

Львівський національний університет імені Івана Франка

Філінчук Ярослав Євстафійович

УДК 548.736:546.561

**СИНТЕЗ І СТЕРЕОХІМІЯ π -КОМПЛЕКСІВ Cu(I) З АЛІЛЬНИМИ
ПОХІДНИМИ АЗОМЕТИНІВ ТА ТІОСЕМІКАРБАЗИДУ**

02.00.01 – неорганічна хімія

Автореферат

дисертації на здобуття наукового ступеня

кандидата хімічних наук

Львів – 2002

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка.

Науковий керівник доктор хімічних наук, професор
Миськів Мар'ян Григорович,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
професор кафедри неорганічної хімії

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук
Гельмбольдт Володимир Олегович,
Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього
середовища і людини, м. Одеса, завідувач відділом

доктор хімічних наук
Домасевич Костянтин Валентинович,
Київський національний університет імені Тараса
Шевченка, провідний науковий співробітник
кафедри неорганічної хімії

Провідна установа Український державний хіміко-технологічний університет
Міністерства освіти і науки України, м. Дніпропетровськ

Захист відбудеться “ _____ ” _____ 2002 р. о _____ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д.35.051.10 з хімічних наук у Львівському національному університеті імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України за адресою: м. Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6, хімічний факультет, ауд. №2.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Львівського національного університету імені Івана Франка (м. Львів, вул. Драгоманова, 5).

Автореферат розісланий “ _____ ” _____ 2002 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Яремко З.М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Різноманіття координаційних сполук завдячує широкому спектру органічних речовин, що використовуються в якості лігандів. Особливої уваги заслуговує цілеспрямований синтез комплексів з заданими координаційними властивостями. Його проведення залежить від наявності специфічних для конкретного метало-центру лігандів, розрахованих на досягнення певних особливостей будови комплексу. Серед структуроформуючих чинників, що можуть бути використані при розробці таких лігандів, є: напрямленість функціональних груп щодо потенційної взаємодії з центральним атомом; жорсткість окремих структурних фрагментів ліганду; наявність хелатних груп, за допомогою яких можна досягнути заданої геометрії координаційного оточення; здатність функціональних груп до утворення міцних водневих зв'язків. Ці властивості є характерні для азометинових лігандів та похідних тіосемікарбазиду, традиційних комплексонів в хімії *d*- та *p*-елементів.

Використання одночасно структуроформуючих лігандів та π -взаємодії Cu-(C=C) є визначальними елементами в цілому ряді прикладних процесів: фіксації атома Металу в нехарактерному координаційному оточенні з подальшим використанням активованого центрального атома для зворотнього зв'язування молекул O₂ та CO; синтезі високостійких люмінесцентних π -комплексів; енантіоселективному перетворенні олефінів з попереднім зв'язуванням з хіральною азометиновим комплексом Cu(I), а також у фотохімічній ізомеризації з метою регенерації сонячної енергії. Проте вивчено лише декілька структур таких сполук, а систематичні дослідження π -комплексів купруму(I) з азометиновими лігандами та похідними тіосемікарбазиду раніше не проводились.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана на кафедрі неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка у відповідності з науково-тематичними програмами Міністерства освіти і науки України за науковим напрямком 70 "Наукові основи хімічної технології створення нових неорганічних речовин і матеріалів, комплексної хіміко-технологічної переробки сировини України" по темі "Структурна динаміка π -взаємодії солей міді(I) з алільними похідними азометинів і гетероциклів та похідних ацетилену", номер державної реєстрації 0197U018122. Дисертант виконував експериментальні дослідження з синтезу та рентгеноструктурного аналізу π -комплексів Cu(I) з алільними похідними азометинів.

Мета і задачі дослідження. Мета роботи – вивчити специфіку поведінки структуроформуючих лігандів, алільних похідних азометинів та тіосемікарбазиду в π -комплексах купруму(I). Для її досягнення в роботі вирішувались такі завдання: отримання комплексних сполук у вигляді монокристалів, їх повний рентгеноструктурний і кристалохімічний аналіз.

Об'єкт дослідження: стереохімічні особливості поведінки азометинових і тіосемікарбазидної груп та їх вплив на π -взаємодію Cu-(C=C).

Предмет дослідження: кристалічні структури комплексів купруму(I) з алільними похідними азометинів та тіосемікарбазиду.

Методи дослідження: змінно-струмний електрохімічний синтез комплексів купруму(I) у формі якісних монокристалів; рентгеноструктурний аналіз синтезованих сполук; кристалохімічний аналіз одержаних даних.

Наукова новизна одержаних результатів. Методом змінно-струмного електрохімічного синтезу вперше отримано 22 нові комплекси з маловивченими щодо координації купрумом(I) класами органічних лігандів: алільними похідними альдімінів, оксиму та азіну ацетону, солей гуанідинію, ізотіуронію та альдімінію, а також тіосемікарбазиду. Проведено повний рентгеноструктурний аналіз одержаних сполук. Вперше виявлено ряд особливостей структуроформуєчої поведінки лігандів та їх вплив на π -взаємодію Cu-(C=C).

Практичне значення одержаних результатів. Виявлені стереохімічні особливості координації лігандів до Cu(I) можуть бути використані для прогнозування будови ще не досліджених сполук, при розробці лігандів з заданими координаційними властивостями. Отримані результати можуть бути корисними для фахівців, які працюють над проблемами фіксації атома металу в нехарактерному координаційному оточенні з подальшим використанням активованого центрального атома для зворотнього зв'язування молекул O₂ і CO чи фотохімічної ізомеризації таких комплексів з метою регенерації сонячної енергії.

Особистий внесок здобувача. Постановка задачі досліджень виконувалась при безпосередній участі дисертанта. Аналіз літературних даних, експериментальна робота з синтезу органічних лігандів та комплексних сполук, розрахунки по визначенню їх кристалічної структури, кристалохімічний аналіз та обговорення результатів проведені автором дисертації самостійно, при обговоренні з науковим керівником. Масиви експериментальних інтенсивностей монокристалів отримували спільно з старшим науковим співробітником В.М. Давидовим на кафедрі неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка. Дифракційні масиви для кристалів комплексів з 4-алілтіосемікарбазидом отримані доктором Dieter Schollmeyer'ом, Інститут органічної хімії університету імені Гутенберга, Майнц, Німеччина. Дві статті та троє тез доповідей опубліковані спільно з д.х.н. доцентом В.В. Олійником (Український державний лісотехнічний університет, Львів), професором Т. Гловяком (Інститут хімії Вроцлавського університету, Польща), д.х.н. доцентом Б.М. Михалічком, к.х.н. старшим науковим співробітником Є.А. Горешником та аспіранткою кафедри неорганічної хімії О.П. Мельник (Львівський національний університет імені Івана Франка).

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи були представлені на конференціях "Львівські хімічні читання" (Львів, 1997, 1999), Національній кристалохімічній конференції (Черноголовка, Росія, 1998), V Міжнародному семінарі з фізики та хімії твердого тіла (Злоти Поток, Польща, 1999), I Всеукраїнській конференції "Сучасні проблеми неорганічної хімії" (Київ, 1999), I Всеукраїнській конференції студентів та аспірантів "Сучасні проблеми хімії" (Київ,

2000), XII зимовій школі з координаційної хімії (Карпач, Польща, 2000) та XV Українській конференції з неорганічної хімії з міжнародною участю (Київ, 2001).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 12 статей та 8 тез доповідей на конференціях.

Структура та обсяг роботи. Дисертація складається з вступу, 4 розділів, висновків, списку використаних у роботі літературних джерел і додатків. Дисертація викладена на 187 сторінках (з них 47 сторінок – додатки), містить 50 таблиць (з них 28 у додатках), 49 рисунків (з них 4 у додатках). Список використаних літературних джерел нараховує 116 назв.

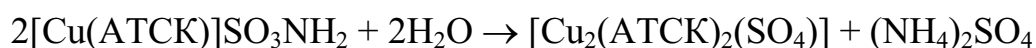
ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми, поставлено мету та визначено завдання досліджень, відображено наукову новизну та практичне значення одержаних результатів.

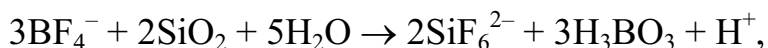
У **першому розділі** наведено літературні дані щодо кристалічних структур відомих π -комплексів Cu(I) з протонованими азотистими основами та азометиновими лігандами, а також сполук купруму(I) з тіоамідними лігандами. Проведено стереохімічний аналіз передумов використання структуроформуючих лігандів на основі азометинів та тіосемікарбазиду.

