

## РОЗДІЛ 4

### ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

#### 4.1. Закономірності будови координаційної сфери атома Cu(I)

##### 4.1.1. Деформація координаційного поліедра

Координаційна сфера атома Купруму(I) визначається в першу чергу конкуренцією лігандів за місце в оточенні центрального атома. Геометрію координаційного оточення зумовлюють з одного боку стереохімічні особливості металічного центру, а з іншого – характер лігандного оточення. Вона також зазнає впливу міжлігандних взаємодій, міцних водневих зв'язків тощо. Атому Cu(I) властиве тетраедричне оточення з чотирьох  $\sigma$ -лігандів. Відхилення від тетраедричної симетрії можуть бути викликані присутністю хелатних лігандів та участю атомів Металу в димерних і полімерних структурах [81]. При введенні  $\pi$ -ліганду координаційне оточення Cu(I) зазнає тригонально-пірамідальної деформації. Граничним випадком є плоско-тригональне оточення ц.а., яке в структурах зустрічається рідко. Мірою пірамідальної деформації координаційного поліедра є відстань від центрального атома до апікального ліганду Cu-L<sub>ап</sub>. Віддалення однієї з вершин тетраедра викликає зміцнення взаємодії Cu з екваторіальними лігандами. При цьому відстань  $\Delta$  від атома Купруму до площини, утвореної найближчим його оточенням, зменшується. Лінійний характер залежності  $\Delta$  від довжини контакту Cu-L<sub>ап</sub> був встановлений раніше для різних класів  $\pi$ -комплексів купруму(I) [78, 82]. Подібна поведінка спостерігається і в структурах сполук **30-51**. На рис. 4.1 та 4.2 показана залежність  $\Delta$  від  $d(\text{Cu-L}_{\text{ап}})$  в структурах  $\pi$ -комплексів відповідно з галогенідними та іонними солями купруму(I). При їх побудові були використані дані для всіх досліджених в цій роботі сполук, кожна точка на графіках характеризує оточення одного  $\pi$ -координованого ц.а. Не були використані лише дані для 4-ох атомів Cu з плоско-тригональним оточенням та відсутнім (Cu-L<sub>ап</sub> < 3.3 Å) апікальним лігандом. Для значень  $d(\text{Cu-L}_{\text{ап}})$  була введена поправка на різницю радіусів атомів, що займають апікальну позицію: розміри атомів Br, S та O були приведені до радіусу атома Cl.

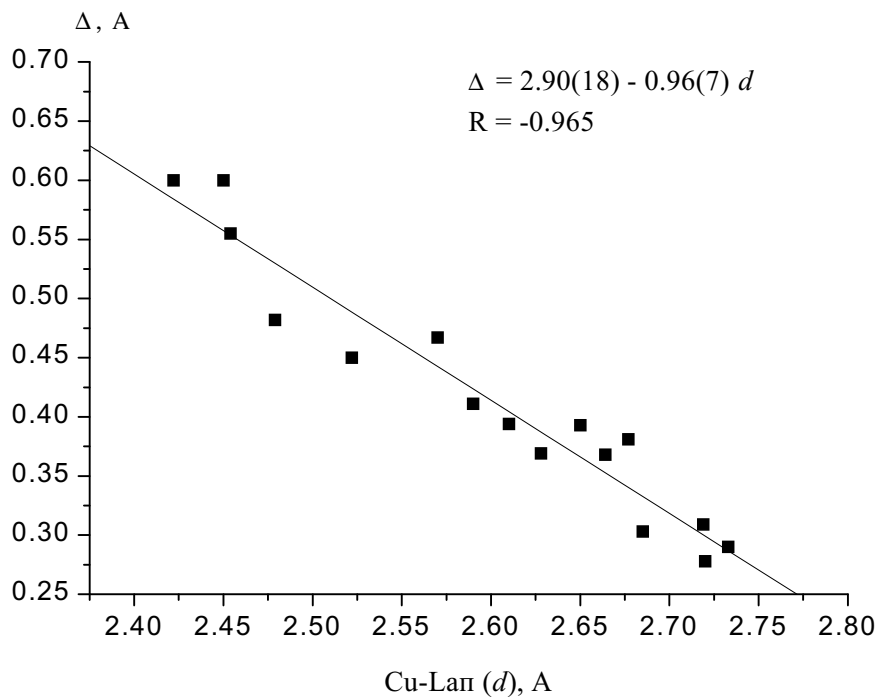


Рис. 4.1. Залежність  $\Delta$  від  $d(\text{Cu-L}_{\text{ап}})$  в структурах купрогалогенідних  $\pi$ -комплексів. Відстані  $d(\text{Cu-L}_{\text{ап}})$  є з поправкою на різницю радіусів атомів  $L_{\text{ап}}$  (приведено до радіусу атома Cl). Тут і далі на графіках приведено кореляційні рівняння.

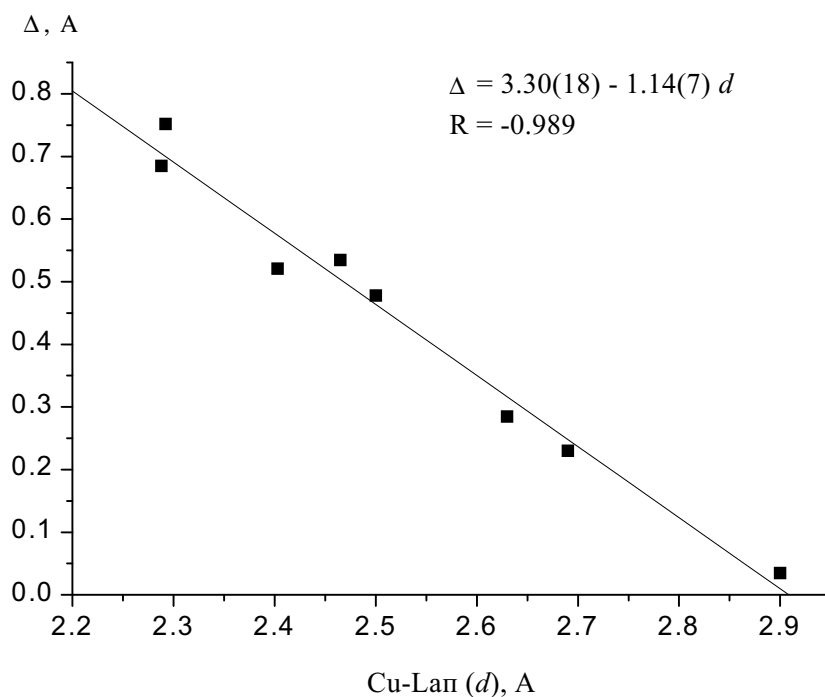


Рис. 4.2. Залежність  $\Delta$  від  $d(\text{Cu-L}_{\text{ап}})$  в структурах  $\pi$ -комплексів з іонними солями купруму(I). Відстані  $d(\text{Cu-L}_{\text{ап}})$  є з поправкою на різницю радіусів атомів  $L_{\text{ап}}$  (приведено до радіусу атома Cl).

Слід відзначити різний характер цих залежностей: при аксіальній деформації у  $\pi$ -комплексах іонних солей купруму(I) міграція металічного центру в площину екваторіальних лігандів відбувається легше ніж в галогенідних сполуках. Однак в останньому випадку вплив сильновіддаленого ліганду помітніший. 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 близький до одиниці. У випадку  $\pi$ -комплексів з іонними солями купруму(I) пірамідальна деформація оточення ц.а. супроводжується навіть ущільненням координаційного поліедру. В структурах раніше досліджених цвіттер-іонних, складнокатіонних та катіонних  $\pi$ -комплексів купруму обговорювана залежність описується кореляційним рівнянням  $\Delta = 1.77 - 0.54 d$  [78] (радіуси атомів, що займають апікальну позицію, приведені до радіусу атома Cl). При використанні жорстких біпіридилічних та діімінних співлігандів, що стабілізують планальне координаційне оточення за участю двох атомів Нітрогену та зв'язку C=C, 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 пристосовуються до свого оточення в більшій мірі, ніж реалізують власні стереохімічні вподобання. При цьому слід зауважити, що геометричних спотворень координаційного оточення Cu(I) внаслідок формування поліядерних комплексних аніонів  $\text{Cu}_m\text{X}_n^{(m-n)-}$  не спостерігається. Відносно жорсткий купрогалогенідний аніон  $(\text{Cu}_3\text{Cl}_4)_n^{n-}$  зустрічається лише в одній сполуці – **47**. Саме в цій структурі один з атомів, Cu(3), має плоско-тригональну координацію з атомів Хлору, яка рідко зустрічається в комплексах купруму(I). Значний вихід атома Cu(3) з площини лігандів ( $\Delta = 0.161 \text{ \AA}$ ) і є зумовлений жорсткістю цього поліядерного неорганічного фрагменту.

Припускаючи, що у разі  $\Delta = 0$ , апікальний ліганд покидає координаційну сферу ц.а., з наведених кореляційних рівнянь можна обчислити граничне значення Cu-L<sub>ан</sub>, при яких він втрачає вплив. Для атома розмірів Хлору в розглянутих нами системах воно складає 2.9-3.0 Å.

Для координаційного вузла Cu(I) деформація в екваторіальному трикутнику є невластивою. Однак за участі апікального ліганду можуть відбуватись навіть структурні перебудови. Так, у комплексі **32** видовжені контакти Cu-Br та Cu-O, що знаходяться по обидва боки від екваторіальної площини, формують тригонально-біпірамідальне оточення ц.а. Довжини зв'язків Cu-Br 3.346(6) Å і Cu-O 2.810(8) Å є близькими до знайдених нами граничних значень Cu-L<sub>ап</sub>. Кут між аксіальними лігандами O-Cu-Br 158.2(2)° та геометрія координаційного поліедра (див. рис. 3.3) свідчать про зв'язуючий характер слабких взаємодій. У розчинах подібні слабозв'язані ліганди можуть бути учасниками реакції лігандного заміщення. Слід відзначити, що останні дані вказують на деформоване тригонально-біпірамідальне оточення іонів Cu<sup>2+</sup> у водних розчинах [83], тоді як традиційні стереохімічні уявлення базуються на ідеалізованих плоско-квадратній та тетрагонально-біпірамідальній координаційній сфері Cu(II).

#### 4.1.2. Геометрія координаційного поліедра та ефективність взаємодії Cu-(C=C)

Міцність метал-олефінової взаємодії в структурах π-комплексів купруму(I) можна характеризувати двома геометричними параметрами: видовженням координованого зв'язку C=C та відстанню від його середини до атома Металу Cu-*m*. Тоді як видовження подвійного зв'язку C=C спричинене π-дативною складовою [Cu→(C=C)]<sub>π</sub> взаємодії Cu-(C=C), скорочення відстані Cu-*m* є результатом ефективної реалізації σ-акцепторної складової [Cu←(C=C)]<sub>σ</sub> [82]. У більшості випадків видовження зв'язку C=C є незначним, а σ-компонента у π-взаємодії є домінуючою. Внесок кожної складової у π-взаємодію залежить від конкретних донорно-акцепторних властивостей співлігандів. Відповідно, співставлення геометричних характеристик координаційних поліедрів різних комплексів слід проводити з урахуванням цього внеску. Універсальним параметром, що характеризує ефективність π-взаємодії і який був використаний нами в подальшому аналізі є кут C-Cu-C. В табл. 4.1 зведені основні характеристики координаційних вузлів у структурах **30-51**, розшифровка їх скорочень подана у назві таблиці.

Найбільша ефективність Метал-олефінової взаємодії досягається в плоско-тригональному оточенні ц.а. Дійсно, представлені у табл. 4.1 дані свідчать про те, що кут C-Cu-C збільшується при меншому виході ц.а. з площини екваторіальних лігандів.

Таблиця 4.1

Характеристики координаційних вузлів у структурах **30-51**.  $L_{\text{гет}}$  – гетероатом, що займає положення екваторіального ліганду;  $L_{\text{ап}}$  – атом, що займає позицію апікального ліганду,  $m$  – середина координованого зв'язку C=C,  $\Delta$  – вихід ц.а. з площини екваторіальних лігандів,  $\delta(\text{Cu-C})$  – різниця довжини двох контактів Cu-C,  $\tau$  – нахил зв'язку C=C до площини екваторіальних лігандів.

Вказаний тип координації для кожного незалежного атома Cu. Відстані подані в ангстремах, кути – в градусах.

