

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Дослідження π -комплексоутворення солей купруму(I) з азометиновими лігандами та тіоамідними похідними здійснювалось в три етапи:

1. отримання лігандів;
2. синтез кристалічних комплексів Cu(I);
3. рентгеноструктурний аналіз отриманих сполук.

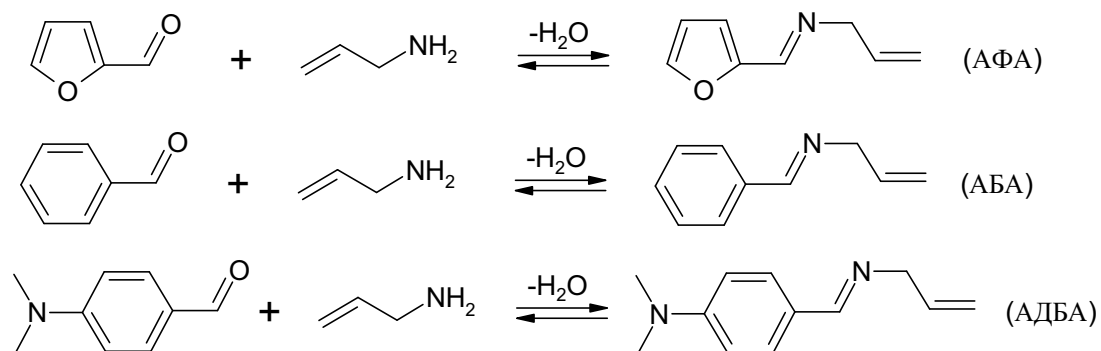
Кожен з цих етапів характеризується певною специфікою, яку розглянемо нижче.

2.1. Синтез органічних лігандів

Внаслідок того, що більшість органічних сполук, які використовувались в якості лігандів, були нам недоступні, а також враховуючи те, що свіжодобуті ліганди активніше взаємодіють с солями купруму, необхідно було отримати їх самостійно. В ролі азометинових лігандів з донорним атомом Нітрогену були вибрані альдіміни, оксими та азини; в ролі протонованих азометинових похідних – солі гуанідинію, тіуронію та імінію, в якості тіоамідного ліганду – 4-алілтіосемікарбазид. В усіх випадках в склад органічної сполуки був введений гнучкий, без стеричних перешкод олефіновий замісник, потенційно здатний до π -взаємодії з атомом Металу. На нашу думку, алільна група для цього є найкращим вибором.

2.1.1. Синтез N-алільних похідних альдімінів

Ліганди отримували згідно наведеної нижче схеми [45, стор. 470]:



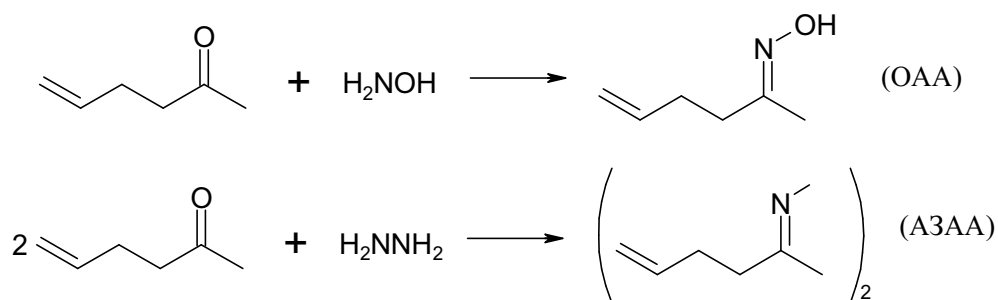
Порцію аліламіну охолоджували снігом, після чого при перемішуванні додали еквімолярну кількість ароматичного альдегіду. Суміш залишали охолоджуватись на 2 години, потім додавали подрібнений калій гідроксид. Нижній водний шар відділяли, а

органічний шар висушували крупними кусочками КОН. Отриманий продукт переганяли при тиску 25 мбар. Для уникнення полімеризації перегонку проводили якомога швидше. Отримували безбарвну рідину з легким запахом з виходом близько 80%.

При синтезі N-аліл-4-(N',N'-диметиламіно)-бензальдіміну (АДБА) був використаний 60%-вий надлишок аліламіну, після витримування в снігу реакційну суміш нагрівали до 80°C та тримали при цій температурі протягом 5 хвилин. Після відділення води за допомогою калій гідроксиду органічний шар переганяли при 4 мбар з використанням ловушки з рідким азотом. Аналогічні успішні синтези були проведені виходячи з *m*-нітробензальдегіду та геліотропіну (піпероналю), але в подальшій роботі нам не вдалось отримати комплексів купруму(I) з їх похідними.

2.1.2. Синтез оксиму та азину алілацетону

Ліганди отримували за модифікованими методиками [45, стор. 479 та 474] згідно наведеної нижче схеми:

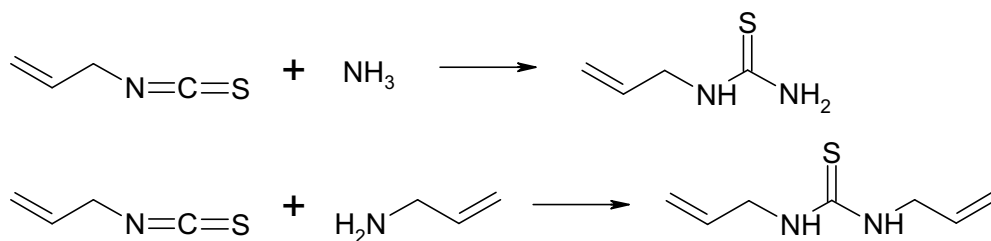


До суміші 0.1 моля гідразинсульфату та 0.2 молів алілацетону невеликими порціями при струшуванні додавали 0.21 моля натрій гідроксиду в вигляді 20%-ного розчину. Отриманий кетазин екстрагували ефіром, розчин сушили та переганяли при 25 мбар.