У **другому розділі** описано методику досліджень та експериментальну частину. В якості вихідних азометинових лігандів з донорним атомом Нітрогену були синтезовані альдіміни (N-аліл-2-фурилальдімін – АФА, N-алілбензальдімін – АБА), оксим (ОАА) та азин (АЗАА) алілацетону; в якості протонованих азометинових похідних – солі моно- (АГУ⁺), ди- (ДАГУ⁺) та триалілгуанідинію (ТАГУ⁺), а також тіуронію (N-аліл-S-етилізотіуронію – ДАІТУ⁺) та імінію (протонуванням N-аліл-4-(N',N'-диметиламіно)-бензальдіміну (АДБА) в процесі синтезу комплексу), в якості тіоамідного ліганду – 4-алілтїосемікарбазид (АТСК). В усіх випадках в склад органічної сполуки була введена алільна група – гнучкий, без стеричних перешкод, олефіновий замісник, здатний до π -взаємодії з атомом Металу.

Кристали π -комплексів купруму(I) отримували спеціально розробленим методом зміннострумного електрохімічного синтезу на мідних електродах. Вихідними сполуками були відповідні ліганди, сіль купруму(II) та розчинник. При накладанні змінного струму (50 Гц, 0.30-0.40 В, 0.1-0.5 мА) відбувалось відновлення Cu(II) та окиснення мідних електродів до Cu(I), який далі вступає в комплексоутворення з олефіном. Використання змінного струму запобігало поляризації електродів, що дозволяло проводити синтез комплексів купруму(I) при дуже малих напругах, уникаючи небажаних перетворень органічних лігандів. Введення солі Cu(I) *in statu nascendi* дало можливість отримати якісні монокристали, придатні для рентгеноструктурного аналізу. Електричний струм виконував роль не тільки окисно-відновного чинника, але й активував самовільний, при наявності комплексоутворення, процес розчинення міді в розчині солі купруму(II): $\text{CuX}_2 + \text{Cu}^0 \rightarrow 2\text{CuX}$. Комплекс сульфату купруму(I) з АТСК був отриманий гідролізом сульфаматного прекурсора:



Комплекс Купрум(I) гексафторсилікату був отриманий завдяки повільному перетворенню тетрафторборат-аніонів за участю силіцій(IV) діоксиду,



з подальшим зв'язуванням катіонів H^+ гідразидною групою частини молекул АТСК:



Кристали 22-ох нових комплексів вивчено рентгеноструктурно. Після попереднього дослідження фотометодом їх зйомку проводили при кімнатній температурі на чотирикружному автоматичному дифрактометрі ДАРЧ-1 з використанням MoK_α -випромінювання (графітовий монохроматор або цирконієвий β -фільтр). Кристали комплексів з 4-алілтїосемікарбазидом були зняті на дифрактометрі САD-4 з монохроматизованим на графіті CuK_α випромінюванням, отриманим з аноду, що обертається. Структури розв'язані прямими методами з наступними різницевиими синтезами Фур'є. В процесі уточнення МНК враховано розпорядкування структурних фрагментів (молекула розчинника, некоординована алільна група), статистичне заповнення позицій, при необхідності визначено абсолютну конфігурацію кристалів, проведено корекцію на рацемічне двійникування кристалів, обробку та інтерпретацію структури з елементами псевдосиметрії, корекцію на немерогедральне двійникування кристалів. Розрахунки проводили за допомогою пакетів програм CSD, SHELX-97 та PLATON-99. Фактори розбіжності по спостережуваних рефлексах ($R1$) знаходяться в межах 0.023-0.071.

У **третьому розділі** наведено результати дослідження кристалічної структури отриманих сполук.

У **четвертому розділі** проведено аналіз будови координаційної сфери атома Cu(I) , впливу електронодонорних груп на взаємодію $\text{Cu}-(\text{C}=\text{C})$ та структуроформуючої ролі лігандів.

У **додатках** наведена геометрія та деякі рисунки описаних в огляді літератури структур сполук; характеристики рентгенівського експерименту, координатні та теплові параметри атомів, а також геометрія водневих зв'язків в досліджених автором структурах.

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ

В процесі виконання роботи була повністю визначена кристалічна структура 22-ох нових комплексів купрум(I). В таблиці 1 наведені їх основні кристалографічні характеристики. Сполуки розподілені на три групи: молекулярні π, n -комплекси Cu(I) з азометиновими лігандами, цвіттер-іонні π -комплекси Cu(I) з протонованими азометиновими лігандами та катіонні π, n -комплекси Cu(I) з 4-алілтїосемікарбазидом.

В **підрозділі 3.1** розглянута поведінка лігандів з різними донорними властивостями атома Нітрогену. Атоми N альдімінових груп дуже міцно зв'язуються з атомом Металу: у комплексах купрум(I) хлориду довжина зв'язків Cu-N становить 1.932(4) в **1** та 1.941(5) Å в **2**. Присутність атомів Br (менш електроноакцепторних, ніж атоми Cl) в оточенні центрального атома (ц.а.) послаблює взаємодію останнього з електронодонорним атомом Нітрогену. Так, у комплексах купрум(I) броміду з альдімінами відстань Cu-N

Кристалографічні характеристики досліджених автором комплексів

№	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
молекулярні комплекси						
1	[Cu ₂ Cl ₂ (АФА)]	<i>P2₁/n</i> 4	15.716(3) 111.27(2)	8.764(2)	8.426(2)	1081.5(8)
2	[Cu ₂ Cl ₂ (АБА)]	<i>P2₁/n</i> 4	16.175(3) 110.37(3)	8.827(3)	8.757(4)	1172(1)
3	[Cu ₂ Br ₂ (АФА)]	<i>A2/a</i> 8	13.698(6)	17.679(5)	10.247(4) 114.03(3)	2266(3)
4	[CuBr(АБА)]	<i>P2₁/a</i> 4	19.016(5)	13.876(2) 92.90(2)	4.0272(9)	1061.3(7)
5	[CuCl(ОАА)]	<i>P2₁/a</i> 4	15.606(6)	7.782(4) 111.46(5)	7.480(7)	845(2)
6	[CuBr(ОАА)]	<i>P2₁/a</i> 4	16.014(5)	7.920(3) 111.27(3)	7.504(2)	887(1)
7	[Cu ₂ Cl ₂ (А3АА)]	<i>Pcab</i> 8	19.199(7)	11.780(5)	13.493(4)	3052(3)
8	[Cu ₂ Br ₂ (А3АА)]	<i>Pcab</i> 8	19.264(4)	12.340(8)	13.591(4)	3231(4)
цвіттер-іонні π -комплекси						
9	[Cu ^I Cl _{2-x} Br _x (АГУ)] x = 0.516	<i>Pna2₁</i> 4	15.741(6)	7.428(3)	7.387(3)	864(1)
10	[Cu ^I Br ₂ (АГУ)]	<i>P</i> $\bar{1}$ 2	8.142(3) 84.39(4)	7.819(4) 86.86(3)	7.067(2) 82.07(4)	443.1(6)
11	[Cu ^I ₂ Cl _{3-x} Br _x (ДАГУ)] x = 1.364	<i>P</i> $\bar{1}$ 2	9.694(3) 100.27(2)	8.754(2) 95.39(3)	7.971(3) 100.74(2)	648.3(7)
12	[Cu ^I ₃ Cl _{4-x} Br _x (ТАГУ)] x = 1.23	<i>R3</i> 3	10.332(3)		13.990(3)	1294(1)
13	[Cu ^I ₃ Br ₄ (ТАГУ)]	<i>R3</i> 3	10.542(3)		14.326(3)	1379(1)
14	[Cu ^I (NO ₃) ₂ (АГУ)]	<i>P2₁/n</i> 4	10.085(4)	14.920(5)	6.697(4) 91.96(3)	1007.1(7)
15	[Cu ^I ₂ Cl _{3-x} Br _x (ДАІТУ)] x = 0.757	<i>P2₁/n</i> 4	10.633(5)	9.280(5)	16.024(4) 102.16(3)	1546(2)
16	[Cu ^I Cl ₂ (H ⁺ АДБА)]	<i>P2₁/a</i> 4	27.74(1)	7.253(3) 91.05(5)	6.852(6)	1379(2)
17	[Cu ^I Br ₂ (H ⁺ АДБА)]	<i>P2₁/a</i> 4	28.175(8)	7.392(2) 90.18(3)	7.000(2)	1458(1)

№	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
18	[Cu ^I ₃ Cl ₄ (H ⁺ АДБА)]	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> 4	35.267(8)	6.511(2)	7.587(2) 94.64(2)	1736(1)
катионні <i>π, n</i> -комплекси						
19	[Cu(АТСК)]NO ₃ ·1/2H ₂ O	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> 4	7.9843(9)	6.5815(4) 97.277(5)	19.995(2)	1042.3(3)
20	[Cu(АТСК)]CF ₃ COO	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ 4	6.6251(7)	8.6595(8)	17.832(2)	1023.0(2)
21	[Cu ₂ (АТСК) ₂ (SO ₄)]	<i>P</i> $\bar{1}$ 4	9.526(2) 95.12(1)	12.687(2) 89.90(1)	14.734(1) 109.11(1)	1675.1(5)
22	[Cu ^I (АТСК)(H ⁺ АТСК)]SiF ₆	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> 4	15.997(3)	10.168(2) 100.426(8)	11.215(2)	1794.1(6)

дещо більша: 1.974(8) в **3** та 1.97(1) Å в **4**. Сполуки **1-3** побудовані з центросиметричних димерів [Cu₂X₂(C₃H₅-N=CH-R)]₂ (X = Cl, Br; R = 2-фурил, феніл). В структурах комплексів з альдімінами **1-4** внаслідок сильнодонорного характеру взаємодії Cu-N реалізується окрема координація атомів Металу за *π*- та *n*-типами. У випадку сполуки **4** донорний характер атомів N та Br навіть перешкоджає *π*-взаємодії Cu-(C=C). При цьому утворюється комплекс іншого складу (Cu : L = 1 : 1). Заміна атомів Cl на Br впливає також на будову купрогалогенідного фрагменту – в структурі **3** спостерігається його ущільнення з утворенням тригонально-біпірамідального оточення для одного з атомів Металу (Рис. 1).