Сполука	тип коорд.	Cu- $L_{\text{гет}}$	Cu- $L_{\text{ап}}$	Cu- $m$	$\Delta$	C=C	C-Cu-C	$\delta(\text{Cu-C})$	$\tau$	L-Cu-L
молекулярні комплекси										
[Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (АФА)]	$\pi$	–	–	1.946(5)	0.095	1.366(7)	38.7(2)	0.059(5)	2.9	107.4(1)
	$n$	1.932(4) N	2.788(4) O	–	0.009	–	–	–	–	–
[Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (АБА)]	$\pi$	–	–	1.943(6)	0.066	1.351(8)	38.3(2)	0.053(6)	5.2	106.3(2)
	$n$	1.941(5) N	–	–	0.051	–	–	–	–	–
[Cu <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> (АФА)]	$\pi$	–	–	1.991(9)	0.026	1.35(1)	37.4(3)	0.066(9)	1.2	106.0(2)
	$n$	1.974(8) N	–	–	0.012	–	–	–	–	–
[CuBr(АБА)]	$n$	1.97(1) N	–	–	0.062	–	–	–	–	–
[CuCl(ОАА)]	$\pi, n$	2.007(7) N	2.719(5) Cl	1.941(9)	0.309	1.35(1)	38.4(3)	0.023(9)	17.7	99.4(3)
[CuBr(ОАА)]	$\pi, n$	2.004(8) N	2.778(4) Br	1.95(1)	0.369	1.35(2)	38.1(4)	0.03(1)	13.4	101.7(2)
[Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (А3АА)]	$\pi, n$	2.083(6) N	2.522(5) Cl	1.947(8)	0.450	1.344(9)	38.1(2)	0.005(8)	11.2	108.5(3)
	$\pi, n$	2.060(6) N	2.454(5) Cl	1.997(8)	0.555	1.29(1)	35.9(3)	0.004(8)	12.5	102.5(3)
[Cu <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> (А3АА)]	$\pi, n$	2.08(1) N	2.629(8) Br	1.98(1)	0.482	1.35(2)	37.7(5)	0.00(1)	10.7	108.1(3)
	$\pi, n$	2.06(1) N	2.572(8) Br	2.01(1)	0.600	1.20(2)	33.2(6)	0.00(1)	3.5	103.2(3)

Продовження табл 4.1

Сполука	тип коорд.	Cu-L <sub>гер</sub>	Cu-L <sub>ап</sub>	Cu- <i>m</i>	Δ	C=C	C-Cu-C	δ(Cu-C)	τ	L-Cu-L
цвіттер-іонні комплекси										
[Cu <sup>I</sup> Cl <sub>1.48</sub> Br <sub>0.52</sub> (АГУ)]	π	–	2.760(3) X	1.968(7)	0.278	1.343(7)	37.7(2)	0.021(6)	6.8	106.1(2)
[Cu <sup>I</sup> Br <sub>2</sub> (АГУ)]	π	–	2.827(4) Br	1.988(6)	0.381	1.343(9)	37.3(2)	0.015(6)	0.1	108.3(1)
[Cu <sup>I</sup> <sub>2</sub> Cl <sub>1.64</sub> Br <sub>1.36</sub> (ДАГУ)]	π	–	2.531(3) X	1.99(1)	0.600	1.34(2)	37.4(5)	0.01(1)	27.9	96.5(1)
	π	–	–	1.97(2)	0.087	1.34(2)	37.7(6)	0.03(1)	3.2	107.3(1)
[Cu <sup>I</sup> <sub>3</sub> Cl <sub>2.77</sub> Br <sub>1.23</sub> (ТАГУ)]	π	–	2.759(3) Br	1.98(1)	0.394	1.35(1)	37.6(3)	0.045(9)	2.7	104.2(1)
[Cu <sup>I</sup> <sub>3</sub> Br <sub>4</sub> (ТАГУ)]	π	–	2.721(4) Br	2.02(1)	0.467	1.34(1)	36.8(4)	0.03(1)	0.6	104.9(1)
[Cu <sup>I</sup> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (АГУ)]	π, <i>n,n</i>	2.012(3) O 2.040(3) O	2.566(3) O	1.896(4)	0.035	1.353(6)	39.3(2)	0.019(4)	14.3	90.5(1)
[Cu <sup>I</sup> <sub>2</sub> Cl <sub>2.24</sub> Br <sub>0.76</sub> (ДАІТУ)]	π	–	2.604(2) X	2.015(8)	0.411	1.32(1)	36.3(3)	0.041(8)	16.0	105.97(6)
	π	–	2.681(2) X	2.004(6)	0.393	1.35(1)	37.3(3)	0.031(6)	10.9	107.55(6)
[Cu <sup>I</sup> Cl <sub>2</sub> (H <sup>+</sup> АДБА)]	π	–	2.733(2) Cl	1.964(8)	0.290	1.36(1)	38.3(3)	0.037(8)	13.2	110.08(8)
[Cu <sup>I</sup> Br <sub>2</sub> (H <sup>+</sup> АДБА)]	π	–	2.814(3) Br	1.99(2)	0.368	1.29(3)	35.8(6)	0.12(2)	13.1	110.4(2)
[Cu <sup>I</sup> <sub>3</sub> Cl <sub>4</sub> (H <sup>+</sup> АДБА)]	π	–	2.685(3) Cl	1.99(1)	0.303	1.35(2)	37.3(4)	0.06(1)	13.4	107.5(1)
	–	–	2.962(3) Cl	–	0.220	–	–	–	–	–
	–	–	–	–	0.161	–	–	–	–	–

Продовження табл 4.1

Сполука	ТИП КООРД.	Cu-L <sub>тет</sub>	Cu-L <sub>ап</sub>	Cu- <i>m</i>	Δ	C=C	C-Cu-C	δ(Cu-C)	τ	L-Cu-L
катионні комплекси										
[Cu(ATCK)]NO <sub>3</sub> ·1/2H <sub>2</sub> O	<i>π,n,n,n</i>	2.338(1) S 2.049(4) N	2.373(1) S	2.004(6)	0.509 0.685 <sup>1</sup>	1.330(9)	36.7(3)	0.003(6)	27.3 42.8 <sup>1</sup>	107.8(1) 85.7(1) <sup>1</sup>
[Cu(ATCK)]CF <sub>3</sub> COO	<i>π,n,n,n</i>	2.342(1) S 2.044(3) N	2.381(1) S	2.024(4)	0.498 0.752 <sup>1</sup>	1.347(5)	36.7(1)	0.014(4)	33.2 38.4 <sup>1</sup>	111.1(1) 85.52(9) <sup>1</sup>
[Cu <sub>2</sub> (ATCK) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> )]	<i>π,n,n,n</i>	2.251(2) S 2.084(7) N	2.515(2) S	1.994(7)	0.535	1.37(1)	37.8(3)	0.005(7)	23.6	87.6(2)
	<i>π,n,n</i>	2.265(2) S 2.026(6) N	2.295(5) O	1.931(8)	0.285	1.36(1)	38.8(4)	0.011(8)	11.6	89.5(2)
	<i>π,n,n,n</i>	2.255(2) S 2.067(7) N	2.548(2) S	1.976(8)	0.478	1.34(1)	37.6(4)	0.014(8)	18.0	87.8(2)
	<i>π,n,n</i>	2.256(2) S 2.020(7) N	2.359(5) O	1.928(9)	0.230	1.37(2)	39.1(4)	0.029(8)	10.8	88.8(2)
	[Cu <sup>I</sup> (ATCK)(H <sup>+</sup> ATCK)]SiF <sub>6</sub>	<i>π,n,n,n</i>	2.291(1) S 2.057(3) N	2.453(1) S	2.000(4)	0.521	1.303(7)	36.1(2)	0.014(4)	30.8

Примітка. Альтернативні значення Δ, τ та кута L-Cu-L наведені для альтернативного вибору площини екваторіальних лігандів в тетраедричному оточенні атомів Cu.

Ця закономірність справедлива для невеликих груп сполук, що містять подібні за донорними властивостями співліганди. Зокрема, ця залежність є лінійною для  $\pi$ -комплексів іонних солей купруму(I) (рис. 4.3). При побудові графіку не використані дані для сполуки **51** (одна точка на графіку), в структурі якої спостерігається локальне розпорядкування координованої олефінової групи та, відповідно, уявне скорочення зв'язку C=C і зменшення кута C-Cu-C.

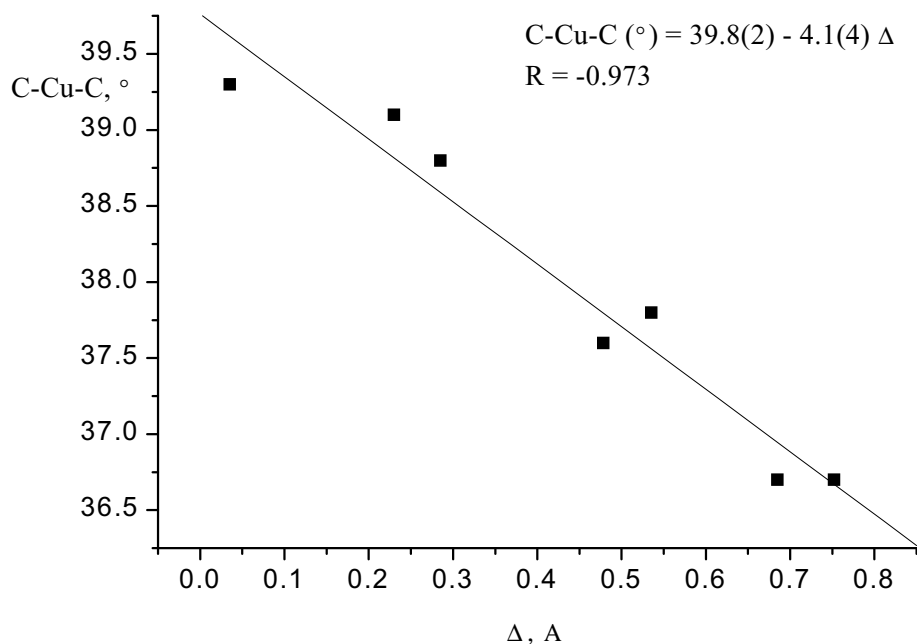


Рис. 4.3. Залежність кута C-Cu-C від  $\Delta$  в структурах  $\pi$ -комплексів іонних солей Cu(I).

Пірамідальна деформація оточення центрального атома викликає не лише зростання ефективності  $\pi$ -взаємодії, але й збільшення стереохімічної напрямленості координованого зв'язку C=C. Для плоско-тригональної координації кут  $\tau$ , утворений віссю C=C та площиною екваторіальних лігандів, не перевищує значення  $5.2^\circ$ . Вихід атома Металу з площини лігандів супроводжується поступовою втратою орієнтації олефінової групи: більшим значенням  $\Delta$  відповідають більші граничні значення  $\tau$ . Знайдена залежність зображена графічно на рис. 4.4. Слід зауважити, що в структурі **43** кут  $\tau$  рівний  $14.3^\circ$  і є значно більший, ніж в інших комплексах з близькими значеннями  $\Delta$ . Особливості будови цієї сполуки обговорені в підрозділі 4.3, зараз відмітимо лише, що помітна ротація групи C=C є результатом впливу системи міцних водневих зв'язків.



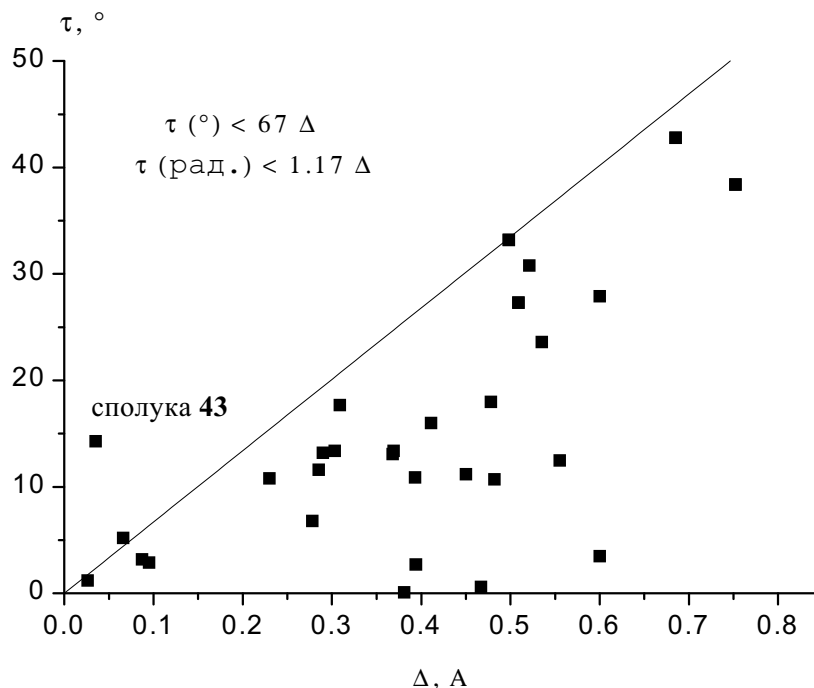


Рис. 4.4. Залежність  $\tau$  від  $\Delta$  в структурах сполук **30-51**.

