацією ц.а. об'єднані видовженими контактами $\text{Cu}\dots\text{Cl}(1)'$ 2.738(1) Å.

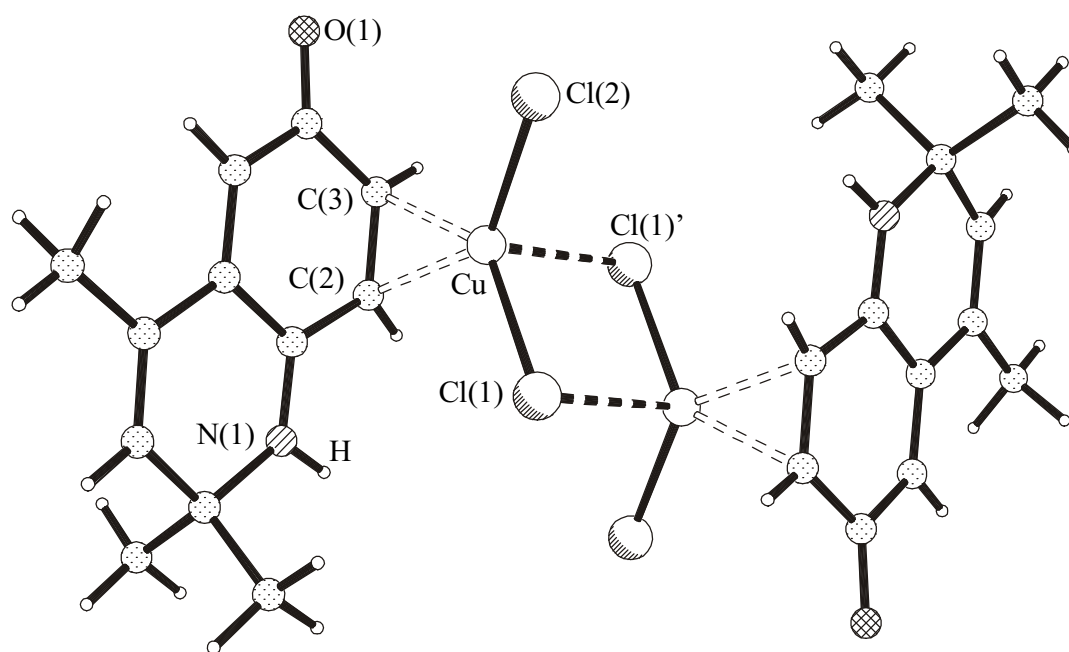


Рис. 1.12. Центросиметричні фрагменти $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cl}_2(\text{H}^+\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO})]$ в структурі **17**.

Площина хінонімінного ліганду практично перпендикулярна до (94.5°) площини $\text{CuC}(2)\text{C}(3)$, в якій лежить π -зв'язок $\text{Cu}-(\text{C}=\text{C})$. Будова комплексу дуже подібна до структур сполук **4-7**, **9-10**, та **15-16**.

1.3. Комплекси Cu(I) з тіоамідними лігандами

В цьому підрозділі не розглядаються комплекси з громіздкими органічними (зокрема гетероциклічними) сполуками, розмірні та електронні характеристики яких можуть бути визначальними для будови комплексу. Навпаки, увага приділена тіокарбаміду та його простішим похідним. Зміна співвідношення $\text{Cu}:(\text{тіоамідний ліганд})$ дозволила з'ясувати координаційні можливості тіоамідної групи та виявити основні фрагменти, що утворюються за участю Cu(I) та $\text{S}=\text{C}$. Цей розділ не претендує на вичерпність, оскільки більш повний опис координаційних сполук купруму(I) з тіокарбімідом можна знайти в посиланні [35] та цитованих в ньому роботах. Слід відмітити, що спорідненість Сульфуру до Cu(I) є настільки високою, що перший нерідко усуває навіть галогенід-аніони з оточення атому Металу. Дійсно, здатність лігандів координуватися з атомом купруму(I) в іонних комплексах, зокрема в комплексах CuNO_3 , зростає в ряді [36]: $\text{NO}_3^- < \text{C}=\text{C} \leq \text{N(H)} \leq \text{N}(\equiv\text{C}) < \text{Cl}^- \approx \text{S}(\text{C})$. Справді, до цього в літературі описаний єдиний комплекс, в якому зв'язок $\text{C}=\text{C}$ та тіоамідна група знаходяться в координаційному оточенні атома Cu(I) [37].