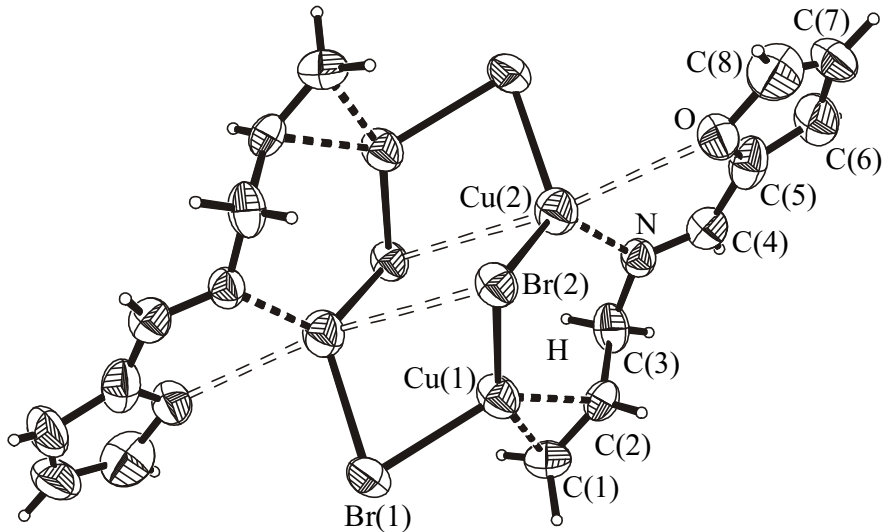


Рис. 1. Димерні формульні одиниці в структурі **3**.

В молекулі оксиму алілацетону електронегативний атом Оксигену послаблює основність іміно-групи, відповідно відстань Cu-N є більшою ніж у випадку альдімінів: 2.007(7) Å для комплексу з CuCl (**5**) та 2.004(8) Å для комплексу з CuBr (**6**). При цьому стає можливою сумісна *π, n*-координація ц.а., яка здійснюється за участю хелатної молекули ОАА. Таким чином, структури **5** і **6** формуються із центросиметричних димерів [CuX{C₃H₅-CH₂-C(CH₃)=N-OH}]₂ (рис. 2), зв'язаних між собою силами Ван-дер-Ваальса і слабкими водневими зв'язками типу C-H...O.

Донорні властивості атома Нітрогену в азині алілацетону є ще менш виражені, відстань Cu-N в ізоструктурних комплексах **7** і **8** рівна 2.06-2.08 Å. Реалізується сумісна π, n -координація атомів металу, молекула АЗАА завдяки π, n -хелатній функції двох її половин координує два атоми купруму(I) спіралеподібних полімерних фрагментів Cu_nX_n . В структурі **8** (рис. 3) атоми карбону однієї з алільних груп зазнають значних теплових коливань в напрямку, перпендикулярному до площини зв'язків Cu(2)- $m(2)$ і C(11)=C(12), де $m(2)$ – середина зв'язку C(11)=C(12). Це зумовлено локальним розпорядкуванням координованої олефінової групи.

В підрозділі 3.2 розглянуті структури цвіттер-іонних π -комплексів з алільними похідними солей гуанідинію, ізотіуро-нію та альдімінію. Комплекси з галогенідами алілгуанідинію **9** та **10** близькі за складом та будовою координаційних поліедрів (тригональна піраміда зі зв'язком C=C в одній із вершин основи), але їх неорганічні фрагменти різні. В **9** навколо осей 2_1 утворюються спіралеподібні полімерні аніони $(\text{CuX}_2)_n^{n-}$, в яких атом Галогену X(1) має місткову функцію, а X(2) – термінальну (рис. 4).

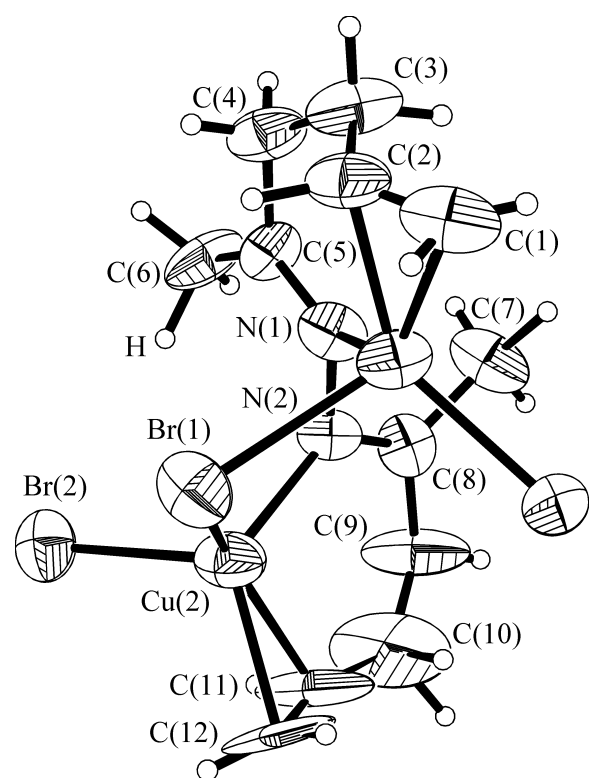


Рис. 3. Формульна одиниця в структурі **8**. Показана анізотропія теплових еліпсоїдів для атомів C(9) - C(12).

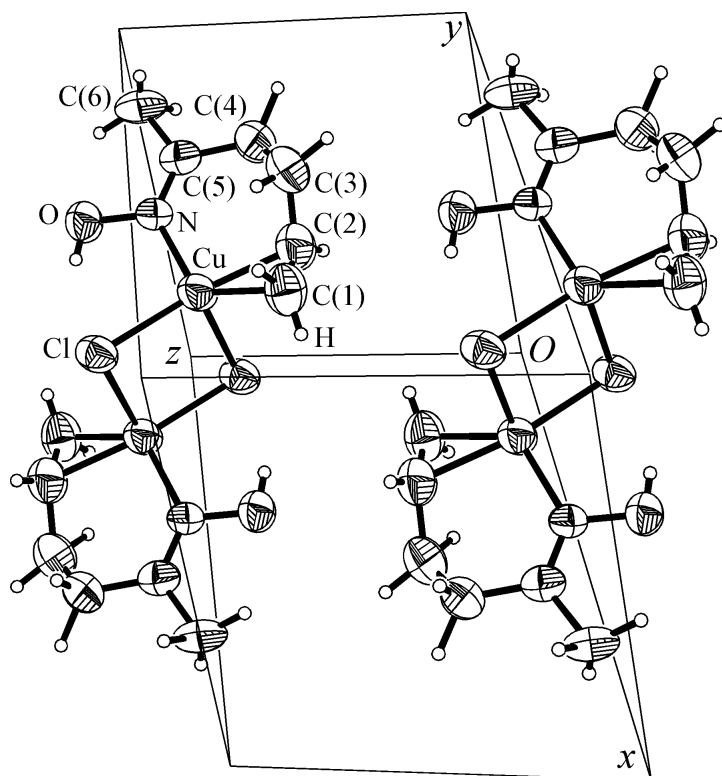


Рис. 2. Фрагмент структури **5**.

Комплекс **10** побудований з центросиметричних димерів $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}_2(\text{АГУ})]_2$, які утворюються завдяки видовженим контактам Cu...Br. В кожному випадку катіон алілгуанідинію π -координується атомом Купруму.

В структурі комплексу купрум(I) нітрату $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{NO}_3)_2(\text{АГУ})]$ (**14**) утворюються аналогічні до **9** ланцюги. При цьому два незалежні нітрат-аніони в **14** виконують таку ж функцію, як і відповідні атоми Галогену в **9**.

Неорганічними фрагментами в структурах комплексів **11** та **15** є відповідно центросиметричні димери $(\text{Cu}_2\text{X}_3)_2^{2-}$ та ланцюги $(\text{Cu}_2\text{X}_3)_n^-$, які асоціюються містковими, за рахунок π -взаємодії, катіонами ДАГУ^+ та ДАІТУ^+ , відповідно у шари та ланцюги.