До суміші 0.5 моля гідроксиламін гідрохлориду, 60 мл води та 0.4 моль алілацетону при перемішуванні додавали по краплях розчин 0.25 моля натрій карбонату в 50 мл води, не допускаючи підйому температури вище 45°C. Після того як весь карбонат був доданий, суміш перемішували при кімнатній температурі ще 1 годину. Маслянистий шар відділяли, промивали водою і переганяли при 25 мбар. Можна використовувати також неперегнаний продукт.

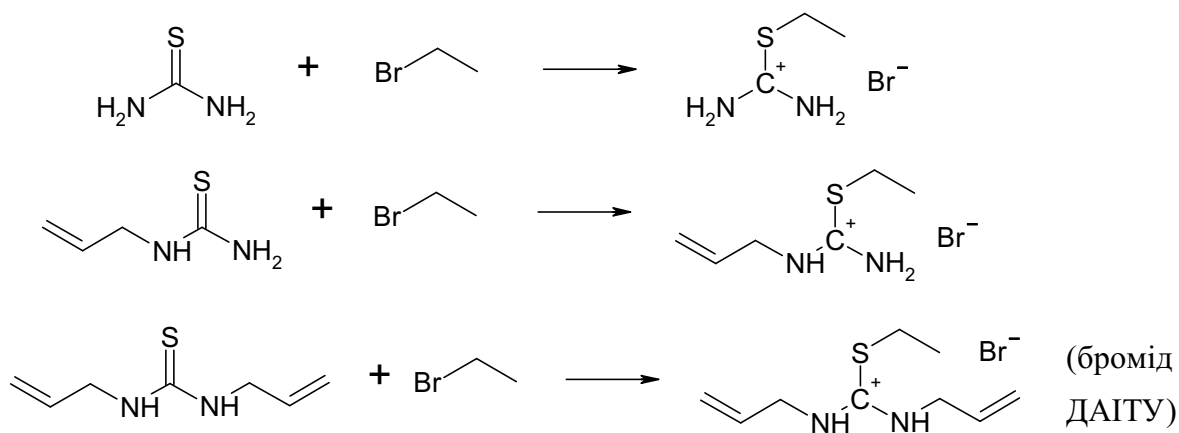
2.1.3. Синтез алільних похідних солей ізотіуронію та гуанідинію

Проводився синтез у декілька стадій. Спочатку, N-алілтіокарбамід та N,N'-диалілтіокарбамід були отримані виходячи з алілізотіоціанату [45, стор. 377] згідно схеми:



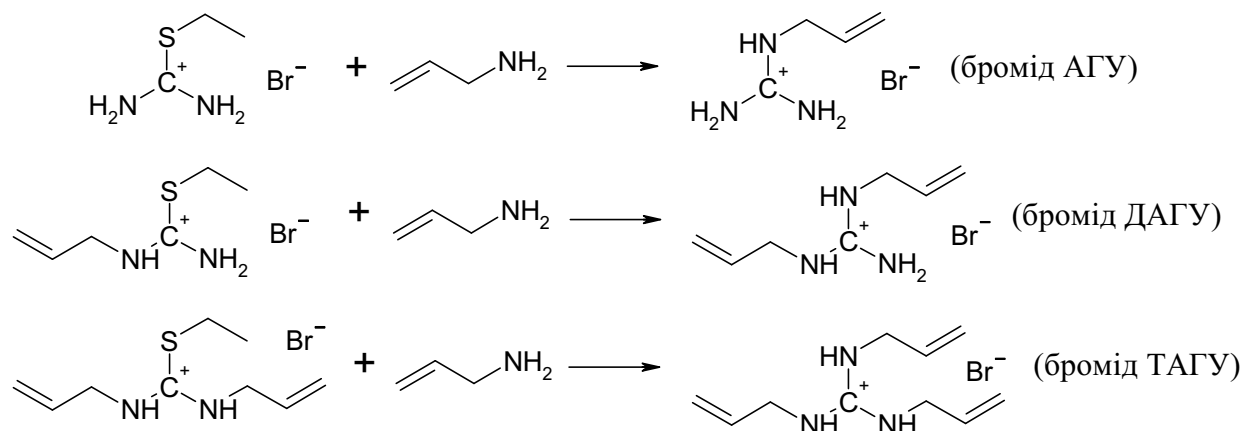
Змішували еквімолярні кількості алілізотіоціанату та 25% водного розчину аміаку чи аліламіну відповідно. Починалась енергійна реакція, суміш охолоджували водою. У випадку аліламіну суміш у відсутності розчинника закипала. Через 15 хв. починали нагрівання до 130°C, яке проводили протягом 3 год. Після охолодження реакційної маси тверду фазу відділяли, промивали гексаном, продукт перекристалізовували з води. Вихід майже кількісний.