Таблиця 1.3

Кристалографічні характеристики деяких комплексів Cu(I) з тіоамідними лігандами

№ Літ.	Сполука	Пр. гр. Z	$a, \text{Å}$ $\alpha, ^\circ$	$b, \text{Å}$ $\beta, ^\circ$	$c, \text{Å}$ $\gamma, ^\circ$	$V, \text{Å}^3$
18 [38]	$[\text{CuCl}(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)_2]$	$P2_1/a$ 8	35.77(2)	8.15(1) 92.6(1)	5.81(1)	1692(6)
19 [39]	$[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)_3]\text{Cl}$	$P4_12_12$ 8	13.41		13.79	2480
20 [40]	$[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)_3] \times$ $\times o\text{-HOOC}_6\text{H}_4\text{COO}$	$P \bar{1}$ 2	15.342(9) 89.1(1)	15.04(1) 93.6(1)	3.946(4) 95.6(1)	904(1)

№ Літ.	Сполука	Пр. гр. Z	a , Å α , °	b , Å β , °	c , Å γ , °	V , Å ³
21 [37]	$[\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_5\text{NHCSNH}_2)_3]\text{NO}_3$	$R \bar{3}$ 6	12.3671(7)		24.71(1)	3273(2)
22 [35]	$[\text{Cu}_2(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)_6]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$P \bar{1}$ 2	11.079(2) 64.81(1)	11.262(1) 76.12(1)	12.195(2) 66.06(1)	1254.6(3)
23 [41]	$[\text{Cu}_4\text{Cl}_4(\text{C}_3\text{H}_5\text{-NHCSNH}_2)_6]$	$C2/c$ 8	17.230(7)	12.258(5) 97.48(4)	42.95(2)	8994(7)
24 [42]	$[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{-NHCSNH}_2)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$	$P2_12_12_1$ 4	11.179(1)	18.505(2)	22.409(2)	4635.7(8)
25 [36]	$[\text{Cu}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{-NHCSNH-} \text{-C}_3\text{H}_5)_6](\text{NO}_3)_2$	$C2/c$ 8	28.824(3)	11.831(1) 101.777(5)	18.238(2)	6088(1)
26 [43]	$[\text{Cu}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{-NHCSNH}_2)_6] \times \text{SiF}_6$	$C2/c$ 8	18.851(9)	12.407(1) 96.51(2)	36.883(7)	8571(7)
27 [37]	$[\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_5\text{-NHCSNH}_2) \times (\text{CH}_3\text{CN})]\text{NO}_3$	$P2_1/n$ 8	7.9490(8)	20.618(2) 95.46(2)	13.675(4)	2231(1)
28 [44]	$[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{O-C(O)-C(CH}_3\text{)=} \text{=N-NHCSNH}_2)_2\text{Cl}]$	$C2/c$ 4	14.695(1)	13.775(1) 113.38(1)	10.251(1)	1904.7(3)
29 [44]	$[\text{CuCl}(\text{PPh}_3)_2 \times (\text{CH}_3\text{O-CO-C(CH}_3\text{)=N-} \text{-NHCSNH}_2)] \cdot 0.5\text{Ph-CH}_3$	$P \bar{1}$ 2	17.871(7) 74.90(1)	10.681(2) 86.65(4)	11.695(7) 83.66(2)	2141(2)