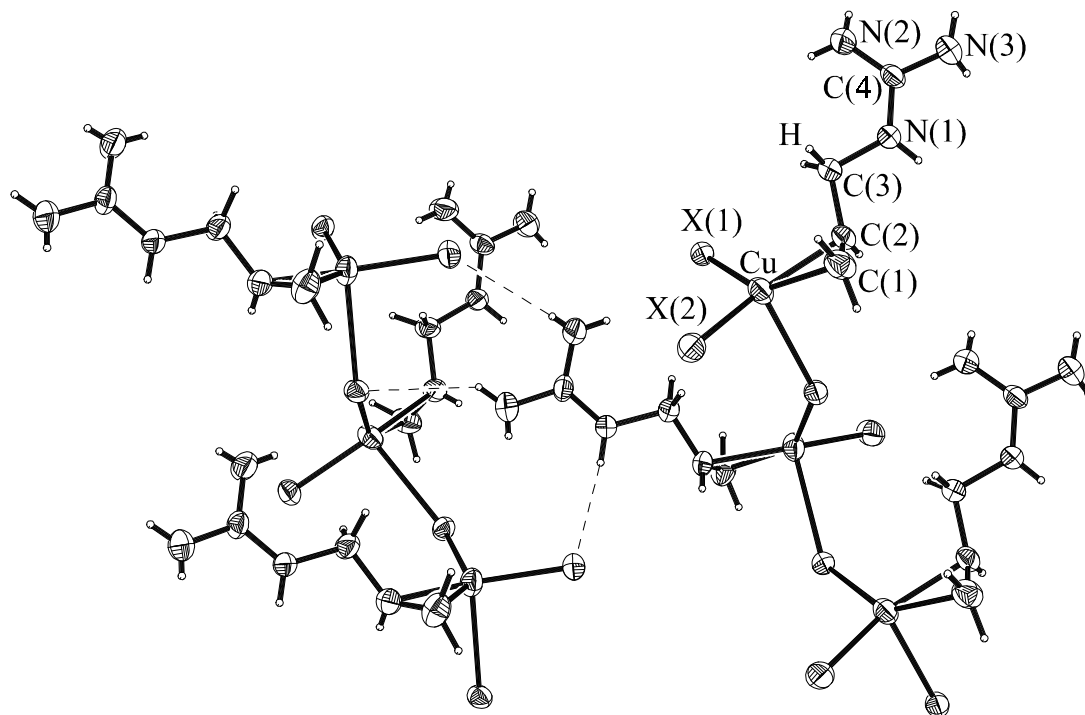
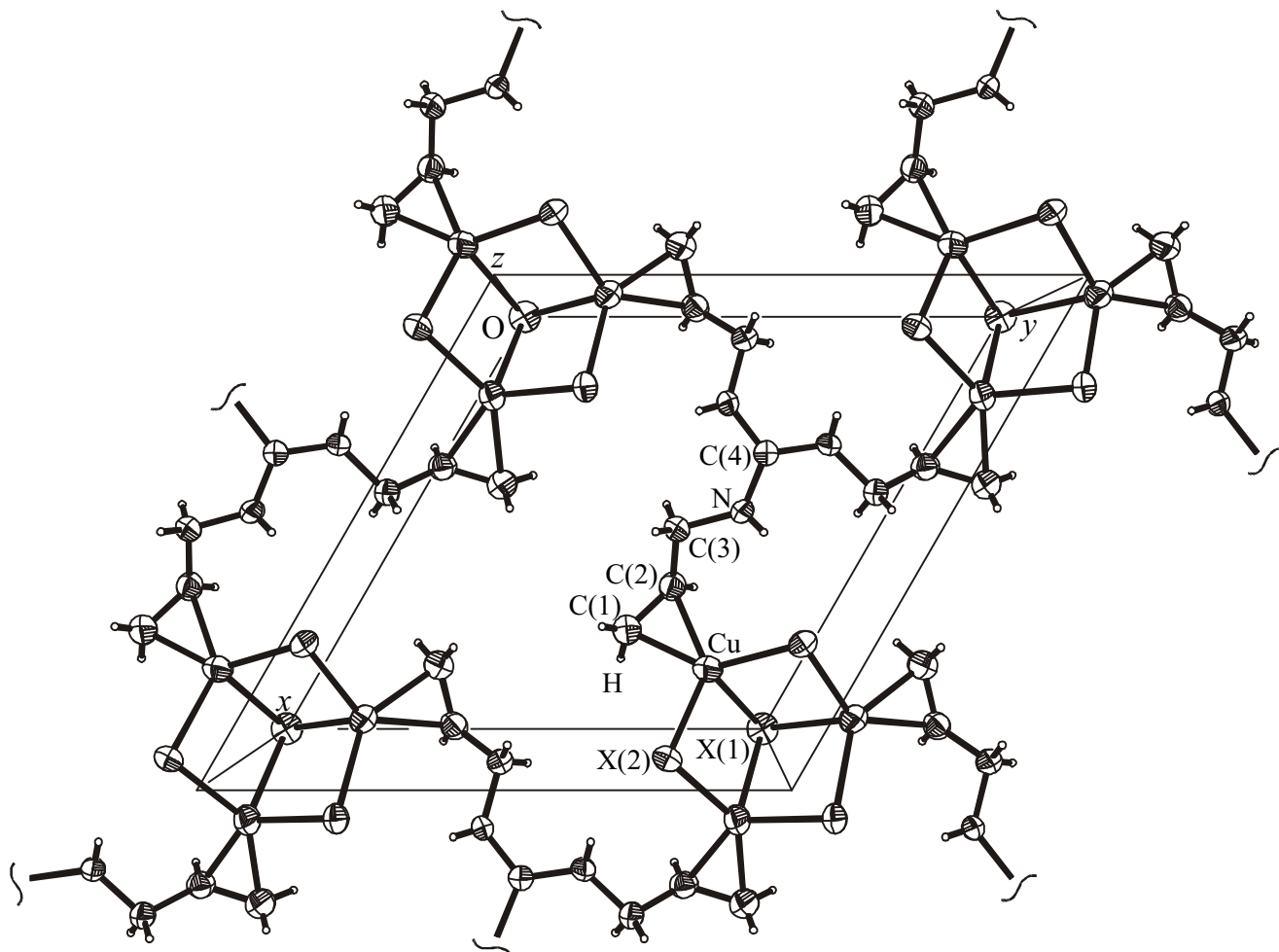


Рис. 4. Полімерні фрагменти $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{X}_2\{\text{C}_3\text{H}_5\text{-NH-C(-NH}_2)_2\}]_n$ в структурі **9**.

Чималу роль у формуванні структур відіграють міцні водневі зв'язки типу N-H...X. Атоми Металу мають оточення у формі деформованого тетраедра з трьома атомами Галогену і зв'язком C=C в його вершинах або плоского тригона, утвореного двома атомами Галогену і зв'язком C=C.

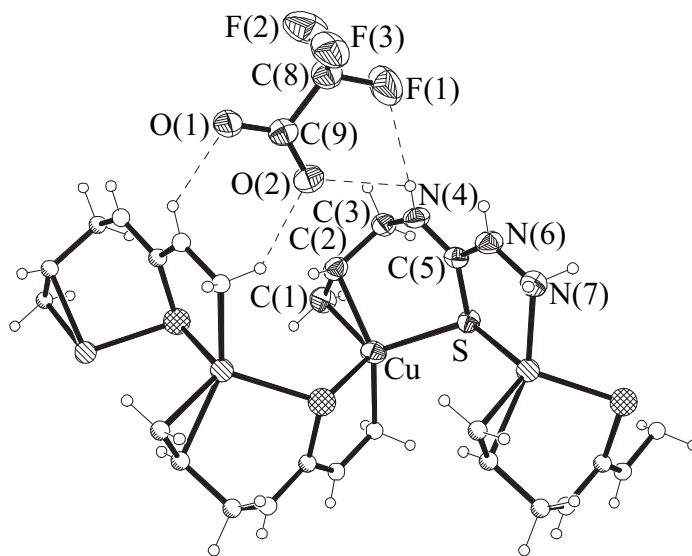
В структурах комплексів **12** і **13** з триалілгуанідинієвим лігандом неорганічний аніон Cu_3X_4^- має симетрію осі 3: атом X(1) займає частинну позицію і є спільним аксіальним лігандом для трьох атомів Cu, тоді як атом X(2), координований двома атомами Купруму, виконує роль екваторіального ліганду. В структурі **12** спостерігається майже впорядковане заповнення відповідних позицій атомами Хлору і Броду: великий за розміром атом Br займає віддалене апікальне положення, тоді як атом Cl знаходиться в екваторіальній площині піраміди. Катіон ТАГУ⁺ теж має симетрію осі 3, виступаючи тридентатним π-лігандом (рис. 5).