Така поведінка узгоджується з моделлю окисного приєднання зв'язку C=C до металічного центру,  $d_{x^2-y^2}$  орбіталь якого бере участь в  $dsp^2$ -гібридації [84]. У разі виходу атома Cu з площини плоско-тригонального оточення спостерігається послаблення  $\pi$ -взаємодії та втрата електронних факторів орієнтації олефінової групи внаслідок зменшення ролі  $d$ -орбіталі при переході  $dsp^2 \rightarrow dsp^3$  [85]. Дійсно, аналіз даних, наведених в табл. 4.1, показує, що більш планальна орієнтація зв'язку C=C в межах граничних значень  $\tau$  не призводить до зміцнення  $\pi$ -взаємодії (збільшення кута C-Cu-C). Тому ротація олефінової групи є наслідком зменшення ефективності  $\pi$ -взаємодії, а не його причиною.

Протилежний причинно-наслідковий зв'язок простежується при перевищенні граничного значення  $\tau$ . Відомо [86], що в ізоструктурних сполуках  $[\text{Cu}_3\text{X}_3(\text{ДАА})]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) молекула ДАА є максимально напружена та витягнута (відстань між кінцевими атомами Карбону C(1)...C(6) рівна 7.33 Å) внаслідок її двічі місткової функції як ліганду, що координується одночасно трьома атомами Металу. При цьому алільні групи втрачають свою гнучкість, а для двох атомів Cu, що знаходяться в плоско-тригональному оточенні ( $\Delta = 0.012$  та  $0.091$  Å), кут  $\tau$  складає 18.8 та 19.7°. Для атомів Cu, координованих другим зв'язком C=C,  $\Delta$  і  $\tau$  рівні відповідно 0.144 Å і 9.8° та 0.141 Å і

11.2°. У всіх чотирьох випадках значення  $\tau$  є аномально високі, стереоспецифічна  $\pi$ -дативна складова зв'язку Cu-(C=C) послаблюється, а ефективність  $\pi$ -взаємодії (кут C-Cu-C) спадає пропорційно зростанню  $\tau$  [86]. Аналогічною є поведінка алільної групи в структурі **43**, для якої важливим структуроформуєчим фактором є участь катіону АГУ<sup>+</sup> в системі міцних водневих зв'язків.

На ефективність Метал-олефінової взаємодії впливає також асиметрія зв'язків Cu-C в площині  $\pi$ -вузла (параметр  $\delta(\text{Cu-C})$  в табл. 4.1). Однак ця величина в більшості випадків є малою і не перевищує значення 0.12(2) Å, знайденого в структурі **46**.

Згідно моделі окисного приєднання зв'язку C=C до атома Cu, найбільш ефективному Метал-олефіновому зв'язуванню сприяє ортогональність фрагменту L-Cu-L в площині лігандів, яка стабілізує  $dsp^2$ -гібридизацію атомних орбіталей ц.а. [84]. Цю тенденцію ілюструє рис. 4.5, який показує, що Метал-олефінова взаємодія при наближенні кута L-Cu-L до 90° зміцнюється. При побудові залежності використовувались дані лише для координаційних вузлів з  $\Delta < 0.3$  Å, так як між  $\Delta$  та кутом C-Cu-C теж існує кореляція (див. рис. 4.3).

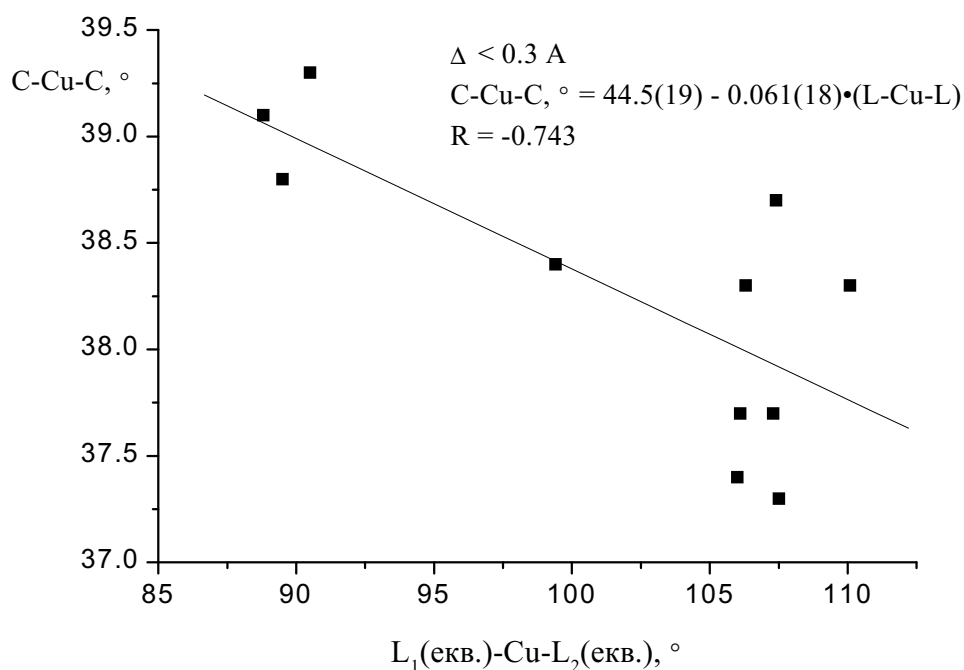


Рис. 4.5. Тенденція зміни кута C-Cu-C в залежності від L-Cu-L для плоско-тригонального оточення Cu(I) ( $\Delta < 0.3$  Å) в структурах сполук **30-51**.

Внаслідок електростатичного відштовхування між атомами Галогену, що знаходяться в оточенні ц.а., та розмірного фактору кут  $L-Cu-L$  ( $L = Cl, Br$ ) змінюється у відносно широких межах,  $99.4(3)-110.4(2)^\circ$  (табл. 4.1). Це знижує міцність Метал-олефінової взаємодії в купрогалогенідних  $\pi$ -комплексах. Саме тому для цілеспрямованої стабілізації  $\pi$ -взаємодії слід використовувати жорсткі хелатні ліганди, що забезпечують близький до  $90^\circ$  кут  $L-Cu-L$ . Зокрема, зв'язок  $C=C$  демонструє безпрецедентну активність щодо атомів Купруму, які знаходяться в складі  $S,N$ -хелатних циклів, сформованих за участю молекул АТСК. При цьому кут  $S-Cu-N$  знаходиться в межах  $85.52(9)-89.5(2)^\circ$ .

Слід відмітити, що структуроформуючий вплив використаних нами лігандів та різниця в їх донорних властивостях порушують плавний хід наведених вище залежностей. Докладніше їх роль розглядається в двох наступних підрозділах.

При оцінці ефективності  $\pi$ -взаємодії має бути врахована одна особливість, роль якої належним чином не висвітлювалась раніше. При  $\pi$ -взаємодії порядок координованого подвійного зв'язку дещо зменшується, про це наочно свідчить незначне відхилення атомів Гідрогену з площини  $sp^2$ -гібридизації. Для структур, в яких були достовірно визначені координати Н-атомів, кути  $C=C-H$  та  $H-C(sp^2)-H$  знайдені меншими або рівними  $120^\circ$ . Однак кут  $C=C-C$  у випадку координованого подвійного зв'язку в усіх досліджених структурах є більшим  $120^\circ$ , діапазон значень становить  $121.1(8)-157(2)^\circ$  (табл. 4.2). Для 25-ти з 28-ми координаційних  $\pi$ -вузлів цей кут знаходиться в межах  $122-130^\circ$ . Привертає увагу його особливо високе значення в структурах сполук з участю оксиму і азину алілацетону, а також сіллю ізотіуронію (ДАІТУ<sup>+</sup>). В структурах цих комплексів теплові параметри атомів є значно більшими, ніж в інших комплексах купруму(I), особливо це стосується атомів Карбону алільних груп (див. додаток Б). Окрім комплексів з АЗАА (**36** та **37**, див. рис. 3.8) еліпсоїди теплових коливань атомів алільних груп не мають вираженого анізотропного характеру. Високі значення теплових параметрів корелюють з низькими температурами плавлення кристалів цих сполук ( $\leq 70^\circ C$ ). Хоча в структурах комплексів з АТСК утворюються аналогічні до комплексів **34-37** шестичленні хелатні цикли, теплові параметри атомів в них є значно нижчими, температури плавлення – значно вищими, а обговорювані кути  $C=C-C$  близькими до  $120^\circ$  (див. табл. 4.2).

Таблиця 4.2

Кут C=C-C для координованої олефінової групи та деякі торзійні кути в **30-51**.

Сполука	C=C-C	Cu-C=C-C	C=C-C-N (C)	C-C-N=C
[Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (АФА)]	122.9(5)	106.2	146.8	115.7
[Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (АБА)]	122.9(5)	106.2	148.9	112.5
[Cu <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> (АФА)]	124.5(9)	105.9	149.4	115.3
[CuCl(ОАА)]	129.9(8)	98.6	-138.7 (C)	–
[CuBr(ОАА)]	137(1)	99.2	-135.9 (C)	–
[Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (АЗАА)]	124.8(6)	96.9	-146.0 (C)	–
	130.1(7)	100.9	-136.4 (C)	–
[Cu <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> (АЗАА)]	125(1)	95.9	-144.6 (C)	–
	157(2)	114.2	-117.4 (C)	–
[Cu <sup>I</sup> Cl <sub>1.48</sub> Br <sub>0.52</sub> (АГУ)]	124.7(5)	102.9	-107.3	176.4
[Cu <sup>I</sup> Br <sub>2</sub> (АГУ)]	123.7(5)	102.9	-110.3	-77.8
[Cu <sup>I</sup> <sub>2</sub> Cl <sub>1.64</sub> Br <sub>1.36</sub> (ДАГУ)]	123(1)	106.7	145.3	-146.4
	124(1)	104.5	6.4	75.8
[Cu <sup>I</sup> <sub>3</sub> Cl <sub>2.77</sub> Br <sub>1.23</sub> (ТАГУ)]	123.7(8)	-104.7	-145.7	141.8
[Cu <sup>I</sup> <sub>3</sub> Br <sub>4</sub> (ТАГУ)]	123.4(9)	-105.9	-148.9	141.4
[Cu <sup>I</sup> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (АГУ)]	124.1(4)	105.5(4)	-139.1(5)	81.9(6)
[Cu <sup>I</sup> <sub>2</sub> Cl <sub>2.24</sub> Br <sub>0.76</sub> (ДАІТУ)]	128.8(8)	102.1(9)	-13(1)	140.4(8)
	126.2(7)	100.5(6)	-3(1)	76.7(9)
[Cu <sup>I</sup> Cl <sub>2</sub> (H <sup>+</sup> АДБА)]	122.4(9)	102.8	-156.7	91.8
[Cu <sup>I</sup> Br <sub>2</sub> (H <sup>+</sup> АДБА)]	125(2)	95.3	-152.7	97.7
[Cu <sup>I</sup> <sub>3</sub> Cl <sub>4</sub> (H <sup>+</sup> АДБА)]	125(1)	101.1	-154.5	120.2
[Cu(АТСК)]NO <sub>3</sub> ·1/2H <sub>2</sub> O	123.0(4)	101.4(4)	-148.3(4)	–
[Cu(АТСК)]CF <sub>3</sub> COO	122.7(4)	100.4(4)	-145.5(4)	–
[Cu <sub>2</sub> (АТСК) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> )]	122.3(8)	102.6(7)	-142.7(8)	–
	124(1)	104(1)	-8(2)	–
	121.1(8)	104.9(7)	-138.9(8)	–
	124.3(9)	100.9(9)	-4(1)	–
[Cu <sup>I</sup> (АТСК)(H <sup>+</sup> АТСК)]SiF <sub>6</sub>	123.6(5)	101.7(4)	-21.2(7)	–

Очевидною причиною цього є істотний лібраційний рух структурних фрагментів в комплексах, який веде до уявного скорочення зв'язків C-C та уявного спотворення геометрії молекули. В окремих випадках (сполуки **36** та **37**) спостерігається локальне розпорядкування координованого зв'язку C=C, однак ці чітко виражені особливості вже обговорювались в роботах [27, 65], незважаючи на поодинокість прикладів. Проте, особливої уваги заслуговує уявне спотворення кута C=C-C внаслідок лібрації координованої алільної групи, яке має місце в усіх (!) досліджених нами структурах. Тому для більш детального аналізу ефективності  $\pi$ -взаємодії, параметри, які її характеризують, слід скоректувати емпірично відповідно до значень кута C=C-C або вводити лібраційні поправки на скорочення зв'язку C=C. Можна також використовувати дані низькотемпературного рентгенівського експерименту. Така поведінка координованого зв'язку C=C все ж не ставить під сумнів її стереохімічну напрямленість в пірамідально-деформованому оточенні атома Cu(I).