Наступним етапом був синтез бромідів S-етилізотіуронію, N-аліл-S-етилізотіуронію та N,N'-диаліл-S-етилізотіуронію [45, стор. 580]:



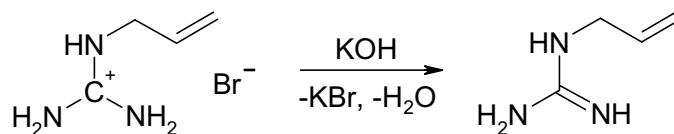
Змішували еквімолярні кількості етанольних розчинів відповідно тіокарбаміду, N-алілтіокарбаміду і N,N'-диалілтіокарбаміду з етилбромідом та нагрівали суміш до кипіння. Витримували слабокиплячу суміш зі зворотнім холодильником протягом кількох годин. Об'єм використаного етанолу (як розчинника) був рівним об'єму взятого для реакції етилброміду. Відганяли етанол при зниженому тиску до сухого залишку. Вихід майже кількісний.

Для одержання бромідів N-алілгуанідинію, N,N'-диалілгуанідинію та N,N',N''-триалілгуанідинію була використана реакція відповідних тіуронієвих солей з аліламіном згідно модифікованої методики [46]:



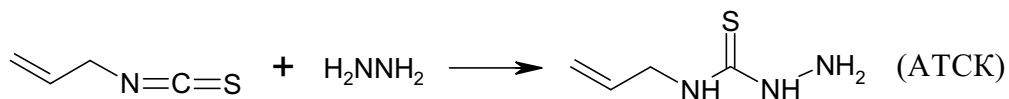
Змішували еквімолярні кількості водних розчинів відповідно бромідів S-етилізотіуронію, N-аліл-S-етилізотіуронію та N,N'-диаліл-S-етилізотіуронію з 20%-ним надлишком аліламіну та витримували суміш протягом кількох годин зі зворотнім холодильником при температурі кипіння. В процесі реакції виділявся етилмеркаптан (характерний запах). Об'єм використаної як розчинника води був чотирикратним по відношенню до об'єму взятого для реакції аліламіну. Відганяли воду та надлишок аліламіну при пониженому тиску до сухого залишку. Вихід майже кількісний.

N-алілгуанідин отримували, змішуючи водні розчини броміду N-алілгуанідинію і чотирикратного надлишку гідроксиду калію (30%-ний розчин). Суміш перемішували та залишали до розшарування. Маслянистий верхній шар N-алілгуанідину відокремлювали на ділільній лійці. Вихід майже кількісний.



2.1.4. Синтез 4-алілтіосемікарбазиду (АТСК)

Отримували АТСК за власною методикою. Розчин алілізотіоціанату (20 мл, 0.206 моля) в 20 мл етанолу повільно додавали через зворотній холодильник до ефективно охолоджуваного проточною водою гідразин-гідрату (10 мл, 0.206 моль) в 10 мл етанолу. Отриману білу густу суспензію перемішували 10 хвилин, відфільтрували під вакуумом, промили етанолом і висушили на повітрі.



Перекристалізація з ацетонітрилу дала білі голки продукту. Вихід: 17.3 г. (64%), температура плавлення 76°. Інфрачервоний спектр таблетки з KBr, отриманий на спектрофотометрі UR-20 в діапазоні частот 3800–400 см⁻¹ показав смуги поглинання: 3350 s, 3280 s, 3212 s, 3080 w, 3015 w, 2985 m, 2935 m, 1880 w, 1635 s, 1555 s, 1540 m, 1510 s, 1425 m, 1390 m, 1290 m, 1230 s, 1150 m, 1100 w, 1077 s, 990 w, 970 s, 940 s, 910 m, 780 m, 720 w, 625 s, 592 m, 415 m, де s - інтенсивна смуга, m - середньої інтенсивності, w - слаба.

2.2. Електрохімічний синтез комплексів купруму(I)

Кристали π-комплексів купруму(I) отримували спеціально розробленим методом зміннострумного електрохімічного синтезу на мідних електродах [47]. Вихідними сполуками були відповідні ліганди, сіль купруму(II) та розчинник. У розчин ліганду та солі купруму(II) поміщали спіральний зовнішній та прямий внутрішній мідні електроди. При накладанні змінного струму (50 Гц, 0.30-0.40 В) відбувалось відновлення Cu(II) та окиснення мідних електродів до Cu(I), який далі вступав в комплексоутворення з олефіном. Використання саме змінного струму запобігає поляризації електродів, що дозволяє проводити синтез комплексів купруму(I) при дуже малих напругах. Це, а також застосування режиму введення солі Cu(I) *in statu nascendi*, не призводить до небажаних перетворень органічних лігандів та дає можливість отримувати комплекси різної стехіометрії. Електричний струм виконував роль не тільки окисно-відновного чинника, але й активував самовільний при наявності комплексоутворення процес розчинення міді в розчині солі купруму(II): $\text{CuX}_2 + \text{Cu}^0 \rightarrow 2\text{CuX}$, тобто, дія електричного струму є частково каталітична [1].