Сполуки з імінієвим лігандом **16** і **17** ізоструктурні. Атом Cu знаходиться в тригонально-пірамідальному оточенні, утвореному трьома атомами Галогену і зв'язком C=C. Комплекси побудовані із центросиметричних димерів $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{X}_2(\text{H}^+\text{АДБА})]_2$, які виникають завдяки видовженим контактам Cu-X. Атом Гідрогену, що протонує альдімінову групу, перешкоджає взаємодії Cu-N і утворює всередині димерів Н-зв'язки типу N(1)-H...X. При стехіометрії Cu : H⁺АДБА = 3 : 1 (комплекс **18**) атоми Купруму знаходяться в складі жорсткого неорганічного фрагменту, представленого ланцюгами $(\text{Cu}_3\text{Cl}_4)_n^{n-}$. При цьому лише один атом Металу π-координує зв'язок C=C. Аналіз геометрії органічного лагінду та квантово-хімічні розрахунки ефективних зарядів на атомах показали, що в структурі **18** позитивний заряд катіону H⁺АДБА в більшій мірі стабілізується водневими зв'язками, тоді як в **16** – за допомогою +M-ефекту $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -групи.

Рис. 5. Структура **12**.

В підрозділі 3.3 розглянуті катіонні комплекси Cu(I) з АТСК. В структурах **19** і **20** молекула АТСК утворює хелатні металоцикли з двома атомами Cu: з одним за допомогою S,N-хелатуючої тіосемікарбазидної групи, з другим – зв'язком C=C та атомом Сульфуру. Таким чином, органічний ліганд максимально реалізує свої координаційні можливості. Аніони NO_3^- та CF_3COO^- беруть участь лише в утворенні водневих зв'язків. Завдяки містковій функції молекули АТСК комплекси побудовані з ланцюгів (рис. 6). Атом Металу має злегка деформоване тетраедричне оточення.

В структурі **21** тіосемікарбазидні групи молекул АТСК виконують як N,S,S-місткову (аналогічно до **19** і **20**), так і N,S-хелатуючу функції. Алільні групи π -координуються атомами Купруму. Дуже незвичайною є координація атомами Cu(I) сульфат-аніонів, які, згідно концепції Пірсона, є значно жорсткішою основою, ніж кислота Cu^+ . Справді, сполука **21**

Рис. 6. Фрагмент полімерного ланцюга в структурі **20**.

виявилась другим π -комплексом, в якому сульфат-аніон (взагалі, будь-який двозарядний аніон) координується до атома Купруму(I), навіть в апікальній позиції.

В структурі **22** молекула АТСК S,N-хелатує атом Металу тіосемікарбазидною групою, при цьому алільний замісник не бере участі у взаємодії Cu-(C=C). Інший співліганд, катіон H⁺АТСК, π , n -хелатує атом Металу за допомогою групи C=C та атома S(1), що займає апікальну вершину координаційного поліедра (рис. 7). Привертає увагу те, що C=C зв'язок виштовхує з екваторіального положення

один з атомів S у вершину піраміди. Така поведінка не вписується в ряд лігандів, що характеризує їх здатність координуватися з атомом Cu(I): $\text{NO}_3^- < \text{C}=\text{C} \leq \text{N}(\text{H}) \leq \text{N}(\equiv\text{C}) < \text{Cl}^- \approx \text{S}(=\text{C})$.

В розділі 4 обговорено отримані результати. В підрозділі 4.1 розглянуто геометрію координаційного π -вузла. При введенні π -ліганду координаційне оточення Cu(I) зазнає пірамідальної деформації, мірою якої є відстань від центрального атома до апікального ліганду Cu-L_{ап}.

Віддалення однієї з вершин тетраедра викликає зміцнення взаємодії Cu з екваторіальними лігандами. При цьому відстань Δ від атома Купруму до площини, утвореної найближчим його оточенням, зменшується. Особливої уваги заслуговує той факт, що віддалення апікального ліганду в розглянутих структурах відбувається лише за рахунок міграції атома Металу до площини екваторіальних лігандів. Так, тангенціальний коефіцієнт в отриманих кореляційних рівняннях (рис. 8) близький до одиниці. В структурах раніше досліджених цвіттер-іонних, складнокатіонних та катіонних π -комплексів купруму обговорювана залежність описується кореляційним рівнянням $\Delta = 1.77 - 0.54 d$, при використанні жорстких біпіридилних та діімінних співлігандів кореляція $\Delta - d$ описується рівнянням $\Delta = 1.92 - 0.77 d$. Екстремально ж великі значення тангенціальних коефіцієнтів в досліджуваних нами системах пояснюються великою структуроформуючою роллю використаних лігандів. Їх міцне зв'язування з ц.а. та участь в системі міцних водневих зв'язків забезпечують жорсткість координаційних поліедрів, в яких атоми Металу в більшій мірі пристосовуються до свого оточення, ніж реалізують власні стереохімічні вподобання.

Пірамідальна деформація оточення центрального атома пов'язана із зростанням ефективності π -взаємодії і збільшенням стереохімічної напрямленості координованого зв'язку C=C. Для плоско-тригональної координації кут τ , утворений віссю C=C та площиною екваторіальних лігандів, не перевищує значення 5.2°. Вихід атома Металу з площини лігандів супроводжується поступовою втратою орієнтації олефінової групи:

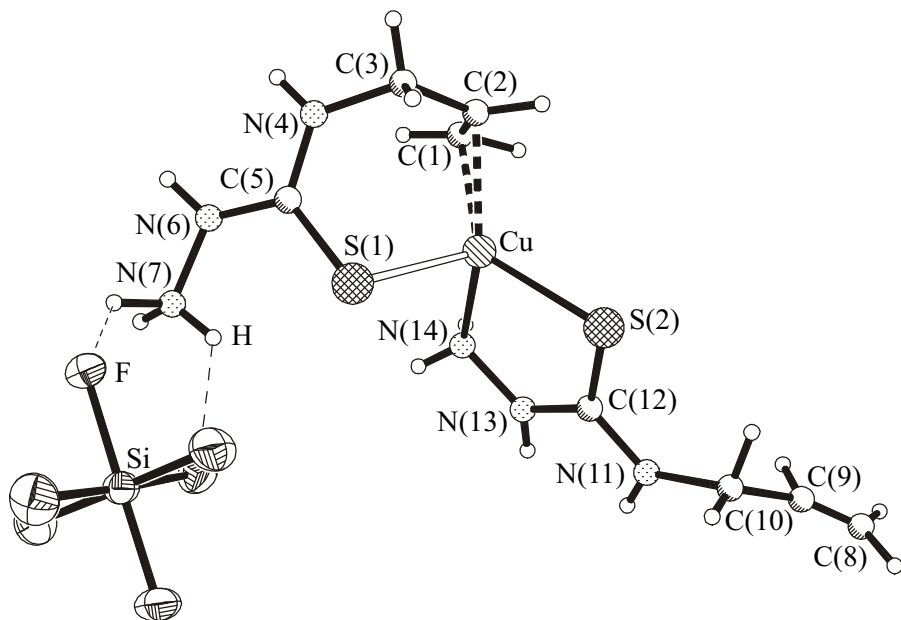


Рис. 7. Будова моноядерного катіонного комплексу **22**.

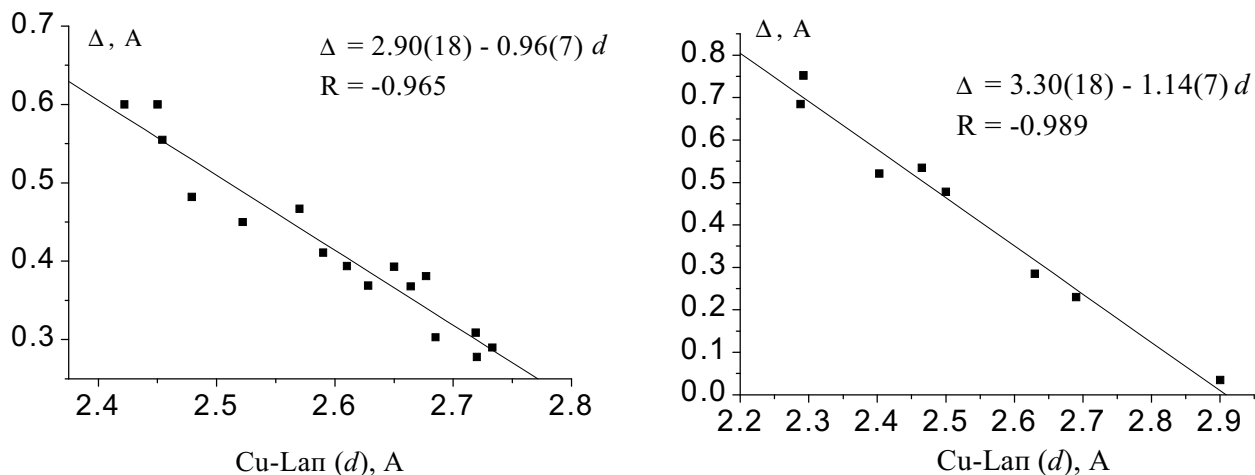


Рис. 8. Залежність Δ від $d(\text{Cu-Lap})$ в структурах купрогалогенідних π -комплексів та в структурах π -комплексів з іонними солями купруму(I). Відстані $d(\text{Cu-Lap})$ є з поправкою на різницю радіусів атомів $L_{\text{ап}}$ (приведено до радіусу атома Cl).