Іншою особливістю  $\pi$ -взаємодії Cu-(C=C) є відхилення гіпотетично ортогонального торзійного кута Cu-C=C в бік більших значень, 95.3-114.2°. Для 22-ох з 28-ми  $\pi$ -вузлів цей кут знаходиться у вузьких межах, від 100 до 107°. Пояснити відносно високі значення стеричним відштовхуванням між апікальним лігандом та алільною групою неможливо через відсутність кореляції між кутом Cu-C=C та відстанню (алільна -CH<sub>2</sub>-)...L<sub>ап</sub>. Очевидно, ця величина є єдиною надійною мірою пірамідизації  $sp^2$ -гібридного плоского оточення атомів Карбону, яке відбувається внаслідок  $\pi$ -взаємодії з атомом Купруму.

#### 4.2. Вплив електродонорних груп на взаємодію Cu-(C=C)

В ряді досліджених нами сполук донорні атоми Нітрогену, що володіють вільною електронною парою, проявляють різну спорідненість до координації з атомом Купруму(I). Атоми Нітрогену альдімінових груп зв'язуються з атомом Металу найбільш ефективно: у комплексах купрум(I) хлориду довжина зв'язків Cu-N становить 1.932(4) в **30** та 1.941(5) Å в **31** [87]. Присутність атомів Br (менш електроноакцепторних, ніж атоми Cl) в оточенні центрального атома послаблює взаємодію останнього з електродонорним атомом Нітрогену. Так, у комплексах **32** та **33** купрум(I) броміду з альдімінами відстань Cu-N дещо більша, 1.974(8) та 1.97(1) Å відповідно.

В молекулі оксиму алілацетону електронегативний атом Оксигену послаблює основність іміно-групи, а відстань Cu-N є більшою, ніж у випадку альдімінів, і складає відповідно 2.007(7) та 2.004(8) Å для комплексу з CuCl та CuBr. Донорні властивості атома Нітрогену в азині алілацетону ще більше послаблені, а їх відстань до атомів Металу в комплексах як купрум хлориду, так і бромиду рівна 2.06-2.08 Å (див. табл. 3.6).

Тоді як у  $\pi$ -комплексах купруму(I) **30-32** внаслідок сильнодонорного характеру взаємодії Cu-N реалізується окрема координація атомів Металу за  $\pi$ - та  $n$ -типами, в комплексах **34-37** атоми Нітрогену утворюють менш міцні контакти Cu-N, допускаючи сумісну  $\pi, n$ -координацію ц.а.

Привертає увагу той факт, що координування з атомом Купруму одного або навіть двох азометинових атомів Нітрогену на відстані біля 2.00 Å може супроводжуватись ефективною  $\pi$ -взаємодією за участю цього ж атома Металу, як наприклад, у комплексах **1** та **2** (див. табл. А.1). Причиною такої активності металічного центру є його катіонний статус: в комплексах Cu<sup>+</sup> з віддаленим зовнішньосферним аніоном (наприклад, в **1** та **2**), вільна 4s орбіталь ц.а. має кращі електроноакцепторні властивості, ніж частково заповнена 4s орбіталь в купрогалогенідних комплексах. Відомо [82], що ступінь поляризації зв'язку Cu-Cl та Cu-Br складає лише 22-25%, а донорні ліганди, такі як атом Нітрогену чи зв'язок C=C, в присутності галогенідних атомів є координовані слабше. Тому сумісна участь атомів Брому та альдімінового атома Нітрогену в формуванні оточення ц.а. нейтралізують в значній мірі його електроноакцепторні властивості і можуть навіть перешкоджати  $\pi$ -взаємодії, як наприклад, в структурі **33**.

Альдіміновий атом Нітрогену може також займати в координаційному поліедрі апікальну позицію. Так, в структурі **3** для двох незалежних атомів Купруму відстані Cu-N рівні 2.20(2) та 2.11(3) Å. Це пояснюється присутністю в кожному випадку двох додаткових азометинових атомів Нітрогену на відстані 1.93(3)-1.98(4) Å до атома Металу. Однак, завдячуючи катіонній формі атомів Купруму, навіть участь трьох електронодонорних груп в координаційній сфері ц.а. не перешкоджає  $\pi$ -взаємодії Cu-(C=C).

Таким чином, спорідненість азометинових атомів Нітрогену до Cu(I) спадає в ряді функціональних груп: >C=N-R, >C=N-OH та >C=N-N=C< [88]. Найближчим донорним аналогом альдімінової групи є нітрильна група. При її участі довжина зв'язку Cu-N в структурах комплексів теж може сягати значень менших ніж 1.95 Å [82]. Подібно до

альдімінової групи, за участь нітрильної групи як ліганду в купрогалогенідних  $\pi$ -комплексах забезпечує реалізацію виключно роздільної  $\pi$ - та  $n$ -координації з різними металічними центрами [89, 90]. Сумісна ж  $\pi, n$ -координація має місце лише з іонними солями купруму(I). Прикладом цього є комплекс  $\text{CuNO}_3$  з алілтїокарбамідом, в якому ацетонітрил відіграє роль співліганду (сполука **27**): довжина зв'язку Cu-N рівна 1.944(7) та 1.949(8) Å для двох незалежних атомів Металу, кожен з яких також бере участь у  $\pi$ -взаємодії (див. табл. А.5). Проте, незаперечними є факти сумісної  $\pi, n$ -координації нітрильної та олефінової груп атомами Купруму(I) у водних розчинах [91].

Певну подібність до оксимного атома Нітрогену має аміногрупа, яка утворює зв'язок Cu-N довжиною 2.017(2) Å у комплексі купрум(I) хлориду з аліламіном  $[\text{CuCl}(\text{AA})]$  [92] та довжиною 2.030(4) і 2.063(4) Å у комплексі з діаліламіном  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{ДАА})]$  [32]. Варте уваги і те, що в аліламінових комплексах у присутності атомів Галогену в оточенні ц.а. сумісна  $\pi, n$ -координація є властивою. Окрема  $\pi$ - та  $n$ -координація за участю різних металічних центрів може бути досягнута лише в комплексах з великим співвідношенням  $\text{Cu} : \text{L}$ , добутих згідно спеціально розроблених методик [86]. Дещо слабшими донорними властивостями, ніж аміногрупа, володіють кінцеві атоми Нітрогену тіосемікарбазидної групи. Відстані Cu-N за участю молекул АТСК становлять 2.020(7)-2.084(7) Å (див. табл. 3.15-3.17), наближаючись до значень, знайдених в структурах комплексів з азином алілацетону. Виявлений ряд зміни спорідненості атомів Нітрогену, що є частиною різних функціональних груп, до Купруму(I) може бути використаний при розробці лігандів з заданими координаційними властивостями. При цьому 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 аміної природи, які в першу чергу задовільняють стереохімічні вимоги металоцентру.

За допомогою методу ZINDO (пакет програм HYPERCHEM [93]), використовуючи знайдені з рентгеніського експерименту координатні параметри атомів, були проведені розрахунки зарядів на атомах для деяких досліджених структур. Результати таких розрахунків, попри простоту їх виконання [78], виявились корисними при аналізі стереохімії  $\pi$ -комплексів купруму(I) [85].

На атомах Купруму в комплексах з альдімінами **30** і **31** були знайдені незначні ефективні заряди: на  $\pi$ -координованих атомах Металу  $+0.02 \div 0.03$  е, а на  $n$ -координованих –  $-0.01 \div 0.00$  е. Заряди на атомах Хлору рівні  $-0.33$  е. Ефективна взаємодія Cu-N також зумовлює зменшення негативного заряду на атомі Нітрогену: в комплексах **30** і **31** він складає лише  $-0.04$  е, в той час як для вільних молекул ліганду  $q_N = -(0.20 \div 0.30)$  е.

Заряд на атомі Купруму в комплексі з оксимом алілацетону **34** рівний  $-0.12$  е. Можна припустити, що відносно високе як для молекулярних купрохлоридних  $\pi$ -комплексів значення негативного заряду, зосередженого на атомі Металу, є результатом електронного перерозподілу внаслідок утворення міцних водневих зв'язків O-H...Cl. Так, на атомі Н(О) локалізується суттєвий позитивний заряд  $+0.29$  е, а на атомі Хлору – відповідно істотний негативний заряд  $-0.48$  е. Однак, через відсутність міцних водневих зв'язків у структурі комплексу з азином алілацетону **36**, зосереджений на атомах Cu заряд рівний  $-(0.11 \div 0.12)$  е, на атомах Cl –  $-(0.40 \div 0.44)$  е. Значення ефективного заряду на атомах Нітрогену, як і в комплексах CuCl з альдімінами складає лише  $-0.05$  е.

Результати розрахунків зайвий раз засвідчують, що галогенід-іони здатні суттєво обмежувати донорно-акцепторні властивості ц.а. Причиною є донорування електронної густини з атомів Галогену на  $4s$  орбіталь атома Купруму, що зменшує ефективність  $\sigma$ -акцепторної складової  $\pi$ -взаємодії. Як наслідок, взаємодія Cu-N та Cu-(C=C) реалізується сумісно, проте малоефективно (великі довжини зв'язків) або окремо на різних атомах Металу, але ефективно. Міцність  $\pi$ -дативної складової взаємодії Cu-(C=C) теж обмежується присутністю галогенідних атомів. При цьому відбуваються два конкурентні процеси: з одного боку,  $d$ -орбіталі ц.а. донорують електронну густину на  $\pi$ -розпушуючу (або  $p_\pi$ ) орбіталь зв'язку C=C, з іншого – на вільні  $d$ -орбіталі атома Cl, який теж проявляє  $\pi$ -акцепторні властивості. Саме за рахунок реалізації обох складових зв'язку Cu-Cl ( $\sigma$ -донорної та  $\pi$ -акцепторної) він набуває в значній мірі ковалентного характеру. Тому електронна густина, що донується на атоми Купруму внаслідок взаємодії Cu-N та Cu-(C=C), практично рівномірно делокалізується по всьому купрогалогенідному фрагменті, не допускаючи її накопичення на атомах Металу.



### 4.3. Роль типу галогенідних атомів та міцних водневих зв'язків у формуванні структур $\pi$ -комплексів Cu(I)

Структурні дані вказують на різну поведінку Купрум(I) хлориду та бромиду в молекулярних комплексах. Зокрема, для сполук з CuBr ефективність  $\pi$ -взаємодії є завжди менша ніж з CuCl. Наприклад, у близьких за будовою сполуках [Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(АФА)] та [Cu<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(АФА)] кут С-Cu-С, який є мірою ефективності  $\pi$ -зв'язування, зменшується з 38.7(2)° до 37.4(3)°. Зменшення ефективності зв'язку Cu-(C=C) при введенні бромідних атомів у координаційну сферу атома Cu може привести навіть до повного усунення  $\pi$ -взаємодії. Тому, виходячи з CuCl<sub>2</sub> чи CuBr<sub>2</sub> та АБА, в подібних умовах синтезу утворюються принципово відмінні сполуки:  $\pi, n$ -комплекс [Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(АБА)] та  $n$ -комплекс [CuBr(АБА)]. Для всіх вивчених нами структур при заміщенні атомів Cl на Br довжина зв'язку Cu-*m* збільшується, навіть якщо заміщення є неізоморфним. Зміна довжини зв'язку C=C не є закономірною, тому величина кута С-Cu-С диктується в першу чергу відстанню Cu-*m*. Це і вказує на причину впливу:  $\sigma$ -акцепторна складова [Cu←(C=C)] <sub>$\sigma$</sub>   $\pi$ -зв'язку зазнає конкуренції з боку атомів Галогену, які донорують електронну густину на 4s орбіталь атома Cu(I). Внаслідок меншої електронегативності атомів Броду поляризація зв'язку Cu-Br і акцепторні властивості металічного центру теж зменшуються. 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  $\pi$ -комплексів.