Хоча практичний вихід одержаних сполук складав більше 50%, методики синтезу не оптимізувались для досягнення максимального виходу. Завданням синтетичної частини роботи було отримання якісних монокристалів для рентгеноструктурного аналізу, що вимагало нерідко численних експериментальних спроб (перекристалізація в хімії олефінових π-комплексів у зв'язку з їх низькою стійкістю не практикується), тому для досягнення мети використовувалися мікрокількості вихідних речовин. Повне

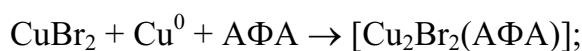
осадження комплексу не сприяє утворенню якісних монокристалів. Так як для структурних досліджень нерідко використовувалося по декілька монокристалів однієї сполуки, а отримані кристали піддавалися мікроскопічному дослідженню, де присутність домішок могла бути виявлена, проведення менш точного елементного аналізу було недоцільним.

Якщо не вказано інакше, комплекси у вигляді безбарвних якісних монокристалів на поверхні мідних електродів отримували шляхом електрохімічного відновлення при напрузі $U = 0.3\text{В}$ та силі струму $I = 0.1-0.5\text{ мА}$. Після короткого опису методики синтезу описаних нижче комплексів приводяться відповідні рівняння реакцій. Для запобігання розкладу кристалів на протязі рентгенівського експерименту їх покривали тонким шаром ціакрину.

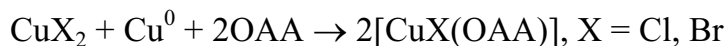
Сполуки $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{АФА})]$ та $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{АБА})]$ синтезували з етанольних розчинів (6 мл), що містили $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (~ 1.5 ммоль) та ліганд (~ 2 ммоль). Кристали у вигляді моноклінних призм виростали при охолодженні розчину до -3°C після електролізу на протязі кількох днів.



Сполуки $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{АФА})]$ та $[\text{CuBr}(\text{АБА})]$ отримували з етанольних розчинів (6 мл), що містили CuBr_2 (~ 1.5 ммоль) та ліганд (~ 2 ммоль). Кристали $[\text{CuBr}(\text{АБА})]$ у вигляді безбарвних пластинок виростають на протязі доби. В аналогічних умовах з використанням АФА електроди покриваються смолоподібною речовиною. Придатні для рентгенівського експерименту безбарвні призматичні кристали комплексу $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{АФА})]$ утворювались в смолі на протязі кількох місяців. Використовуючи навіть значний надлишок купрум(II) броміду відносно ліганду, не вдалось отримати сполуку складу $2\text{CuBr} \cdot \text{АБА}$.



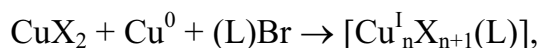
Сполуки $[\text{CuCl}(\text{ОАА})]$ та $[\text{CuBr}(\text{ОАА})]$ синтезували з етанольних розчинів (6 мл) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ чи CuBr_2 відповідно (~ 1.5 ммоль) та оксиму алілацетону (~ 2 ммоль). Стійкі на повітрі кристали сполуки $[\text{CuCl}(\text{ОАА})]$ у вигляді голок виростали на протязі двох годин. Кристали комплексу $[\text{CuBr}(\text{ОАА})]$ аналогічного габітусу утворювались при охолодженні розчину до -3°C після електролізу на протязі однієї доби.



Сполуки $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{АЗАА})]$ та $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{АЗАА})]$ отримували з суміші етанолу та бутанолу-2 (1 : 1, 6 мл), що містила $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ або CuBr_2 відповідно (~ 1.5 ммоль) та ліганд (~ 2 ммоль). В обох випадках при змішуванні розчинів вихідних компонентів відбувалося ефективно виділення газу та знебарвлення розчину, ймовірно завдяки частковому відновленню $\text{Cu}(\text{II})$ до $\text{Cu}(\text{I})$ безпосередньо лігандом. Доволі стійкі на повітрі кристали сполуки $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{АЗАА})]$ у вигляді голок виростили на протязі 1.5 годин. Кристали $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{АЗАА})]$ аналогічного габітусу утворювались на електродах на протязі двох діб.

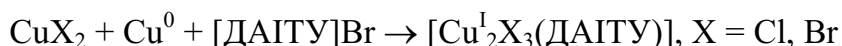


Для отримання цвіттер-іонних купрогалогенідних комплексів купруму(I) було використано по ~1.5 ммоль відповідного алільного похідного броміду гуанідинію та ~2.5 ммоль $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ чи CuBr_2 в 5 мл етанолу. Відновлення проводилось протягом 2-7 діб. У випадку бромідів моно-, ди- та триалілгуанідинію проходять реакції:

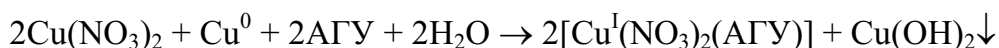


$$n = 1, 2 \text{ та } 3 \text{ для } \text{L} = \text{АГУ}^+, \text{ДАГУ}^+ \text{ та } \text{ТАГУ}^+; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$$

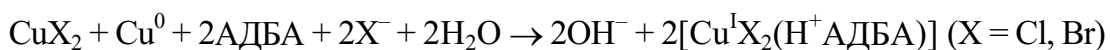
Комплекс $[\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{Cl}_{3-x}\text{Br}_x(\text{ДАІТУ})]$ отримували аналогічно, виходячи з 6 мл етанольного розчину 3 ммоль $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та 1.5 ммоль броміду ДАІТУ. Вихід цвіттер-іонних комплексів був майже кількісний.