більшим значенням Δ відповідають більші граничні значення τ . В структурі **14** кут τ рівний 14.3° і є значно більший, ніж в інших комплексах з близькими значеннями Δ . Помітна ротація групи $\text{C}=\text{C}$ є результатом впливу системи міцних водневих зв'язків.

Виявлено уявне спотворення кута $\text{C}=\text{C}-\text{C}$ для координованої алільної групи, яке має місце в усіх досліджених структурах. Причиною цього є лібраційний рух структурних фрагментів в комплексах, який веде до уявного скорочення зв'язків $\text{C}-\text{C}$ та уявного спотворення геометрії молекули. В окремих випадках (сполуки **7** та **8**) спостерігається локальне розпорядкування координованого зв'язку $\text{C}=\text{C}$.

В **підрозділі 4.2** розглянуто вплив електродонорних груп на взаємодію $\text{Cu}-(\text{C}=\text{C})$. Спорідненість азометинових атомів Нітрогену до $\text{Cu}(\text{I})$ спадає в ряді функціональних груп: $>\text{C}=\text{N}-\text{R}$, $>\text{C}=\text{N}-\text{OH}$ та $>\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}<$. Найближчим донорним аналогом альдімінової групи є нітрильна група. Участь її як ліганду в купрогалогенідних π -комплексах теж приводить до реалізації окремих π - та n -координацій для різних металічних центрів. Подібність до оксимного атома Нітрогену має аміногрупа. Слабшими донорними властивостями, ніж аміногрупа, володіють кінцеві атоми N тіосемікарбазидної групи: відстані $\text{Cu}-\text{N}$ за участю молекул АТСК становлять $2.020(7)$ - $2.084(7)$ Å і є близькі до значень, знайдених в структурах комплексів з азином алілацетону. При розробці лігандів з заданими координаційними властивостями слід прийняти до уваги координаційну напрямленість та конформаційну жорсткість функціональних груп в азометинових лігандах і похідних тіосемікарбазиду. Саме це вигідно відрізняє їх від лігандів нітрильної чи амінної природи, які в першу чергу задовільняють стереохімічні вимоги металоцентру.

В **підрозділі 4.3** розглянуто роль галогенідних атомів та водневих зв'язків у формуванні структур π -комплексів. Галогенід-іони здатні суттєво обмежувати донорно-акцепторні властивості ц.а. Для сполук з CuBr ефективність π -взаємодії є завжди менша ніж з CuCl : при заміщенні атомів Cl на Br довжина зв'язку $\text{Cu}-\text{m}$ збільшується. Для менш електронегативних атомів Броду поляризація зв'язку $\text{Cu}-\text{Br}$ і акцепторні властивості металічного центру є меншими. Як наслідок, σ -акцепторна складова π -зв'язку зазнає більшого конкурентного впливу з боку атомів Галогену, які

донорують електронну густину на 4s орбіталь атома Cu(I). Для позицій, заповнених статистично атомами Галогену, атоми Br схильні займати апікальне по відношенню до ц.а. положення, атоми Cl – екваторіальне. Іонні комплекси є більш чутливі до зміни типу галогенідних атомів, ніж молекулярні сполуки. Причиною є більша активність аніонних неорганічних фрагментів у формуванні системи водневих зв'язків, зростання ролі яких і є важливим чинником стабілізації відмінних структур π -комплексів.

Особливість протонованих азометинових лігандів полягає у конформаційній жорсткості їх нітрогенвмісних фрагментів. Позбавлені ступенів вільності атоми Гідрогену втрачають характерну для типових органічних сполук індивідуальну напрямленість водневих зв'язків. Вся азометинова група оптимально орієнтується в структурі, задовільняючи при змозі стереохімічні вимоги усіх Н-зв'язків. Така поведінка і несе в собі структуроформуючу роль ліганду: з одного боку, водневі зв'язки мають вплив на купрогалогенідний фрагмент, з іншого – фіксація протонованої частини органічного катіону впливає на ефективність π -взаємодії.

В **підрозділі 4.4** розглянуто структуроформуючу роль лігандів. Найважливішою особливістю азометинових лігандів є зв'язок $-N=C<$, який: має регульовні донорні властивості; є доступним для координації атомом Металу; знаходиться в складі жорсткого фрагменту і має напрямлену вільну електронну пару. Утворені різними лігандами π, n -хелатні цикли з кількістю ланок (5-6) теж накладає певні обмеження на будову комплексу.

Виявлено невідмічені раніше структурні особливості для нітрат-аніону та тіоамідної групи, які координуються до атома Cu(I) в екваторіальній площині лігандів. Для нітрато-групи: кут Cu-O-N близький до $110-120^\circ$; торзійний кут Cu-O-N-O близький до 0 або 180° . Для тіоамідної групи: кут S-Cu-S – до 109° ; двогранний кут між площинами Cu-S-C, за участю різних атомів Металу, рівний 120° (рис. 9); кут Cu-S-Cu близький до 120° ; кут Cu-S-C близький до 95° . Ці структурні особливості зумовлені напрямленістю електронних пар відповідно при атомах Оксигену та Сульфуру. Останньому частково властива sp^3 -гібридизація атомних орбіталей. В S,N-хелатних циклах за участю тіосемікарбазидної групи кут S-Cu-N становить $85.52(9)-89.5(2)^\circ$. Відомо з літератури, а також показано в даній роботі, що ортогональність фрагменту L-Cu-L сприяє ефективному зв'язуванню Cu-(C=C). Це є однією з причин безпрецедентної координаційної активності зв'язку C=C в комплексах солей купруму(I) з АТСК.

Цілий ряд обмежень, що накладаються природою ліганду, при вмілому їх використанні стає потужним інструментом в дизайні комплексних сполук та розробці лігандів з потрібними координаційними властивостями. Слід зауважити, що серед величезної кількості комплексів з похідними тіосемікарбазиду досі не було відомо жодної сполуки, в структурі якої мала б місце π -взаємодія атома перехідного елемента з олефіновою або ацетиленовою групою.

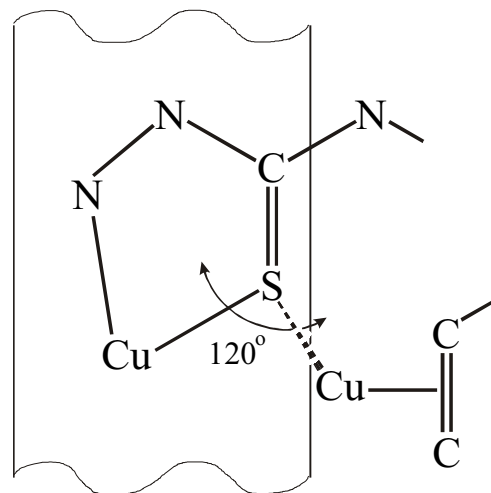


Рис. 9. Розміщення координуваних атомів Cu відносно тіосемікарбазидної групи.

ВИСНОВКИ

1. Методом змінно-струмного електрохімічного синтезу вперше отримано кристали 22 нових комплексів купруму(I) і проведено їх повний рентгеноструктурний та кристалохімічний аналіз. Серед них:
 - 7 молекулярних π, n -комплексів та 1 n -комплекс купрум(I) хлориду і броміду з алільними похідними альдімінів, оксимом та азином алілацетону;
 - 10 цвіттер-іонних π -комплексів купрум(I) хлориду, броміду і нітрату з алільними похідними гуанідинію, ізотіуронію та альдімінію;
 - 4 катіонні комплекси купрум(I) нітрату, трифторацетату, сульфату і гексафторсилікату з 4-алілтіосемікарбазидом.
2. Координаційне оточення атома Cu(I) є тригонально-пірамідальним. В граничних випадках реалізується тетраедрична та плоско-тригональна координація. На відміну від раніше досліджених π -комплексів Cu(I) віддалення апікального ліганду від ц.а. відбувається лише за рахунок міграції атома Металу до площини екваторіальних лігандів. Міцне зв'язування структуроформуючих лігандів з атомом Купруму та участь ліганду в системі міцних водневих зв'язків забезпечують жорсткість координаційних поліедрів, в яких атоми Металу більше пристосовуються до свого оточення, ніж реалізують власні стереохімічні вподобання.
3. Встановлено, що донорні властивості азометинових атомів Нітрогену спадають в ряді функціональних груп: $>C=N-R$, $>C=N-OH$ та $>C=N-N=C<$. Найближчим аналогом до альдімінової групи є нітрильна, до оксимної – аміногрупа в складі аліламінів, до азинової – кінцева група $-NH_2$ в молекулі тіосемікарбазиду. В купрогалогенідних π -комплексах за участю найбільш донорних N-вмісних груп реалізуються лише розділені π - та n -типи координації атомів Металу. Напрявленість і конформаційна жорсткість функціональних груп в азометинових лігандах та похідних тіосемікарбазиду вигідно відрізняє їх від лігандів нітрильної чи амінової природи, які в першу чергу задовільняють стереохімічні вимоги металоцентру. Виявлені особливості можуть бути використані при розробці лігандів з заданими координаційними властивостями.
4. Атоми Галогену в оточенні ц.а. по-різному обмежують його донорно-акцепторні властивості. При заміні атомів Cl на Br послаблюється взаємодія Cu-(C=C) та Cu-N. Атоми Br схильні займати апікальне положення по відношенню до ц.а., атоми Cl – екваторіальне.
5. Показано, що особливість поведінки протонованих азометинових лігандів щодо Cu(I) полягає у конформаційній жорсткості їх N-вмісних фрагментів. Позбавлені ступенів вільності атоми Гідрогену втрачають характерну для типових органічних сполук індивідуальну спрявленість водневих контактів. Вся азометинова група оптимально орієнтується в структурі, задовільняючи стереохімічні вимоги усіх H-зв'язків. Така поведінка несе в собі структуроформуючу роль ліганду: з одного боку, водневі зв'язки впливають на будову неорганічного фрагменту, з іншого – жорстка фіксація частини органічної молекули зменшує ефективність π -взаємодії.