З катіоном алілгуанідинію (АГУ<sup>+</sup>), здатного до  $\pi$ -взаємодії та до утворення міцних водневих зв'язків, отримано ізостехіометричні комплекси купрум(I) хлориду **38** та бромиду **39**, які є структурно різними при дуже близькій будові координаційної сфери (табл. 3.7). В **38** формуються полімерні фрагменти (CuX<sub>2</sub>)<sub>n</sub><sup>n-</sup>, а в **39** – центросиметричні димери [Cu<sup>I</sup>Br<sub>2</sub>(АГУ)]<sub>2</sub>. Хоча димерні неорганічні аніони складу Cu<sub>2</sub>Br<sub>4</sub><sup>2-</sup> часто зустрічаються в структурах іонних  $\pi$ -комплексів з олефінами (див. підрозділ 1.2), ланцюжковий фрагмент, знайдений в **38**, виявлено вперше. Будова **39** доволі близька до структури комплексу **16** з S-алілізотіуронієвим лігандом (АІТУ<sup>+</sup>) [33]. Катіони АГУ<sup>+</sup> та АІТУ<sup>+</sup> відрізняються лише близькими по розмірах групами >NH та >S. *n*-Донорні

властивості обох лігандів не реалізуються через протонування азометинової групи. Незважаючи на принципову ідентичність будови неорганічних фрагментів і геометрії координаційного оточення атомів Металу в **38** та **16**, конформація органічних катіонів є різною. Наслідком на перший погляд незначної відмінності в будові лігандів є поява нових водневих зв'язків у **38**, та відповідно іншого характеру асоціації біядерних фрагментів (рис. 4.6).

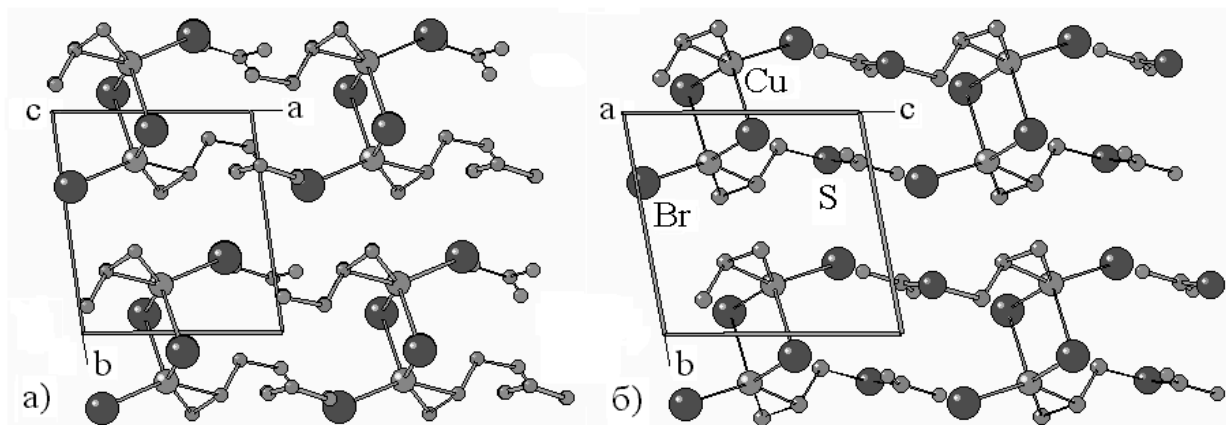


Рис. 4.6. Проекції структур  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}_2(\text{AGU})]$  (**39**, а) та  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}_2(\text{AITU})]$  (**16**, б).

Використовуючи катіони  $N,N'$ -диалілгуанідинію та  $N$ -аліл- $S$ -етилізотіуронію, здатні утворювати міцні водневі зв'язки, вдалось отримати нові купрогалогенідні фрагменти в складі  $\pi$ -комплексів **40** та **44**. Так, в структурі **40** неорганічним фрагментом є центросиметричний аніон  $(\text{Cu}_2\text{X}_3)_2^{2-}$  (див. рис. 3.11), а в структурі **44** –  $W$ -подібний аніон  $\text{Cu}_2\text{X}_3^-$ , який за допомогою пар видовжених контактів  $\text{Cu}-\text{X}$  об'єднується в ланцюги. Ці фрагменти є структурними аналогами неорганічних аніонів (див. рис. 1.9), знайдених у комплексах з диаліламонієм, відповідно у  $[\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{Br}_3(\text{H}^+\text{ДАА})]$  (**12**) та  $[\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{Cl}_3(\text{H}^+\text{ДАА})]$  (**11**), але в цілому їх будова є різною.

Ізольований димерний іон  $(\text{Cu}_2\text{Cl}_3)_2^{2-}$  зустрічається також у складнокатіонному комплексі купруму(I) з аліламонієм  $[\text{Cu}_4\text{Cl}_6(\text{H}^+\text{АА})_4]\text{SiF}_6$  [94]. Зовнішньосферний аніон  $\text{SiF}_6^{2-}$  утворює міцні водневі зв'язки та опосередковано впливає на тип неорганічного фрагменту. Останній, на відміну від структури **40**, побудований з циклу  $\text{Cu}_4\text{Cl}_4$  та двох кінцевих атомів  $\text{Cl}$ . В комплексі ж  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_3(\text{H}^+\text{АА})_2]\text{CuCl}_2$  [27] аніон  $\text{Cu}_2\text{Cl}_3^-$  є мономерним і володіє симетрією осі 2. Таким чином, неорганічний фрагмент складу  $(\text{Cu}_2\text{X}_3)_n^{n-}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) зустрічається як в складнокатіонних, так і в цвіттер-іонних

$\pi$ -комплексах, а його будова визначається характером системи водневих зв'язків та типом  $\pi$ -ліганду.

В структурах іонних купрогалогенідних комплексів **38-47** алільні групи органічних катіонів демонструють значну конформаційну гнучкість, задовільняючи стереохімічні вимоги металоцентру, а протонвані азотисті основи беруть участь в утворенні водневих зв'язків. Формування того чи іншого неорганічного аніону є компромісом цих двох структуроформуючих чинників. І саме використання протонваних азометинів надає другій складовій, яка традиційно розглядається як слабка взаємодія, значної ролі.

Структуроформуюча роль водневих зв'язків не обмежується купрогалогенідними  $\pi$ -комплексами. Так, в структурах сполук з АТСК **48** та **49** ідентичні металоорганічні ланцюги  $[\text{Cu}(\text{АТСК})]_n^{n-}$  зазнають впливу різних зовнішньосферних аніонів, що утворюють міцні водневі контакти N-H...O. Результатом цього є не лише різнотипна асоціація окремих ланцюгів, але й деформація координаційного оточення атомів Купруму (табл. 3.15). В структурах **50** та **51** участь двозарядних аніонів  $\text{SO}_4^{2-}$  та  $\text{SiF}_6^{2-}$  в утворенні дуже міцних водневих зв'язків обмежує координаційні можливості молекул АТСК, а в останньому випадку приводить навіть до утворення моноядерного комплексу. Особливість протонваних азометинових лігандів (гуанідинієвих, ізотіуронієвих) полягає у конформаційній жорсткості їх нітрогенвмісних фрагментів. Позбавлені степенів 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 впливають на купрогалогенідний фрагмент, з іншого – фіксація частини органічної молекули впливає на ефективність  $\pi$ -взаємодії. Ці положення проілюстровані нижче на прикладі структури **43**, в якій катіон АГУ<sup>+</sup> відіграє істотну структуроформуючу роль.

Як відзначено вище, ортогональність фрагменту L-Cu-L в екваторіальній площині лігандів стабілізує  $dsp^2$ -гібридизацію атомних орбіталей центрального атома [84] та сприяє ефективному зв'язуванню Cu-(C=C) в майже плоско-тригональному оточенні атома Cu. Так, в  $\pi$ -комплексах  $[\text{Cu}_2\{(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2)_2\text{NCN}\}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{CH}_3\text{OH})]\text{SiF}_6$  [95] та  $[\text{Cu}_2(\text{OOCN})_2(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}_3)_2]\text{SiF}_6$  [94] кути O-Cu-O рівні 98.3(3) та 97.63(7)°, що

зумовлює ефективну  $\pi$ -взаємодію (кути С-Сu-С рівні 39.7(5) та 40.1(1) $^\circ$  відповідно). У випадку кристалічної структури купрум(I) гідромалеату [Cu(OOC-CH=CH-COOH)(H<sub>2</sub>O)] [96] практично ортогональний фрагмент О-Сu-О (92.2(2) $^\circ$ ) екстремально ефективно  $\pi$ -зв'язується з групою С=С (кут С-Сu-С рівний 41.7(3) $^\circ$ ). Згідно цієї закономірності майже прямий кут О-Сu-О 90.5(1) $^\circ$  в структурі **43** мав би відповідати подібному великому значенню кута С-Сu-С. Однак, цей кут виявився рівним лише 39.3(2) $^\circ$ , так як і в структурі купрум(I) фумарату [Cu<sub>2</sub>(OOC-CH=CH-COO)], в якій кут С-Сu-С рівний 39.1(3) $^\circ$ , при О-Сu-О 117.9(2) $^\circ$  [97]. Більше того, відхилення  $\pi$ -координованого зв'язку С=С з площини екваторіальних лігандів в **43** становить 14.3 $^\circ$  (значення випадає також з представленої на рис. 4.4 залежності), на відміну від знайдених у вищезгаданих комплексах значень (1.8, 0.6 та 0 $^\circ$  відповідно). Ця особливість не є спричинена міжлігандною взаємодією в координаційній сфері чи утворенням міцних водневих зв'язків =С-Н...О. Єдиною причиною є жорсткість катіону АГУ<sup>+</sup>, викликана участю гуанідинієвої групи в утворенні добре розгалуженої системи водневих зв'язків (табл. В.1), які зв'язують розміщені в напрямку [001] ланцюги в тривимірну структуру (рис. 4.7).

Таким чином, введення  $\pi$ -ліганду в катіонній формі, в якій він здатний утворювати розгалужену систему водневих зв'язків, дає можливість отримати стійкі комплекси CuNO<sub>3</sub> навіть при повній відсутності координаційно-активних донорних груп. Зв'язки N-Н...О(NO<sub>2</sub>) в значній мірі стабілізують комплексоутворення купрум(I) нітрату. Однак їх структуроформуюча роль в деяких випадках може бути співвимірною з  $\pi$ -координацією Cu-(С=С) та потребувати компромісу в реалізації обох типів взаємодії. При цьому частково втрачається орієнтація не лише координованого подвійного зв'язку, а й направленість водневих зв'язків, яка є характерною для органічних та металорганічних сполук [98]. З рис. 4.8 видно великий розкид значень для кореляції між довжиною та направленістю водневих зв'язків N-Н...Е. Характеристики водневих контактів наведені в табл. В.1.

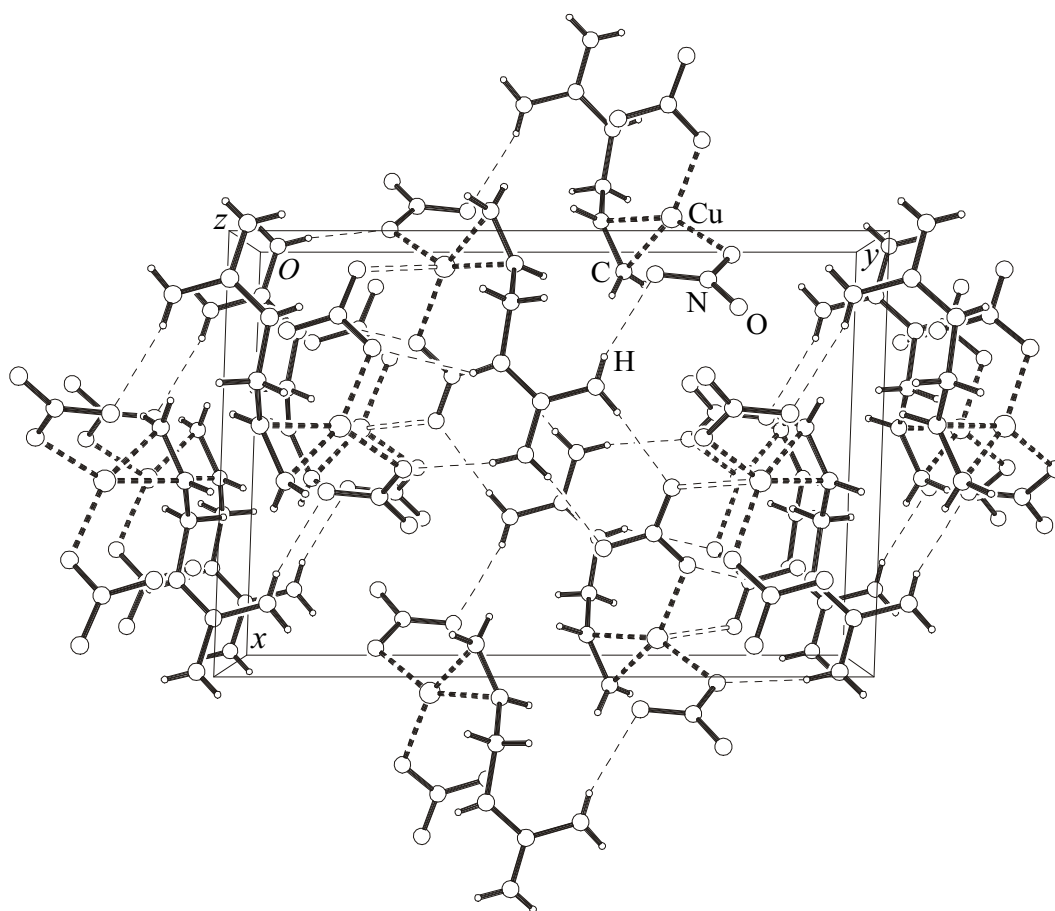


Рис. 4.7. Формування структури **43** з участю водневих зв'язків.