1.3.1. Кристалічна структура $[\text{CuCl}(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)_2]$ та $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)_3]\text{Cl}$ (18, 19) [38, 39]

В обох структурах за рахунок місткового характеру атомів S частини молекул тіокарбаміду формуються полімерні ланцюжки, фрагменти яких представлені на рис. 1.13. Решта частинок тіокарбаміду координуються лише з одним атомом Металу. В структурі **19** координаційним моногранником атома Cu є деформований тетраедр з атомів S, в структурі **18** плоско-тригональне оточення двох кристалографічно незалежних атомів Cu довершується до тригонально-пірамідального видовженими контактами Cu(1)-Cl(1)

3.164(6) Å та Cu(2)-Cl(2) 2.828(5) Å. На прикладі цих сполук видно першочергову реалізацію координаційних можливостей тіоамідної групи та лабільність хлоридного ліганду, що займає у випадку конкуренції з атомом Сульфуру аксіальне чи, навіть, зовнішньосферне положення.

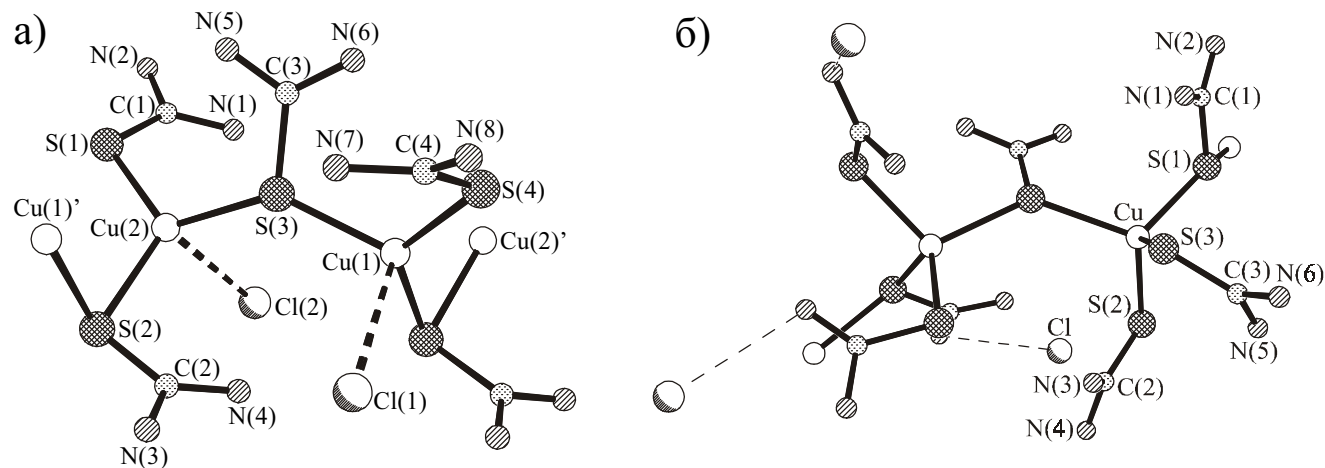


Рис. 1.13. Частини полімерних фрагментів в структурах **18** (а) та **19** (б). Позиції атомів Гідрогену експериментально не визначені.

1.3.2. Кристалічна структура $[Cu(NH_2CSNH_2)_3]o-HOOC_6H_4COO$ та $[Cu(C_3H_5-NHCSNH_2)_3]NO_3$ (**20**, **21**) [37, 40]