6. Виявлені стереохімічні особливості азометинової, тіоамідної та нітрато-груп зумовлені напрямленістю електронних пар відповідно при атомах N, S та O. Напрявлена координація з Cu(I) характерна також для 6-членних π, n - та 5-членних N,S-хелатних циклів. Утворення останніх за участю молекули 4-алілтіосемікарбазиду у структурах $[\text{Cu}(\text{ATCK})\text{NO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{Cu}(\text{ATCK})\text{CF}_3\text{COO}]$, $[\text{Cu}_2(\text{ATCK})_2(\text{SO}_4)]$ та $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{ATCK})(\text{H}^+\text{ATCK})\text{SiF}_6]$ приводить до виключно ефективної взаємодії Cu-(C=C). Причиною цього є ортогональність фрагменту N-Cu-S, що знаходиться в екваторіальній площині лігандів.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Филинчук Я.Е., Мыськив М.Г. π -Комплексы меди (I) с N-аллилазометинами. Синтез и кристаллическая структура соединений $2\text{CuCl} \cdot \text{R}-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_3\text{H}_5$ (R = 2-фурил, фенил) // Коорд. химия. - 1998. - Т. 24, №5. - С. 359-362.
2. Филинчук Я.Е., Мыськив М.Г., Давыдов В.Н. π -Комплексообразование меди(I) с оксимом аллилацетона. Синтез и кристаллическая структура соединений $\text{CuX} \cdot \text{C}_3\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{OH}$ (X=Cl, Br) // Коорд. химия. - 1998. - Т. 24, №10. - С. 771-775.
3. Филинчук Я.Е., Мыськив М.Г. π -Комплексообразование меди(I) с азином аллилацетона. Синтез и кристаллическая структура соединений $2\text{CuX} \cdot \text{C}_3\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{C}_3\text{H}_5$ (X=Cl, Br) // Коорд. химия. - 1998. - Т. 24, №11. - С. 845-850.
4. Филинчук Я.Е., Мыськив М.Г. π -Комплексы меди(I) с аллильными производными гуанидина. Синтез и кристаллическая структура соединений $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NHC}(\text{-NH}_2)_2]\text{CuCl}_{2-x}\text{Br}_x$ (x=0.516) и $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NHC}(\text{-NH}_2)_2]\text{CuBr}_2$ // Коорд. химия. - 1999. - Т. 25, №1. - С. 55-59.
5. Филинчук Я.Е., Мыськив М.Г. π -Комплексы меди(I) с аллильными производными гуанидина. Синтез и кристаллическая структура $[(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH})_2\text{C}-\text{NH}_2]\text{Cu}_2\text{Cl}_{3-x}\text{Br}_x$ (x=1.36). // Коорд. химия. - 1999. - Т. 25, №5. - С. 376-380.
6. Филинчук Я.Е., Мыськив М.Г. Катион N-аллилальдиминия как π -лиганд. Синтез и кристаллическая структура соединений $[(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2]\text{CuX}_2$ (X = Cl, Br) // Коорд. химия. - 1999. - Т. 25, №6. - С. 466-472.
7. Филинчук Я.Е. π -Комплексы меди(I) с аллильными производными гуанидина. Синтез и кристаллическая структура соединений $[(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH})_3\text{C}]\text{Cu}_3\text{Cl}_{4-x}\text{Br}_x$ (x=1.23) и $[(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH})_3\text{C}]\text{Cu}_3\text{Br}_4$ // Коорд. химия. - 1999. - Т. 25, №8. - С. 626-630.
8. Филинчук Я.Е., Мыськив М.Г. Катион N-аллилальдиминия как π -лиганд. Синтез и кристаллическая структура соединения $[(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2]\text{Cu}_3\text{Cl}_4$ // Коорд. химия. - 2000. - Т. 26, №3. - С. 229-234.
9. Филинчук Я.Е., Мыськив М.Г., Давыдов В.Н. Комплексы меди(I) с N-аллилазометинами. Роль π - и σ -координации в формировании структур соединений

- $2\text{CuBr}\cdot\text{R-CH=N-C}_3\text{H}_5$ (R = 2-фурил) и $\text{CuBr}\cdot\text{R-CH=N-C}_3\text{H}_5$ (R = фенил) // Журн. структур. химии. - 2000. - Т. 41, №5. - С. 1036-1043.
10. Filinchuk Ya.E., Mys'kiv M.G. Copper(I) nitrate π -complexation: synthesis and crystal structure of $[\{\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-NHC(NH}_2)_2\}\text{Cu(NO}_3)_2]$ compound // Polish J. Chem. - 2000. - Vol.74, № 7. - P.927-933.
 11. Филинчук Я.Е., Олійник В.В., Глов'як Т., Мыськів М.Г. N- и S-Производные тиомочевины как лиганды. Синтез и кристаллическая структура $4\text{CuCl}\cdot 6\text{All-NHCSNH}_2$ и $[(\text{All-NH})_2\text{C-SC}_2\text{H}_5]\text{Cu}_2\text{Cl}_x\text{Br}_{3-x}$ ($x=0.765$, All – аллил). // Коорд. химия. - 2001. - Т. 27, №2. - С. 139-147.
 12. Mel'nyk O.P., Filinchuk Ya.E., Schollmeyer D., Mys'kiv M.G. π -Complexes of copper(I) ionic salts: synthesis and crystal structure of (4-allylthiosemicarbazide)(sulfato)copper(I) and bis(4-Allylthiosemicarbazide)(sulfato-O)dicopper(I). // Z. Anorg. Allg. Chem. - 2001. - Bd.627, № 2. - S.287-293.
 13. Філінчук Я., Миськів М. π -Комплекси міді(I) з N-алілазOMETинами // Тез. доп. VI наук. конф. "Львівські хімічні читання-97". - Львів. - 1997. - С. 164.
 14. Филинчук Я.Е., Мыськів М.Г. Особенности строения π -комплексов галогенидов меди(I) с N-аллилзамещенными азометинами // Тез. докл. национальной кристаллохимической конф. - Черноголовка. - 1998. - С. 225.
 15. Filinchuk Ya.E., Goreshnik E.A., Mys'kiv M.G. Coordination behaviour of 1,2,3-triallylguanidinium and 1,3-diallylbenzimidazolium cations in zwitter-ionic copper(I) halide π -complexes // V International Seminar on Physics and Chemistry of Solids. - Zloty Potok k/Czestochowy (Poland). - 1999. - P. 33.
 16. Філінчук Я., Миськів М. Хіноїдна і ароматична форми катіону N-аліл-4-(N',N'-диметиламіно)-бензальдімінію (H^+L) в π -комплексах $[\text{H}^+\text{L}]\text{CuX}_2$ (X = Cl, Br) та $[\text{H}^+\text{L}]\text{Cu}_3\text{Cl}_4$ // Тез. доп. VII наук. конф. "Львівські хімічні читання-99". - Львів. - 1999. - С. 4.
 17. Філінчук Я.Є., Миськів М.Г. Зміннострумний електрохімічний синтез π -комплексів міді(I) з N-алільними похідними гуанідинію та 4-(N',N'-диметиламіно)-бензальдімінію // Тез. доп. I Всеукр. конф. "Сучасні проблеми неорганічної хімії". - Київ. - 1999. - С. 42.
 18. Філінчук Я.Є. 1-Алілтіосемікарбазид – унікальний π, n -хелатуючий ліганд в комплексах міді(I) // Тез. доп. I Всеукр. конф. студентів та аспірантів "Сучасні проблеми хімії". - Київ. - 2000. - С. 55.
 19. Mys'kiv M.G., Filinchuk Ya.E., Mel'nyk O.P. 4-Allylthiosemicarbazide as a ligand in π -complexes of copper(I) ionic salts // Abstr. of XII-th winter school on Coordination Chemistry. - Karpacz (Poland). - 2000. - P. 59.
 20. Філінчук Я.Є., Михалічко Б.М., Миськів М.Г. Дослідження особливостей взаємодії Cu(I)-кратний C-C-зв'язок в олефінових і ацетиленових π -комплексах міді(I) методами зміннострумного електрохімічного синтезу та рентгеноструктурного аналізу // Тез. доп. XV Української конф. з неорганічної хімії з міжнародною участю. - Київ. - 2001. - С. 29.