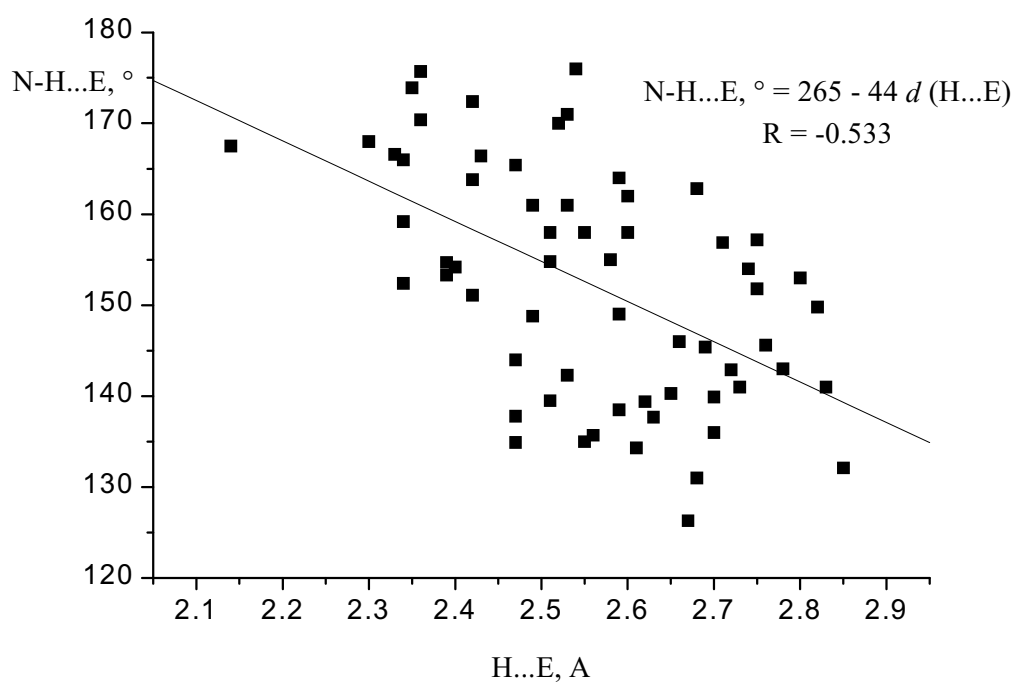


Рис. 4.8. Розподіл  $H...E - N-H...E$  для водневих зв'язків у структурах **38-51**.

Відстані є з поправкою на різницю радіусів атомів E (приведено до радіусу атома Cl).

Структурні прояви впливу водневих зв'язків С-Н...Е в **30-51** нам виявити не вдалось. Аналіз їх ролі доцільно проводити статистичними методами, які зокрема вказують на більш ефективне зв'язування Н...Е за участі галогенід-іонів, ніж з нейтральними атомами Галогену [99]. Не виключено, що саме ці слабкі водневі контакти зменшують рухливість алільної групи в іонних  $\pi$ -комплексах, тоді як для молекулярних сполук лібраційних рух олефінової групи більш характерний.

Повертаючись до впливу типу галогенідних атомів на будову досліджених сполук зупинимось на протилежному зв'язку – схильності галогенідних атомів різного типу займати ті чи інші кристалографічно відмінні позиції. Чотири сполуки, представлені в даній роботі, мають по кілька позицій, що статистично заповнені атомами Cl та Br. В структурі **38**, незважаючи на різну функцію двох позицій атомів Галогену щодо атомів Металу – місткову для X(1) та термінальну для X(2) – фактори їх статистичного заселення є практично однакові:  $0.726(3)\text{Cl} + 0.274(3)\text{Br}$  для X(1) та  $0.758(3)\text{Cl} + 0.242(3)\text{Br}$  для X(2). В структурі ж **40** одна з позицій атомів Галогену містить значно більшу кількість атомів Хлору в статистичній суміші, ніж дві інші:  $0.474(9)\text{Cl} + 0.526(9)\text{Br}$  для X(1),  $0.732(8)\text{Cl} + 0.268(8)\text{Br}$  для X(2) та  $0.43(1)\text{Cl} + 0.57(1)\text{Br}$  для X(3). Зв'язані центром симетрії атоми в позиції X(2) та X(2)' знаходяться на порівняно короткій відстані,  $3.587(4)$  Å, та зазнають електростатичного відштовхування. Ймовірно, це й зумовлює менший вміст в ній більших за розміром атомів Br, що зазнають відштовхування в більшій мірі. Характерна відстань Br...Br в аналогічному циклі  $\text{Cu}_2\text{Br}_2$  істотно більша, наприклад, в структурі **39** вона рівна  $3.903(3)$  Å.

В структурі **44** заселеність позицій атомів Галогену статистичною сумішшю Cl/Br теж є нерівномірною:  $0.535(5)\text{Cl} + 0.465(5)\text{Br}$  для X(1),  $0.897(5)\text{Cl} + 0.103(5)\text{Br}$  для X(2) та  $0.802(5)\text{Cl} + 0.198(5)\text{Br}$  для X(3). Атоми в позиціях X(2) та X(3) утворюють центросиметричні димерні ланки  $\text{Cu}_2\text{X}_2$  зазнаючи електростатичного відштовхування, властивого коротким відстаням X(2)...X(2) та X(3)...X(3). Однак, на відміну від **40**, аналіз міжатомних відстаней не виявив суттєвого скорочення цих контактів в порівнянні з X(1)...X(2) та X(1)...X(3). Зате увагу привертає різна функція позицій X(1)-X(3) в оточенні Cu(I): атом X(1) є екваторіальним лігандом одночасно для двох металічних центрів, тоді як X(2) та X(3) лише для одного, з другим атомом Металу вони зв'язані лише видовженими контактами. Можна запропонувати два механізми впливу положення

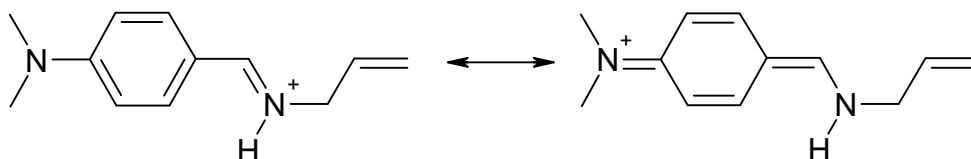
атома Галогену в координаційній сфері Купруму(I) на схильність в його заповненні статистичною сумішшю Cl/Br – електронний та стеричний. Згідно першого з них менш ефективно зв'язування атомів Броду з Cu(I) сприяє більш ефективній реалізації конкурентної взаємодії Cu-(C=C). Згідно другого – більші за розміром атоми Броду займають віддаленіші від атомів Cu позиції. Вклад кожного з чинників оцінити важко.

В структурі  $\pi$ -комплексу **41** хімічна нееквівалентність позицій атомів Галогену є найбільшою. Тоді як X(1) знаходиться в апікальному положенні трьох координаційних поліедрів, X(2) є в екваторіальному положенні для двох із них. Атоми Галогену зазнають майже повного впорядкування: 0.04(1)Cl + 0.96(1)Br для X(1) та 0.910(7)Cl + 0.090(7)Br для X(2). Настільки виражене впорядкування знайдене в структурах купрогалогенідних  $\pi$ -комплексів вперше. Частково його можна пояснити більшим електростатичним відштовхуванням X(2)...X(2) 3.682(4) Å, ніж X(1)...X(2) 3.847(3) Å. Однак різниця у відстанях є радше наслідком впорядкування, ніж його причиною. На це вказує висока еластичність неорганічного аніону, що побудований без участі атомів Хлору в ізоструктурному комплексі **42**: відповідні відстані Br(2)...Br(2) та Br(1)...Br(2) становлять 3.867(3) та 3.950(3) Å.

Квантово-хімічні розрахунки показали, що подібно до молекулярних сполук, в цвіттер-іонних купрогалогенідних комплексах на атомах Металу зосереджується незначний ефективний заряд: -0.04 e в **38** та +0.03 e в **41**. Значні від'ємні заряди як на атомах Нітрогену (-0.24 e для N(1), -0.39e для N(2) і N(3) в **38**; -0.26 e в **43**), так і на атомах Хлору (-0.52 e для Cl(1), -0.67 e для Cl(2) в **38**; -0.58 e для Cl(1), -0.42 e для Cl(2) в **41**), зумовлені вторинною поляризацією при утворенні водневих зв'язків N-H...Cl. Для атомів Галогену, міцно координованих з атомом Cu(I), спостерігаються значно менші негативні заряди, що свідчить про ковалентний характер зв'язку Cu-Cl. Так, в структурі **38** заряд на атомі Cl(1), який виконує роль місткового ліганду, становить -0.52 e, а на термінальному Cl(2) – -0.67 e. Аналогічно в **41**: на атомі Cl(1), що займає апікальну позицію заряд є значно вищий (-0.58 e), ніж на атомі Cl(2) (-0.42 e), який знаходиться в екваторіальній площині лігандів одночасно двох металічних центрів. Додатний заряд катіонів ліганду зосереджений в основному на атомах Гідрогену, що утворюють міцні водневі зв'язки. Тоді як на катіоні АГУ<sup>+</sup> в комплексах **38** та **43** зосереджений заряд +1.23 e, на катіоні ТАГУ<sup>+</sup> в комплексі **41** знаходиться лише +0.60 e.

Це є результатом меншої участі триалілгуанідинію у формуванні водневих зв'язків. Варто відзначити, що делокалізація заряду катіонів гуанідинію є причиною їх слабополяризуючого впливу. Це в значній мірі дозволяє для координаційних сполук за їх участю переносити дані по будові, отримані методом рентгеноструктурного аналізу кристалів, на розчин [100]. Істотна роль водневих зв'язків в делокалізації позитивного заряду інколи навіть впливає на геометрію катіонів ліганду. Це зокрема простежується в структурах  $\pi$ -комплексів з солями N-алілальдімінію ( $H^+$ АДБА).

Заряд катіону  $H^+$ АДБА в структурах **45** і **46** стабілізований спряженням з  $(CH_3)_2N$ -групою, яка частково донує свою електронну пару. Про це свідчать геометричні характеристики катіону  $H^+$ АДБА, вказуючи на його частково хіноїдну форму. Спостерігається перерозподіл довжин зв'язків в бензеновому ядрі (див. табл. 3.13), а також скорочення зв'язків C(4)-C(5) до 1.42(2) в **45** і 1.41(3) Å в **46** та видовження зв'язків N(1)=C(4) до 1.26(1) в **45** і 1.29(2) Å в **46** (схема молекули показана на рис. 4.9). Така поведінка узгоджується з +M-ефектом  $(CH_3)_2N$ -групи, які частково приймає на себе позитивний заряд і цим стабілізує катіон альдімінію. Відповідні резонансні форми:



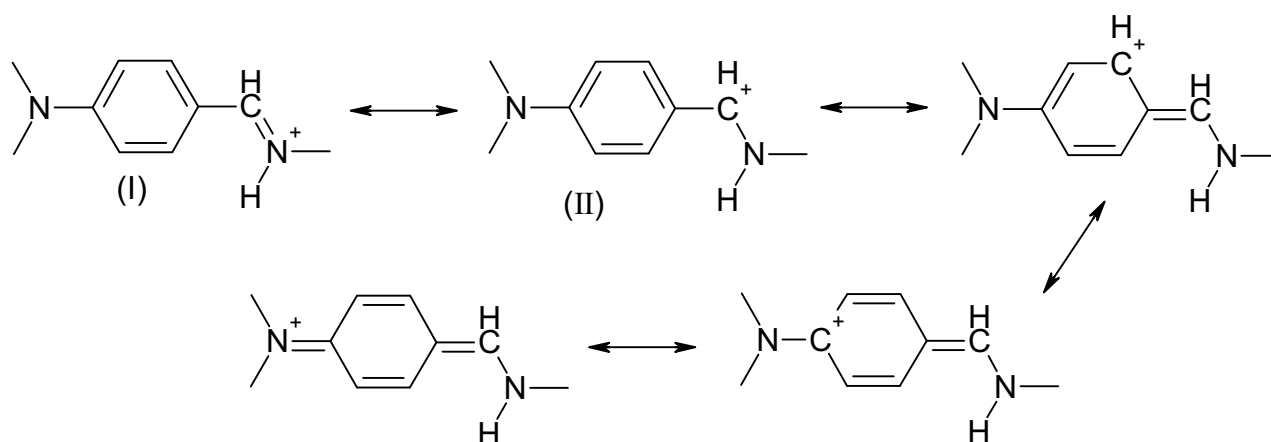
Подібна хіноїдизація при стабілізуючій дії диметиламіно-групи, але ще в більшій мірі, проявляється і в структурі гідрохлориду N,N-диметил-*n*-нітросоаніліну [101]. Однак у випадку сполуки **47** для катіону  $H^+$ АДБА характерна чисто ароматична форма: не спостерігається перерозподіл у довжин зв'язків в бензеновому ядрі (див. табл. 3.14) на користь хіноїдної структури, зв'язок C(4)-C(5) не скорочений (1.51(2) Å), а довжина зв'язку N(1)=C(4) (1.22(1) Å) є однією з найменших серед досліджених нами сполук.