Сполуки, отримані виходячи з іонних солей купруму, побудовані з дискретних комплексних катіонів, в яких атоми Сульфуру трьох тіоамідних лігандів міцно зв'язуються з атомами Металу, формуючи плоско-тригональне оточення (Cu-S 2.230(4)-2.247(4) Å в **20** та 2.241(1) Å в **21**), і віддалених аніонів, які з комплексними катіонами утворюють водневі зв'язки (рис. А.1). В той час як в структурі **21** атом Cu займає кристалографічну позицію на осі симетрії 3, в структурі **20** внаслідок міжмолекулярної взаємодії комплексний катіон володіє лише псевдосиметрією осі 3. Упаковка та водневі контакти за участю амідо-груп також перешкоджають появі для координаційного вузла в **21** істинної площини симетрії m , при цьому атом Cu дещо зміщується з площини лігандів. Цікаво відмітити, що при великому співвідношенні Cu : (тіоамідна група) атоми Сульфуру здатні міцно координуватись лише одним атомом Металу, при цьому атом купруму(I) отримує малохарактерне плоско-тригональне оточення.

1.3.3. Кристалічна структура $[Cu_2(NH_2CSNH_2)_6]SO_4 \cdot H_2O$ (**22**) [35]

При співвідношенні Cu : (тіоамідна група) 1 : 3 можлива також тетраедрична координація атома Cu, з утворенням ланцюжків, аналогічних знайденим в **19**, але

замкнених в цикли (рис. А.2). Катіони $[\text{Cu}_4(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)_{12}]^{4+}$ побудовані у вигляді тетрадерних восьмичленних циклів, вперше знайдених в системах цього типу. Відстані Cu-S знаходяться в межах 2.2882(7)-2.4409(6) Å, а кути S-Cu-S в межах 99.03(2)-122.34(3)°. Виявлено, що склад комплексів сульфату купруму(I) залежить від співвідношення Cu(II)/тіокарбамід у вихідних розчинах. Зокрема було виділено комплекси складу $[\text{Cu}_2(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)_3]\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ та $[\text{Cu}_4(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)_7](\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Привертає увагу існування іншої поліморфної модифікації сполуки **22**, структура якої побудована з біядерних катіонів $[\text{Cu}_2(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)_6]^{2+}$, подібних до нижчеописаних за участю 1,3-диалілтіокарбаміду в комплексах **25** та **26**.

*1.3.4. Кристалічна структура $[\text{Cu}_4\text{Cl}_4(\text{C}_3\text{H}_5\text{-NHCSNH}_2)_6]$ та $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{-NHCSNH}_2)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**23**, **24**) [41, 42]*

В структурі комплексу **23** алільна група не бере участі у взаємодії з Cu(I). Кожна молекула алілтіокарбаміду координується з двома атомами Металу по тіокарбонільній групі, так що деформовано-тетраедричне оточення кожного атома Cu(I) включає три атоми S та атом Cl. Таким чином формується ядро $\text{Cu}_4\text{S}_6\text{Cl}_4$ (рис. А.3). Атоми Сульфуру витісняють з координаційної сфери Cu(I) атоми Хлору, залишаючи їм можливість утворювати лише ізольовані одиниці Cu-Cl. Атоми Купруму координують групу $>\text{C}=\text{S}$ по один бік від площини тіокарбамідної групи, при цьому остання утворює значний кут з відповідною площиною CuSCu' (47.7-62.6°). Це свідчить про перенесення електронної густини з атомів нітрогену на атом Сульфуру з частковим переходом подвійного зв'язку $>\text{C}=\text{S}$ в одинарний $>\text{C}-\text{S}^-$. Площина тіокарбамідної групи фіксована водневими зв'язками типу N-H...Cl, що утворюються всередині ядра $\text{Cu}_4\text{L}_6\text{Cl}_4$.

Близький за будовою фрагмент був також знайдений в комплексі **24**. Єдиною суттєвою відмінністю в будові **23** та **24** є менш строга орієнтація тіокарбамідної групи відносно площини CuSCu' в **24**.