АНОТАЦІЯ

Філінчук Я.Є. Синтез і стереохімія π -комплексів Cu(I) з алільними похідними азометинів та тіосемікарбазиду – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 - неорганічна хімія. - Львівський національний університет імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України, Львів, 2002.

Методом змінно-струмного електрохімічного синтезу отримано кристали 22 нових комплексів купруму(I) з оксимом та азином алілацетону, алільними похідними альдімінів, солей гуанідинію, ізотіуронію та альдімінію а також з 4-алілтіосемікарбазидом. Проведено їх рентгеноструктурний та кристалохімічний аналіз.

Характер пірамідальної деформації оточення центрального атома свідчить про жорсткість координаційних полієдрів, в яких атоми Металу більше пристосовуються до свого оточення, ніж реалізують власні стереохімічні вподобання. Встановлено, що донорні властивості азометинових атомів Нітрогену спадають в ряді функціональних груп: $>C=N-R$, $>C=N-OH$ та $>C=N-N=C<$. Напрявленість і конформаційна жорсткість функціональних груп в азометинових лігандах та похідних тіосемікарбазиду вигідно відрізняє їх від лігандів нітрильної чи аміної природи, які в першу чергу задовільняють стереохімічні вимоги металоцентру. Показано, що особливість поведінки протонованих азометинових лігандів щодо Cu(I) спричинена конформаційною жорсткістю їх N-вмісних фрагментів, які утворюють систему міцних водневих зв'язків. Останні впливають як на будову неорганічного фрагменту, так і на ефективність π -взаємодії.

Ряд встановлених стереохімічних особливостей координації азометинової, тіоамідної та нітрато-груп зумовлений спрявленістю електронних пар відповідно при атомах N, S та O. Формування за участю молекули 4-алілтіосемікарбазиду та атома Cu(I) 6-членних π, n - і 5-членних N,S-хелатних циклів з ортогональним фрагментом N-Cu-S призводить до безпрецедентно ефективної взаємодії Cu-(C=C) для комплексів Cu(I) з тіоамідними співлігандами. Виявлені особливості можуть бути використані при розробці лігандів з заданими координаційними властивостями.

Ключові слова: комплекси купруму(I), π -взаємодія, кристалічна структура, стереохімія, азометини, тіосемікарбазид.

АННОТАЦИЯ

Филинчук Я.Е. Синтез и стереохимия π -комплексов Cu(I) с аллильными производными азометинов и тиосемикарбазида – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 - неорганическая химия. - Львовский национальный университет имени Ивана Франко Министерства образования и науки Украины, Львов, 2002.

Диссертация посвящена изучению взаимодействия солей меди(I) с аллильными производными азометинов и тиосемикарбазида, основываясь на результатах рентгеноструктурного анализа кристаллических комплексов.

Методом переменного тока электрохимического синтеза впервые получено в виде качественных монокристаллов 22 новых комплекса меди(I), проведен их рентгеноструктурный и кристаллохимический анализ. Соединения относятся к трем основным группам: молекулярным π, n -комплексам и n -комплексам меди(I) с аллильными производными N-донорных лигандов – альдимидами, оксимом и азином аллилацетона (8 соединений); цвиттер-ионным π -комплексам меди(I) с протонированными азометиновыми лигандами – производными гуанидиния, изотиурония и альдиминия (10 соединений); катионным комплексам меди(I) с N,S-донорным лигандом – 4-аллилтиосемикарбазидом (4 соединения).

Характерное координационное окружение атома Cu(I) – тригонально-пирамидальное, со связью C=C в основании пирамиды. В граничных случаях реализуется тетраэдрическая и плоско-тригональная координация. В отличие от ранее исследованных π -комплексов меди(I) удаление апикального лиганда осуществляется только за счет миграции центрального атома в плоскость экваториальных лигандов. Прочное связывание с атомом меди структуроформирующих фрагментов, равно как и участие протонированного π -лиганда в системе прочных водородных связей, обеспечивают устойчивость координационных полиэдров. При этом атомы металла в большей степени приспособляются к своему окружению, чем проявляют собственные стереохимические предпочтения.

Установлено, что донорные свойства азометиновых атомов азота уменьшаются в ряду функциональных групп: $>C=N-R$, $>C=N-OH$, $>C=N-N=C<$. Ближайшим аналогом альдиминовой группы является нитрильная, оксимной – аминогруппа в составе аллиламинов, азиновой – группа $-NH_2$ в молекуле тиосемикарбазида. В купрогалогенидных π -комплексах с участием наиболее донорных азотсодержащих групп реализуются только отдельные π - и n -типы координации атомов металла. Направленность и конформационная жесткость функциональных групп в азометиновых лигандах и производных тиосемикарбазида выгодно отличает их от лигандов нитрильной или аминной природы, которые в первую очередь удовлетворяют стереохимическим требованиям металлоцентра.

Атомы галогена в окружении центрального атома в разной степени ограничивают его донорно-акцепторные свойства. При замене атомов Cl на Br ослабевает взаимодействие Cu-(C=C) и Cu-N. Для позиций, статистически заполненных атомами галогена, атомы Br склонны занимать в координационном π -узле апикальное положение, а атомы Cl – экваториальное.

Особенности поведения протонированных азометиновых лигандов в отношении Cu(I) заключаются в конформационной жесткости их азотсодержащих фрагментов. Лишенные степеней свободы атомы водорода теряют характерную для типичных органических соединений индивидуальную направленность водородных связей. Протонированный фрагмент лиганда оптимально ориентируется в структуре, удовлетворяя по возможности стереохимическим требованиям всех N-связей. Такое поведение несёт в себе структуроформирующую роль лиганда: с одной стороны, водородные связи

вливают на строение неорганического фрагмента, с другой – жёсткая фиксация части органической молекулы уменьшает эффективность π -взаимодействия.

Ряд найденных стереохимических особенностей координации азометиновой, тиоамидной и нитрато-групп обусловлен направленностью электронных пар соответственно при атомах N, S и O. Формирование при участии молекулы 4-аллилтиосемикарбазида и атома Cu(I) 6-членных π, n - и 5-членных N,S-хелатных циклов с ортогональным фрагментом N-Cu-S приводит к беспрецедентно эффективному для комплексов меди(I) с тиоамидными солигандами взаимодействию Cu-(C=C).

Обнаруженные особенности могут быть использованы при разработке лигандов с заданными координационными свойствами.

Ключевые слова: комплексы меди(I), π -взаимодействие, кристаллическая структура, стереохимия, азометины, тиосемикарбазид.

SUMMARY

Filinchuk Ya.E. Synthesis and stereochemistry of copper(I) π -complexes with allylic derivatives of azomethynes and thiosemicarbazide – Manuscript.

Thesis for a degree of Candidate of Sciences in Chemistry. Speciality 02.00.01 - Inorganic Chemistry. - Ivan Franko National University of Lviv, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2002.

By means of the alternating-current electrochemical synthesis crystals of 22 new copper(I) complexes with allylacetone oxime and azyne, allylic derivatives of aldimines, guanidinium, isothiuronium, aldiminium salts and 4-allylthiosemicarbazide have been obtained. X-ray structure determination and crystallochemical analysis have been performed.

The character of pyramidal distortion of the central atom environment suggests a rigidity of coordination polyhedra, the copper atom rather adapts to the environment than fulfills its own stereochemical requirements. The donor properties of nitrogen atoms decrease in series $>C=N-R$, $>C=N-OH$, $>C=N-N=C<$. A directedness and conformational rigidity of functional groups in azomethynes and thiosemicarbazide derivatives advantageously distinguish them from nitrile or amine ligands, which first of all meet the requirements of the metal center. It was shown that the distinctive feature of the protonated azomethyne ligands is a conformational rigidity of nitrogen-containing groups forming a system of strong hydrogen bonds. The latter influence both a structure of inorganic fragment and the π -bonding effectiveness.

A number of revealed stereochemical peculiarities of azomethyne, thioamide and nitrate-group coordination is defined by electron pairs directedness near the N, S and O atoms, respectively. The formation of 6-membered π, n - and 5-membered N,S-chelates with orthogonal N-Cu-S fragment in it by allylthiosemicarbazide molecule and copper atom gives rise to an unexpectedly efficient for copper(I) complexes with thioamide co-ligands Cu-(C=C) interaction. The revealed features offer possibilities for development of novel functional ligands with predetermined coordination properties.

Keywords: copper(I) complexes, π -interaction, crystal structure, stereochemistry, azomethynes, thiosemicarbazide.