Щоб встановити електронні причини виявлених відмінностей та з'ясувати шляхи делокалізації заряду катіону  $H^+$ АДБА, був проведений розрахунок зарядів на атомах в структурах  $\pi$ -комплексів **45** і **47**. Його результати представлені на рис. 4.9. Розрахунки для бромовмісного комплексу **46** не проведені через відсутність в програмі HYPERCHEM функцій атомних орбіталей для важких *p*-елементів.

Найбільш суттєвою різницею між **45** і **47** є менша поляризація зв'язку N(1)=C(4) в **47**, що вказує на менше перенесення позитивного заряду на сусідній атом Карбону.



Перехід в структурі **45** катіону  $\text{H}^+$  АДБА з форми (I) в (II) (показано на схемі нижче) є першою ланкою стабілізації позитивного заряду за допомогою мезомерного ефекту  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -групи:



Більша участь форми (I) в структурі **47** узгоджується з відсутністю видовження зв'язку  $\text{N}=\text{C}$  і є частково зумовленою зміцненням водневого зв'язку  $\text{N}(1)\text{-H}(\text{N})\dots\text{Cl}(1)$  ( $2.68(5)$  Å в **45**,  $2.47(8)$  Å в **47**). В **47** позитивний заряд стабілізується без спряження з ароматичним циклом, і є делокалізований по найлижчому оточенні імінієвої групи за механізмом індуктивного переносу. Акцепторами заряду зокрема є імінієвий атом Гідрогену та атом  $\text{H}(4.1)$ , який утворює міцний контакт  $\text{C}(4)\text{-H}(4.1)\dots\text{Cl}(3)$ , відсутній в **45**.

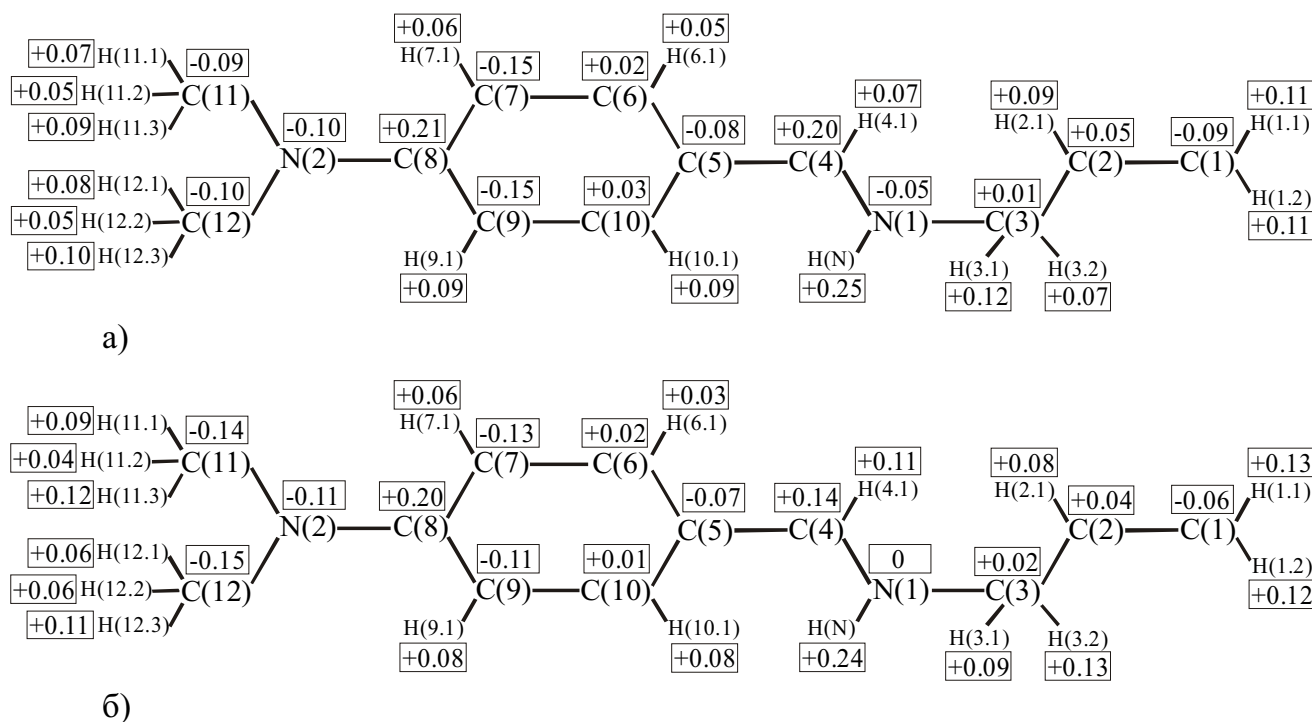


Рис. 4.9. Розподіл зарядів на атомах катіонів  $\text{H}^+$  АДБА у структурах **45** (а) та **47** (б).

Таким чином, в структурі **47** позитивний заряд катіону  $\text{H}^+$ АДБА стабілізується водневими зв'язками, тоді як в **45** – за допомогою +M-ефекту  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -групи [102].

На атомі  $\text{Cu}$  в **45** зосереджено  $-0.04$  е. При цьому, поляризація водневими зв'язками приводить до накопичення на атомах Хлору значного негативного заряду:  $-0.65$  е та  $-0.54$  е відповідно для  $\text{Cl}(1)$  та  $\text{Cl}(2)$ . Атоми Гідрогену, які утворюють водневі зв'язки  $\text{C}-\text{H}\dots\text{Cl}$ , теж мають більший додатній заряд.

Заряди на атомах Металу в **47** є різні: для  $\text{Cu}(1)$ , що бере участь у  $\pi$ -взаємодії, він складає  $-0.01$  е, а для  $\text{Cu}(2)$  і  $\text{Cu}(3)$ , які знаходяться в оточенні атомів Хлору, зосереджено по  $+0.08$  е (це узгоджується з розрахованим зарядом на атомах  $\text{Cu}(I)$  в структурі  $\text{CuCl}$  (стр. тип сфалериту) [77]. Така відмінність зумовлена істотною  $\sigma$ -компонентою  $(\text{Cu}(I)\leftarrow\text{L})_\sigma$   $\pi$ -зв'язку  $\text{Cu}(1)-(\text{C}=\text{C})$ . Як і в **45**, на атомах Хлору у відповідності з їх участю у водневих зв'язках (табл. В.1) та в оточенні атомів Металу, зосереджений негативний заряд:  $q_{\text{Cl}(1)} = -0.39$ ,  $q_{\text{Cl}(2)} = -0.29$ ,  $q_{\text{Cl}(3)} = -0.37$  и  $q_{\text{Cl}(4)} = -0.36$  е.

#### 4.4. Структуроформуєча роль лігандів в $\pi$ -комплексах купруму(I) 30-51

Для цвіттер-іонних комплексів **38-47** розмежування ролі лігандів від впливу водневих зв'язків є умовним, оскільки особливості формування цих структур породжені водневими зв'язками за участю катіонів ліганду. Структуроформуєчі чинники в цих структурах були детально розглянуті в попередньому підрозділі.

Для азометинових лігандів в молекулярних комплексах основною характеристикою є донорність атомів Нітрогену, яка визначає можливість сумісної  $\pi, n$ -координації атома купруму. Ряд основності N-вмісних лігандів наведений в підрозділі 4.2. Окрема координація за  $\pi$ - та  $n$ -типами є необхідністю лише при використанні лігандів альдімінової та нітрильної природи в комбінації з галогенідними солями купруму(I). Для менш донорних лігандів можлива  $\pi, n$ -координація, яка часто реалізується шляхом утворення хелатного циклу органічною молекулою та атомом Металу. Утворені різними лігандами цикли з однаковою кількістю ланок (5-6) часто мають близьку конформацію та, в деяких випадках, подібні неорганічні фрагменти.

Так, в комплексах з оксимом алілацетону два атоми Купруму(I) і два атоми Галогену утворюють плоский паралелограм: відстань  $\text{Cu}-\text{Cu}$  в **34** та **35** рівна відповідно  $3.319(5)$  та  $3.395(3)$  Å. Внаслідок появи шестичленного хелатного циклу молекула ОАА

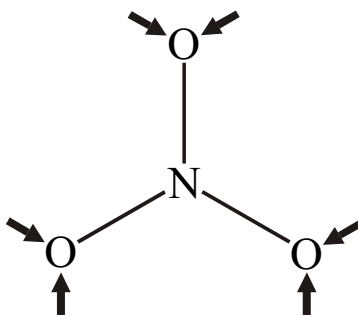
набуває конформації, близької до  $\pi, n$ -хелатуючої молекули алілтїокарбамїду (АТК) в  $\pi$ -комплексї **27**. Так, в комплексах **34** і **35** торзїйні кути C(2)C(3)C(4)C(5) рївні 65.4 и 63.6° вїдповїдно, аналогїчні кути в **27** рївні 66.9 та -63.4° для двох незалежних молекул АТК. Аналїз торзїйних кутїв (деякї з них наведенї в табл. 4.2) показує, що геометрїя шестичленного  $\pi, n$ -хелатного циклу в комплексах з ОАА, АЗАА, АТК та АТСК (структури **27**, **34-37** та **48-50**) є дуже близькою. Вївнятком є лише комплекс **51**, в якому  $\pi$ -координована частинка АТСК, знаходячись у протонованїй формї, має їншу конформацію. Хоч в структурах галогенїдних  $\pi$ -комплексїв купруму з алїламіним [CuX(AA)] (X = Cl, Br) теж є сумїсна  $\pi, n$ -координація та аналогїчний до **34** і **35** неорганїчний фрагмент, зменшення розмїру молекули лїганду змїнює його функцію з хелатної на мїсткову [92].

Найважливїшою особливїстю азометїнових лїгандїв є зв'язок -N=C< з атомом Нїтрогену, який: має регульовнї донорнї властивостї; є доступним для координації атомом Металу; знаходиться в складї жорсткого фрагменту і має напрямлену вільну електронну пару. Використання цього фрагменту дає можливїсть розробляти лїганди з заданими координаційними властивостями. Як вже було вїдмїчено в пунктї 4.1.1, використанї нами лїганди мають їстотну структуроформуєчу роль, на що вказують екстремально великї значення тангенціальних коефїцієнтїв в залежностях  $\Delta - d(\text{Cu-L}_{\text{ап}})$ . Мїцне зв'язування з атомом Металу донорних лїгандїв або участь катїонних  $\pi$ -лїгандїв в системї мїцних водневих контактїв забезпечують жорсткїсть координаційних полїедрїв ц.а. В порївняннї з ранїше дослїдженими  $\pi$ -комплексами купруму(I), атоми Металу мають меншїй вплив на своє оточення і в бїльшїй мїрї адаптуються до нього.