*1.3.5. Кристалічна структура $[\text{Cu}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{-NHCSNH-C}_3\text{H}_5)_6](\text{NO}_3)_2$ та $[\text{Cu}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{-NHCSNH}_2)_6]\text{SiF}_6$ (**25**, **26**) [36, 43]*

За рахунок місткової функції атому S однієї з трьох молекул ліганду в структурі **25** утворюються центросиметричні димери (рис. А.4). Органічні молекули координуються виключно атомами Сульфуру. Відстань Cu-Cu в димері складає

2.836(4) Å. Атоми Купруму(I) мають ледь деформоване тетраедричне оточення з атомів Сульфуру, а координаційні многогранники симетричних атомів Cu з'єднані спільним ребром S(3)-S(3)'. Відстані Cu-S відмінні: дещо скорочені для термінальної молекули ліганду (Cu-S(1) 2.298(5) Å, Cu-S(2) 2.288(5) Å) та видовжені для місткової (Cu-S(3) 2.367(5) Å, Cu-S(3)' 2.431(4) Å).

Спряження неподілених електронних пар атомів Нітрогену з подвійним зв'язком тіокарбонільної групи надає тіоамідному угрупованню плоскої конфігурації. При цьому два торзійні кути C-N-C=S для кожної з трьох незалежних молекул ліганду є попарно близькі до 0° та 180°. Оскільки група C=C не координується з атомом Металу, то в структурі вона не закріплена, через що спостерігається уявне спотворення геометрії алільних груп.

Близьким за будовою до **25** є комплекс гексафторсилікату купруму(I) з N-алілтїокарбамідом (**26**). В обох структурах атом Cu(I) координується лише з атомами Сульфуру, утворюючи аналогічні димерні катіони, але в **26**, крім центросиметричного катіону $[\text{Cu}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{-NHCSNH}_2)_6]^{2+}$, існує ще й катіон з симетрією осі 2.

1.3.6. Кристалічна структура π -комплексу $[\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_5\text{-NHCSNH}_2)(\text{CH}_3\text{CN})]\text{NO}_3$ (**27**) [37]

Фрагмент структури показано на рис. 1.14. Це перший представник, в якому атом Купруму(I) π -координує зв'язок C=C одночасно з тіокарбонільною групою. Два незалежних атоми Cu(I) та два атоми S від двох органічних молекул утворюють плоский паралелограм. Такий спосіб сполучення атомів Cu та S, що належать відповідно до неорганічної та органічної складових металокомплексу в іонних π -комплексах купруму(I) зустрічаються теж вперше.

Кожен з двох незалежних атомів Металу в димерному катіоні має тригонально-пірамідальне оточення: в основі піраміди знаходяться зв'язок C=C, атом Сульфуру та атом Нітрогену молекули CH_3CN , апікальне положення зайняте атомом Сульфуру другої незалежної молекули ліганду. Молекула N-алілтїокарбаміду Внаслідок незвичайної гнучкості функціонує як π, n -хелатний ліганд. Атоми Cu(I), незважаючи на присутність в оточенні трьох n -донорних лігандів, проявляє чітку тенденцію до π -взаємодії, про ефективність якої свідчить доволі коротка відстань Cu(I)-(C=C), рівна 1.983(8) Å.

Однак, помітного видовження C=C зв'язків не спостерігається – їх довжина рівна 1.33(1) та 1.34(1) Å.