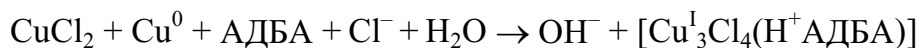
Комплекс Купрум(I) нітрату добували змішуванням 2.5 мл насиченого розчину $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в бутанолі-2 з 0.2 мл алілгуанідину (0.2 ммоль) в 3 мл бутанолу-2. З голубої суспензії після електролізу на протязі доби (0.40 В, 0.40 мА) виростили якісні безбарвні голкоподібні кристали. Вихідний алілгуанідин, як сильна основа, легко протонувався в присутності протонного розчинника.



Сполуки $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cl}_2(\text{H}^+\text{АДБА})]$ та $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}_2(\text{H}^+\text{АДБА})]$ синтезували з етанольних розчинів, що містили АДБА та $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ чи CuBr_2 відповідно. Кислоту в реакційну суміш не вводили. Кристали у формі моноклінних призм виростили на протязі доби.

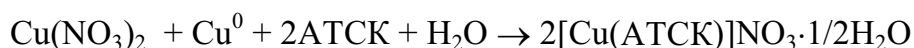


Комплекс з більшим вмістом купрум(I) хлориду складу $[\text{Cu}^{\text{I}}_3\text{Cl}_4(\text{H}^+\text{АДБА})]$ отримували у формі голкоподібних кристалів з 6 мл етанольного розчину 0.5 ммоль $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.4 ммоль АДБА та 1.0 ммоль карбаміду (для зв'язування H^+). Використання низьких концентрацій вихідних речовин було необхідним для отримання кристалів задовільних розмірів. Доволі стійкі на повітрі кристали утворювались на протязі доби і впродовж наступних 10 днів укрупнялись до розмірів, необхідних для рентгенівського експерименту.



У випадку купрум броміду придатні для структурного аналізу кристали отримати не вдалось. Варто відмітити важливу роль карбаміду при виділенні сполуки даного складу [48].

При отриманні комплексу Купрум(I) нітрату з АТСК змішували 0.5 мл. насиченого розчину $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в ацетонітрилі з 5 мл ацетонітрильного розчину АТСК (0.15 г., 1.1 ммоль). Спостерігалось енергійне виділення газу внаслідок часткового окиснення ліганду іонами $\text{Cu}(\text{II})$, решта іонів Металу утворила комплекс з залишком ліганду. Після електролізу на протязі 4-ох годин з отриманої голубої суспензії виростили кристали призматичної форми.



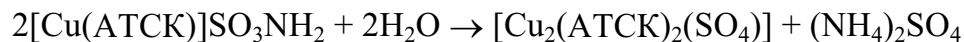
Комплекс Купрум(I) трифторацетату з АТСК синтезували виходячи з суміші розчинів: 3 мл насиченого толуенового розчину кристалогідрату $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ з добавкою 0.2 мл етанолу для покращення розчинності та 2 мл ацетонітрильного розчину АТСК (0.15 г., 1.1 ммоль). Через 2 години електролізу на склі і поверхні мідних електродів виростили безбарвні кристали у формі паралелепіпедів, які на протязі двох діб переродилися в пластинкоподібні кристали, що зрощувалися великими гранями в полісинтетичні двійники. Подальші дослідження проводилися для кристалів останнього типу.



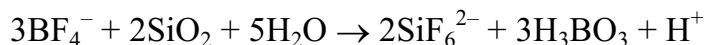
Синтез комплексу Купрум(I) сульфату з АТСК проводили гідролізом проміжного комплексу сульфамату $\text{Cu}(\text{I})$. Для цього 5 мл водно-метанольного (1 : 1) насиченого розчину кристалогідрату $\text{Cu}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ змішали з 1 мл ацетонітрильного розчину АТСК (0.3 г, 2.3 ммоль). На протязі доби в умовах електрохімічного синтезу при напрузі

0.4В з отриманої голубої суспензії комплексу Cu(II) утворилися безбарвні кристали сполуки $[\text{Cu}(\text{ATCK})]\text{NH}_2\text{SO}_3$.

При витримуванні герметично закритого реактора на протязі 3-5 місяців при кімнатній температурі на скляній поверхні та електродах вирости світло-коричневі кристали сполуки $[\text{Cu}_2(\text{ATCK})_2(\text{SO}_4)]$, згідно реакції:



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



Для цього, змішували 3 мл насиченого розчину $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в CH_3CN з 3 мл ацетонітрильного розчину 0.45 г. (3.3 ммоль) АТСК. Через 2 години у реакторі утворилися великі кристали проміжного комплексу $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$. Через три доби в реакційній суміші було додатково розчинено 0.5 г (3.6 ммоль) АТСК. Через тиждень електролізу на поверхні електродів утворилися дуже тонкі безбарвні пластинчаті кристали комплексу, за реакцією:



Катіони H^+ , що утворювалися при гідролізі аніону BF_4^- , частково зв'язувались гідразидною групою молекули АТСК. Отримати цей комплекс у вигляді кристалів було можливо завдяки поступовому утворенню аніонів SiF_6^{2-} та катіонів H^+ . Наші спроби добути цю сполуку виходячи з Купрум(II) гексафторсилікату були невдалими.

2.3. Метод монокристалу для визначення кристалічної структури сполук

Так як синтезом в умовах електрохімічної активації можна було отримати монокристали комплексів купруму(I), придатні для рентгеноструктурного аналізу, ми проводили дослідження структури на монокристалах. Використовувались методи, які можна умовно поділити на дві групи:

а) методи, пов'язані з отриманням та обробкою геометрії дифрагованих променів з метою визначення симетрії ґратки та її параметрів;

б) методи, пов'язані з отриманням та обробкою інтенсивностей дифрагованих променів з метою встановлення будови речовини, що складає кристал.