В пїдроздїлї 4.3 ми з'ясували роль галогенїдних атомїв у формуваннї структур цвїттер-їонних  $\pi$ -комплексїв. Виявилось, що для нїтрат-анїону, який координується до атома Cu(I) в екваторїальнїй площинї, їснує не вїдмїчена ранїше структурна особливїсть, а отже, і певнїй структуроформуєчий вплив. Нїтрат-анїони в структурї **43** є чїтко розмїщенї в площинї з атомами Купруму: торзїйні кути CuO(1)N(4)O(2) та CuO(4)N(5)O(5) рївні  $\nu = 177.8(3)$  та  $-3.3(5)^\circ$ . Бїльш того, нїтрат-анїони є орієнтованї вїдносно центрального атома: кути Cu-O(1)-N(4) та Cu-O(4)-N(5) рївні  $\omega = 117.6(2)$  і  $109.8(2)^\circ$ . Аналогїчна закономірнїсть має мїсце і в комплексах [Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]{(CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>-)<sub>2</sub>NCN} [103] ( $\nu = -13.1$ ,  $\omega = 112.3(2)^\circ$ ), модифїкації А сполуки

[Cu(NO<sub>3</sub>){(CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>-)<sub>2</sub>NH}] [104] ( $\nu = 3.9$ ,  $\omega = 122.5(4)^\circ$ ) (нітрат-аніон в модифікації В є частково розпорядкований [105]), [Cu(NO<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>-CN)] [106] ( $\nu = -2.0$ ,  $\omega = 109.9(2)^\circ$ ), [Cu<sup>I</sup>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>{(CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>-)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>}] [107] ( $\nu = -1.5$ ,  $\omega = 108.8(2)^\circ$ ), і навіть в структурах  $\pi$ -комплексів нітрату срібла(I), наприклад, в [Ag<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>{(CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>-)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>}] [108] ( $\nu = -6.3$  та  $-13.0$ ,  $\omega = 103.4(3)$  та  $112.1(3)^\circ$  для двох міцних зв'язків Ag-O). Такі стереохімічні особливості координованої нітрато-групи є тісно пов'язані з її плоскою конфігурацією. Анізотропія форми аніону NO<sub>3</sub><sup>-</sup> сприяє напрямленості електронних пар атомів Оксигену. Наш аналіз структурно вивчених  $\pi$ -комплексів не виявив переважаючої орієнтації псевдосферичних аніонів BF<sub>4</sub><sup>-</sup> та ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> щодо Cu(I) або Ag(I).

У структурі **43** розрахований ефективний заряд на атомі Купруму рівний -0.12 е та дуже близький до значень в  $\pi$ -комплексах купрум(I) карбоксилатів  $-(0.12 \div 0.13)$  е [85]. Присутність *n*-донорних груп у  $\pi$ -комплексах CuNO<sub>3</sub> збільшує заряд на атомі Cu до  $-(0.30 \div 0.31)$  е у випадку аміногрупи та до  $-(0.16 \div 0.19)$  е в присутності групи CN [103-106]. Тому за відсутності електронодонорних груп в комплексі **43** значення негативного заряду на атомах Cu(I) є невеликим в порівнянні з іншими відомими  $\pi$ -комплексами іонних солей купруму(I). Ефективна взаємодія Cu-O супроводжується зменшенням зарядів на відповідних атомах Оксигену до  $-(0.37 \div 0.40)$  е, тоді як для некоординованих атомів  $q_O = -(0.42 \div 0.50)$  е. Аналогічно до **38** і **41** цей спад свідчить про утворення донорно-акцепторного зв'язку з аніоном, зміцнення якого супроводжується його просторовою орієнтацією. Таким чином, ця структурна особливість нітрат-аніону, що діє як екваторіальний ліганд щодо купруму(I), зумовлена напрямленістю електронних пар при атомах Оксигену. Напрямки можливої координації в площині нітрато-групи зображені на схемі:



Іншим структуроформуєчим чинником, який можна використати при цілеспрямованому синтезі сполук купруму(I), є симетрія молекули (іону)  $\pi$ -ліганду. Велику роль

вона відіграє в структурах сполук  $[\text{Cu}^{\text{I}}_3\text{X}_4(\text{ТАГУ})]$ ,  $\text{X} = \text{Cl}$  (**41**) та  $\text{Br}$  (**42**). Для більшості цвіттер-іонних купрогалогенідних  $\pi$ -комплексів всі атоми Металу та олефінові групи приймають участь у  $\pi$ -взаємодії  $\text{Cu}-(\text{C}=\text{C})$ . При цьому стехіометрія сполук ( $\text{Cu} : \text{L}$ ) зумовлена кількістю алільних груп в частинці ліганду. Отже, у випадку триалілгуанідинієвого катіону  $\text{ТАГУ}^+$  реалізується співвідношення Метал : ліганд, рівне 3:1. Симетрія 3 частинки ліганду і можливість реалізації тієї ж симетрії для неорганічного аніону  $\text{Cu}_3\text{X}_4^-$  сприяє утворенню тригональної структури всього комплексу, що і спостерігалось в **41** і **42**. При цьому як катіон  $\text{ТАГУ}^+$ , так і аніон  $\text{Cu}_3\text{X}_4^-$ , займають частинні позиції на осі симетрії третього порядку. Аналогічно, в структурі  $\pi$ -комплексу купрум(I) хлориду з диалілбензімідазолієм складу  $[\text{Cu}^{\text{I}}_2\text{Cl}_3\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CHN}_2(\text{C}_3\text{H}_5)_2\}]$  точкова симетрія осі 2 катіону ліганду сприяє його розміщенню в частинній позиції [109]. Неорганічний фрагмент  $\text{Cu}_2\text{Cl}_3^-$  теж набуває симетрії 2, а симетрійні обмеження навіть диктують йому нехарактерну форму з появою незв'язуючого контакту  $\text{Cu}-\text{Cu}$  2.889(6) Å [110]. Варте уваги те, що часткове заміщення атомів Хлору на Бром в комплексі з гетероциклічним лігандом призводить до втрати відповідності точкової симетрії до кристалографічної. Так, будова сполуки  $[\text{Cu}^{\text{I}}_2\text{Cl}_{0.67}\text{Br}_{2.33}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CHN}_2(\text{C}_3\text{H}_5)_2\}]$  є цілком відмінною від свого хлоридного аналога [109]. Звичайно, триалілгуанідинієвий катіон не має більшої структуроформуючої ролі, ніж громіздка гетероциклічна сполука, тому відсутність структурної перебудови при заміні атомів  $\text{Cl}$  (**41**) на  $\text{Br}$  (**42**) забезпечується стабільністю форми аніону  $\text{Cu}_3\text{X}_4^-$ .

Найбільш яскраво структуроформуюча роль ліганду проявляється в комплексах за участю АТСК [111, 112]. Відомо, що здатність лігандів координуватися з атомами Купруму(I) зростає в ряді:  $\text{NO}_3^- < \text{C}=\text{C} \leq \text{N}(\text{H}) \leq \text{N}(\equiv\text{C}) < \text{Cl}^- \approx \text{S}(\text{C}=\text{C})$  [36], а олефінова група, за виключенням лише одного випадку [37], не здатна зайняти місце в координаційному оточенні атома  $\text{Cu}(\text{I})$  в присутності тіокарбонільної групи. Тому, для сприяння реалізації взаємодії  $\text{Cu}-(\text{C}=\text{C})$  нами були використані наступні фактори:

- присутність в молекулі ліганду N,S-хелатуючої групи, яка при взаємодії з  $\text{Cu}(\text{I})$  утворює кут N-Cu-S, близький до  $90^\circ$ . Це сприяє ефективності Метал-олефінового зв'язування (див. пункт 4.1.2);
- присутність зв'язку  $\text{C}=\text{C}$  в складі гнучкої стерично незатрудненої алільної групи;
- використання іонних солей купруму, в яких аніон не конкурує за місце в координаційній сфері ц.а., а сам атом Металу знаходиться в активній катіонній формі.

В  $\pi$ -комплексах купруму(I) кут  $L_{\text{екв.}}-\text{Cu}-L_{\text{екв.}}$  здебільшого змінюється в межах від 100 до 120°. Ортогональність фрагменту N-Cu-N була досягнута лише з використанням жорстких хелатних лігандів, таких як 2,2'-біпіридин, 2,2'-біпіридиламін та 1,10-фенантролін (див. [84] і цитовані там посилання), яка приводить до ефективної  $\pi$ -взаємодії. S,N-хелатуюча молекула АТСК виявилась чудово пристосованою для таких потреб, кут S-Cu-N в **48-51** знаходиться в межах 85.52(9)-89.5(2)°. Така специфіка хелатування привела навіть до дещо неочікуваної конкурентної здатності групи C=C щодо Cu(I) в пірамідально деформованих координаційних  $\pi$ -вузлах [113], що в першу чергу проявляється в збільшених значеннях кута C-Cu-C. Крім цього, в **50** всі олефінові групи зв'язані з атомами Металу, в той час як атоми S(2) та S(4), які координуються лише одним металічним центром, ще не вичерпали своїх координаційних можливостей. В **51** зв'язок C=C проявляє навіть більшу активність, ніж одна з тіоамідних груп: в оточенні  $\pi$ -координованого атома Купруму атом S(1) займає лише апікальне положення. Вплив геометрії фрагменту S-Cu-N на ефективність  $\pi$ -взаємодії легко виявити при порівнянні структури комплексу з алілтіокарбамідом **27** та комплексів з АТСК. В **27** кут S-Cu-N складає 112.3(2) та 109.7(2)° для двох незалежних атомів Металу. Навіть при значній пірамідальній деформації координаційного оточення ( $\Delta = 0.291$  та  $0.272$  Å)  $\pi$ -взаємодія є малоефективна, кут C-Cu-C рівний 37.2(4)° в обох випадках. Для комплексів з ортогональним фрагментом S-Cu-N ефективність  $\pi$ -взаємодії є вищою навіть при значно більших значеннях виходу ц.а. з площини екваторіальних лігандів (див. табл. 4.1).

Привертає увагу структурна особливість взаємодії атома Купруму з тіокарбонільною групою молекули АТСК. Атом Металу, що є складовою 5-членного S,N-хелатного циклу, знаходиться точно в площині тіоамідної групи. Зв'язок Cu-S з його участю є відносно міцним (2.251(2)-2.382(1) Å). Для атома Металу, що є складовою 6-членного  $\pi, n$ -хелатного циклу, зв'язок Cu-S є довший (2.338(1)-2.548(2) Å), а кут між ним і площиною тіоамідної групи близький до 120°. Таким чином, для атомів Сульфуру, які виконують роль місткових лігандів, двогранний кут між площинами Cu-S-C (за участю різних атомів Металу) рівний 120° [73] (рис. 4.10). Існують і інші жорсткі орієнтаційні обмеження в **48-51** для координованої тіоамідної групи: кут Cu-S-Cu (не двогранний!) близький до 120°, кут Cu-S-C – до 95°, кут S-Cu-S – до 109°.

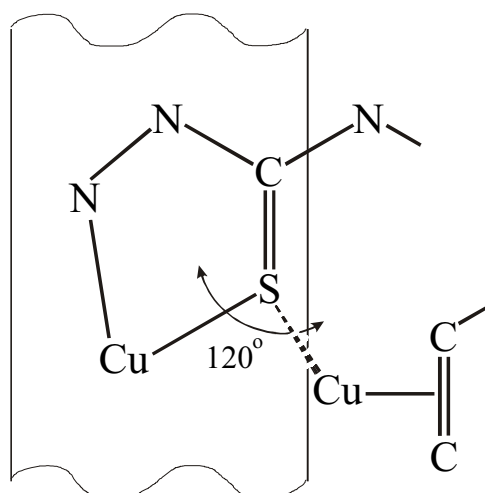


Рис. 4.10. Розміщення координованих атомів Cu відносно тіосемікарбазидної групи.

Така просторова орієнація завдячує напрямленості електронних пар атома Сульфуру, якому частково властива як  $sp^2$ -, так і  $sp^3$ -гібридизація атомних орбіталей. Перша забезпечує положення електронних пар атома Сульфуру в площині тіоамідної групи і є властивою в більшій мірі вихідному лігандові. Друга стає домінуючою в координованій молекулі внаслідок передачі електронної густини з сусідніх атомів Нітрогену на атом Сульфуру. Три електронні пари і зв'язок C-S формують навколо атома S деформоване тетраедричне оточення. Це допускає можливість координації атому Сульфуру навіть трьома атомами Металу. За таких умов, формально подвійні зв'язки C=S видовжуються до 1.693(8)-1.733(7) Å, а одинарні зв'язки C-N тіоамідної групи скорочуються до 1.316(10)-1.355(9) Å.

Стереоспецифічна поведінка тіоамідної групи в складі тіосемікарбазидного ліганду є надзвичайно корисною при отриманні комплексів з заданою координацією атома Купруму. 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.

В той час як S,N-хелатна функція тіосемікарбазидної та тіосемікарбазонної груп є типовою, їх S,S,N-місткова координація зустрічається набагато рідше. Так, лише декілька таких комплексів з перехідними елементами вивчено структурно (наприклад, [114, 115]), в основному через труднощі отримання монокристалів. Лише в одному випадку [116] були знайдені полімерні ланцюги  $(-M-S)_n$ , утворені за участю тіосемікарбазидної групи.

Слід зауважити, що серед величезної кількості комплексів з похідними тіосемікарбазиду досі не було відомо жодної сполуки, в структурі якої мала б місце  $\pi$ -взаємодія атома перехідного елемента з олефіною або ацетиленовою групою.