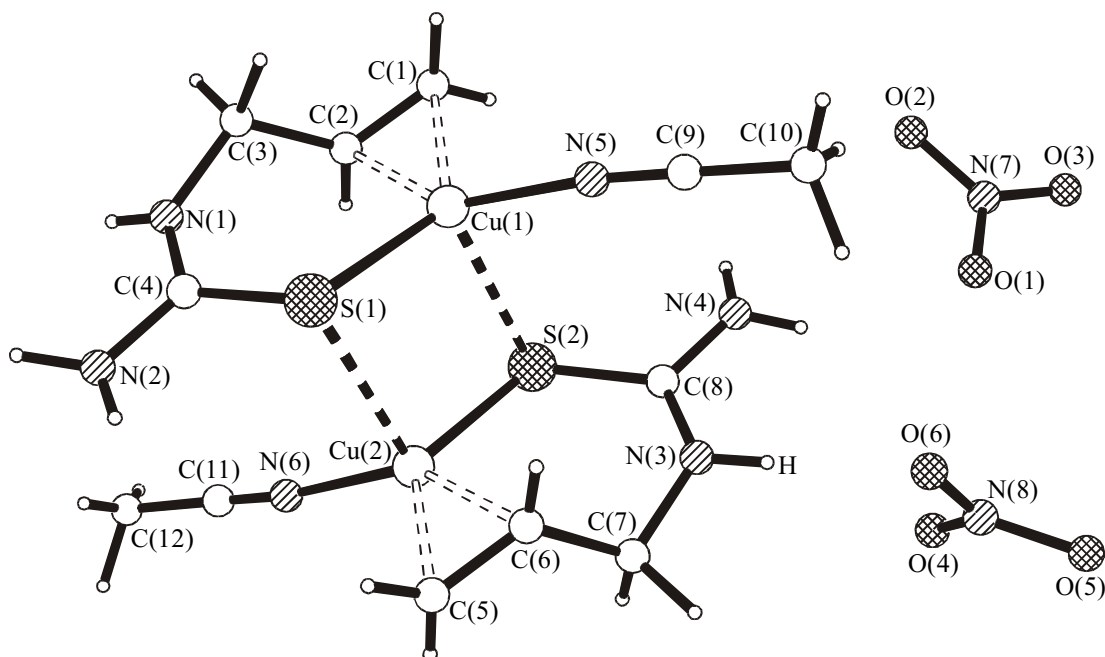


Рис. 1.14. Димерні формульні одиниці π -комплексу **27**.

1.4. Висновки з огляду літератури

1. Незважаючи на значний прикладний інтерес до π -комплексів Cu(I) з азометиновими співлігандами, структурно вивчені є лише дві такі сполуки, утворені за участю ациклічних азометинів (альдіміну та кетіміну). Жорсткість фрагменту, що містить зв'язок -N=C< , електронодонорні властивості атома Нітрогену, а також його доступність для координації атомом Металу роблять азометинову групу зручним будівельним фрагментом при розробці лігандів з заданими координаційними властивостями.
2. N-Вмісні ліганди в цвіттер-іонних π -комплексах Cu(I) представлені, за винятком трьох сполук, еластичними в структурному плані алільними похідними амонію. Конформаційна жорсткість протонованих азометинових груп та напрямленість зв'язаних з ними атомів Гідрогену мають значно більшу структуровизначальну роль. Однак π -комплекси Cu(I) з похідними азометинів, зокрема у формі солей ізотіуронію, гуанідинію та імінію, є маловивчені, а у випадку іонних солей взагалі невідомі.
3. За участю тіоамідної групи отримані різноманітні купротіольні фрагменти, але відомий лише один комплекс, в якому атоми Купруму(I) координують зв'язок C=C в присутності тіокарбонільної групи. Серед комплексів з похідними тіосемікарбазиду

не відомо жодної структури, в якій має місце π -взаємодія атома перехідного елементу з олефіною або ацетиленою групою. Тому для досягнення π -взаємодії в присутності тіоамідної групи необхідний істотний направлений вплив ліганду.

Таким чином, в ролі перспективних структуроформуючих лігандів можуть бути використані азометинові похідні, що містять донорні атоми Нітрогену, їх протоновані форми, а також тіоамідні ліганди, потенційно здатні до π -взаємодії з Cu(I) за допомогою гнучкого стерично незатрудненого олефінового замісника. Сполуки купруму(I) з азометиновими та тіокарбонільними комплексами вивчені досить добре, проте цікаві в фундаментальному та прикладному аспектах π, n -комплекси Cu(I) з їх олефіновими похідними майже невідомі.