До першої групи, яка є першим етапом рентгеноструктурного аналізу [49], відносяться методи Лауе, обертання та Вейсенберга. З їх допомогою можна визначити симетрію кристалу, параметри елементарної комірки, число формульних одиниць в елементарній комірці, а також встановити дифракційну чи просторову групу кристалу. До другої групи методів рентгеноструктурного аналізу [50] відносяться: збір інформації про інтенсивності відбить, розв'язок фазової проблеми, знаходження моделі структури, її завершення та уточнення.

2.3.1. Дослідження фотометодом [49, 51]

Для експерименту потрібно відібрати якісний на зовнішній вигляд монокристал з середнім розміром ~ 0.3 мм, без дефектів, бажано з огранкою та ізометричною формою. Монокристал наклеюють за допомогою індиферентного клею або лаку на тонкий скляний капіляр. Для уникнення впливу вологи повітря досліджувані сполуки можна покрити тонким захисним шаром клею. Капіляр закріплюють на гоніометричній головці з двома взаємоперпендикулярними дугами, що дозволяють орієнтувати кристал. В результаті дифракції та інтерференції рентгенівських променів на кристалі отримується інтерференційна картина дифрагованих променів у вигляді плям на фотоплівці. Положення плям залежить лише від параметрів ґратки. Для отримання рентгенограм необхідно опромінювати нерухомий кристал білим промінням або рухомий кристал монохроматичним випромінюванням.

Методом Лауе орієнтують кристал, визначають його симетрію (клас Лауе) та перевіряють кристал на наявність залишкової деформації чи двійникування. Зйомка проводилася при нерухомому монокристалі з використанням паралельного пучка білого рентгенівського випромінювання, плоскої рентгенівської плівки та камери (РКВ-86). Дифрагованим променям з індексами hkl властива різна довжина хвиль, в зв'язку з чим визначення параметрів ґратки методом Лауе на проводять. З його допомогою орієнтують кристал у визначеному напрямку, вивчають симетрію ґратки.

Метод обертання використовують для визначення параметрів елементарної комірки. Кристал орієнтують таким чином, щоб вісь його обертання співпадала з однією з кристалографічних осей. Використовують монохроматичне випромінювання (як правило CuK_{α}), кристал, що обертається, та камеру РКВ-86. Напрям дифрагованих променів співпадає з твірною конуса, вісь якого паралельна осі обертання монокристалу.

Перетин конусів з поверхнею рентгенівської плівки, яка розміщена в циліндричній касеті, дає систему інтерференційних плям, що розміщені на кільцях. На випрямленій плівці кільця перетворюються в паралельні лінії, які називаються шаровими лініями. Знаючи відстань між симетрично розміщеними шаровими лініями можна визначити період ідентичності (T) кристалічної ґратки вздовж осі обертання. Відстань між симетричними шаровими лініями ($2l_n$) зв'язана з радіусом касети (R):

$$2l_n = 2R \operatorname{tg} \mu_n, \quad T = n\lambda / (\sin \mu_n),$$

де n – номер шарової лінії;

μ_n – кут між напрямом первинного пучка і твірною дифракційного конуса.

Переклеюючи кристал, можна визначити періоди ідентичності по інших напрямках, що дає можливість знайти об'єм елементарної комірки. Однак, маючи орієнтований кристал вздовж однієї з кристалографічних осей методом Вейсенберга можна визначити решту періодів ґратки без його переклеювання.

Метод Вейсенберга. На відміну від методу обертання в методі розгортки шарових ліній одержують інформацію і про напрям дифрагованих променів, і про орієнтацію кристалу в момент кожного відбиття. При отриманні рентгенограми по всій площі плівки реєструється один дифракційний конус променів. Виділення проводять за допомогою ширми, яка не пропускає відбить інших шарових ліній. Касета з плівкою переміщується синхронно з обертанням кристалу (2° відповідають 1 мм. зсуву), забезпечуючи розгортку шарової лінії в іншому вимірі. Використовується циліндрична касета діаметром 57.3 мм.

Індексуванням U -подібних кривих, на яких є відбиття, визначають індекси hkl , за якими легко визначити періоди ґратки. Якщо проводити зйомку розгортки нульової шарової лінії вздовж напрямку c , то можна визначити два інших параметри комірки – a і b :

$$a = \lambda h / (2 \sin \theta \sin \gamma); \quad b = \lambda k / (2 \sin \theta \sin \gamma),$$

де λ – довжина рентгенівського випромінювання;

θ – кут дифрагованого променя від площин з індексами $h00$ та $0k0$ відповідно (рівний відстані плями на плівці від центральної лінії в мм.);

γ – кут між ребрами a та b (рівний подвоєній відстані в мм. між відповідними напрямляючими лініями).

Отримані значення констант a та b відповідають оберненим значенням констант оберненої ґратки, і тому у випадку триклінної сингонії є важкими для інтерпретації в прямому просторі (через відсутність значень кутів α та β).

З проіндексованої вейсенбергограми можна отримати типи відсутніх відбиттів, але ця інформація часто не приводить до однозначності у виборі просторової групи та розмірів елементарної комірки. Тому, вимірявши відстань $2r$ між симетричними точками шарової лінії рентгенограми обертання розраховують для кожної кут дифракції 2θ по формулі $\cos 2\theta = \cos \mu_n \cos(2r/1.5)$, та проводять індексування решти шарових ліній в константах, визначених методом Вейсенберга. З одержаних індексів можна отримати всі правила погашень (які не можна виявити за допомогою лише однієї розгортки шарової лінії) та збільшити при потребі константи a та b у кілька разів. При уточненні методом найменших квадратів (МНК) по індексах відбиттів та експериментальних значеннях 2θ паралельно отримують уточнені значення констант. Ця процедура часто виявляється більш інформативною, ніж зйомка ще однієї вейсенбергограми.

Визначення складу кристалів та числа формульних одиниць в комірці. Для визначення питомої густини ($\rho_{\text{вим}}$) порівняно легких кристалів можна використовувати флотаційний метод, який полягає в зрівноваженні питомої густини кристалу і густини суміші двох індиферентних рідин. Піпеткою відбирають певну кількість більш важкої рідини і наливають в вузьку пробірку з маленьким кристалом всередині, який зразу ж спливає на поверхню рідини. По краплях додають в пробірку легшу рідину доти, поки кристал не буде знаходитися в зрівноваженому стані приблизно посередині стовпчика суміші рідин. В цьому випадку густина кристалу відповідає густині суміші рідин, яку вираховують за формулою: $\rho = (V_1\rho_1 + V_2\rho_2)/(V_1+V_2)$, де V_1, V_2, ρ_1, ρ_2 – об'єми і густини першої і другої рідин відповідно. Нами були використані хлороформ ($\rho_1 = 1.492 \text{ г/см}^3$) та бромформ ($\rho_2 = 2.89 \text{ г/см}^3$).

Знаючи об'єм елементарної комірки (V), питому густину кристалів досліджуваної речовини та очікувані значення числа формульних одиниць (Z) в елементарній комірці (згідно дифракційного класу) можна розрахувати молекулярну масу формульної одиниці кристалу, конкретизувати значення Z і навіть зробити вибір на користь нецентросиметричної просторової групи: $Z = \rho_{\text{вим}}V/Mm_n$, де M – молекулярна маса однієї формульної одиниці, а m_n – маса однієї вуглецевої одиниці атомної маси ($1.66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$). Знаючи M

можна вирахувати можливий склад сполуки та розглянути доцільність її подальшого дослідження.

2.3.2. Рентгенодифрактометричне дослідження [52, 53]

Опис стосується використовуваної нами чотирикružної геометрії дифрактометра. Реєстрацію дифрагованих від кристалу променів здійснюють за допомогою сцинтиляційного лічильника. Орієнтація кристалу в просторі проводиться автоматично, за допомогою комп'ютера. Положення кристалу задається трьома кутами – ω , χ та φ . Місце знаходження лічильника визначене кутом дифракції та задається співвідношенням $\theta = \omega$. Основний недолік дифрактометричного методу реєстрації відбиття полягає в тому, що датчик дифрактометра здатний тільки до одновимірної реєстрації, тому правильний вибір елементарної комірки на дифрактометрі часто потребує врахування результатів фотометоду. Для визначення констант ґратки використовується зйомка рентгенограми обертання на плоску касету або “сліпий пошук” дифрагованих променів на сфері Евальда, скануючи її по кутах 2θ , χ та φ . Уточнення періодів ґратки проводиться МНК по точних значеннях 2θ для групи рефлексів, з різними значеннями індексів h , k та l . Обчислювальна машина вираховує положення відповідних кутів для множини атомних площин незалежної частини сфери Евальда, обмеженої заданим максимальним кутом дифракції. Кристал та лічильник переміщуються в розраховані положення з допомогою чотирьох кругів гоніометра і починається сканування профілю рефлексу шляхом повільних зміщень по кутах 2θ та ω . З профільного аналізу та статистики імпульсів отримують інтегральні інтенсивності рефлексів та їх стандартні відхилення.

Розв'язок та уточнення структури. Розв'язок проблеми фаз можна проводити кількома методами: прямими методами, методом Патерсона, векторними методами тощо [51]. Описані структури були розв'язані прямими методами.

Враховуючи умови, які накладає природа на функцію електронної густини в кристалі $\rho(x, y, z)$ (позитивність, неперервність, наявність дискретних піків і т.д.), можна отримати велику кількість ймовірнісних співвідношень між фазами сильних відбиттів, індекси котрих є лінійними комбінаціями одне одного. Сукупність співвідношень дають самоузгодження у випадку правильного вибору знаків кількох базових нормалізованих структурних амплітуд $|E|$. В розв'язку брали участь відбиття з $|E| \geq 1.2$. Знак вважався

знайденим правильно, якщо він визначався трьома незалежними співвідношеннями та мав мінімальну межу ймовірності (правильності). Використовуючи синтез Фур'є по нормалізованих структурних факторах отримувалась Е-карта електронної густини, з якої і локалізували атоми для побудови моделі структури.

Подальше доповнення структури проводили синтезом Фур'є та різницеvim синтезом Фур'є (використовуючи значення різниць модулів знайдених та обчислених структурних амплітуд) з автоматичним пошуком координат максимумів електронної густини:

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}| \exp[-2\pi i(hx + ky + lz) + i\alpha_{hkl}],$$

де $|F_{hkl}|$ – структурна амплітуда;

α – розрахована фаза структурного фактору.

Уточнення проводилось на початкових стадіях методом Фур'є, а на подальших – методом найменших квадратів по значеннях спостережуваних $|F_{obs.}|$ та розрахованих $|F_{calc.}|$ структурних амплітуд або їх квадратів, тобто з мінімізацією структурних функціоналів:

$$wR1 = \left[\frac{\sum_i w_i (|F_{i,obs}| - |F_{i,calc}|)^2}{\sum_i w_i F_{i,obs}^2} \right]^{1/2} \rightarrow \min \quad \text{або} \quad wR1 = \left[\frac{\sum_i w_i (F_{i,obs}^2 - F_{i,calc}^2)^2}{\sum_i w_i (F_{i,obs}^2)^2} \right]^{1/2} \rightarrow \min .$$

При цьому важливо зробити правильний вибір вагової схеми. Уточнення проводилось в анізотропному та ізотропному (для атомів Гідрогену) наближенні. Використовуваний нами блок-діагональний метод уточнення прямує по результатах до повноматричного (кількість уточнюваних в блоці параметрів рівна 100).

Всі розрахунки з обробки та аналізу експериментальних даних проводили з використанням пакетів програм CSD [54] та SHELX-97 [55], а також PLATON-99 [56].

2.4. Рентгеноструктурне дослідження комплексів

Після попереднього дослідження фотометодом згідно вищеописаної методики, зйомку кристалів досліджуваних сполук проводили при кімнатній температурі на чотирьокружному автоматичному дифрактометрі ДАРЧ-1 з використанням MoK_α -випромінювання (графітовий монохроматор або цирконієвий β -фільтр, 45 кВ, 20 мА) з $\theta/2\theta$ -скануванням профілів відбить. Кристали комплексів з 4-алілтіосемікарбазидом були зняті на

дифрактометрі Enraf-Nonius CAD-4 з к-геометрією та монохроматизованим на графіті CuK_α випромінюванням, отриманим з аноду, що обертається (зйомку проводив доктор Dieter Schollmeyer, Інститут органічної хімії університету імені Гутенберга, Майнц, Німеччина). Точні значення констант були визначені МНК по значеннях 2θ точно відцентрованих сильних рефлексів в області $25.0 < 2\theta < 30.0^\circ$ ($30.0 < 2\theta < 55.0^\circ$ для CuK_α). Зйомка проводилась зі змінною швидкістю, яка залежить від попередньо оціненої інтенсивності відбиття та змінною шириною сканування відбиття, що збільшувалась з 2θ . Коливання напруги в мережі та вплив розкладу кристалів були виправлені на спад інтенсивностей трьох контрольних рефлексів, що вимірювались через кожних 97 відбиттів. Проводилась безфонова зйомка (час сканування пік/фон рівний 30:1). Рівень фону визначався шляхом опису профілю піків. При інтегруванні інтенсивностей рефлексів оцінювались також їх стандартні відхилення. З одержаного дифракційного масиву повторно визначалась дифракційна група. Для структур, знятих на дифрактометрі CAD-4, було введено поглинання за допомогою ψ -сканування декількох рефлексів.

Отримані значення інтенсивностей перераховані в структурні амплітуди з врахуванням факторів Лоренца і поляризації. Структури розв'язані прямими методами. З карт електронної густини, отриманих синтезом Фур'є, було знайдено важкі атоми (Cu, Br, Cl, S), а у випадку декількох сполук було локалізовано майже всі неводневі атоми. Уточнення МНК в ізотропному наближенні давало задовільну модель структур. Після цього було визначено решту неводневих атомів із різницевих синтезів Фур'є, уточнено структури в анізотропному наближенні та в деяких випадках включено в уточнення параметри статистичного заселення позицій (атомами Cl та Br). Після цього, знаючи матрицю орієнтації кристалу, числовими методами було введено поправку на поглинання (для кристалів, знятих на ДАРЧ-1) та усереднено значення $|F|$ для еквівалентних рефлексів, з корекцією їхніх стандартних відхилень. Атоми Гідрогену були локалізовані з різницевих синтезів Фур'є та уточнені вільно в ізотропному наближенні або в моделі "вершника" з ізотропними температурними факторами, рівними $1.2U_{\text{екв}}$ або $1.5U_{\text{екв}}$ сусіднього неводневого атома. Там, де екстинкція маскується числовою корекцією поглинання, поправку на неї не вводили. Після введення вагової схеми повноматричне уточнення МНК по $|F|$ з $F > 4\sigma(F)$ або по F^2 для всіх рефлексів проводилось до незначних зсувів уточнюваних параметрів по відношенню до їх стандартних відхилень. В процесі

уточнення враховувались поправки на аномальне поглинання для важких атомів (f' та f''). Фактори розсіювання та коефіцієнти f' і f'' взяті з інтернаціональних таблиць з кристалографії [57]. Розподіли похибок в структурних амплітудах не мали несподіваних неоднорідностей та вкладались в межі очікуваних (програма EDH). Для використаних вагових схем спостерігалась задовільна лінійність R-графіку нормального розподілу (delta-R normal probability plot). Значення goodness-of-fit (Goof) вказували на правильну оцінку стандартних відхилень для значень структурних амплітуд [58]. Після фінальних циклів уточнення на картах різницевого синтезу Фур'є спостерігались невеликі максимуми електронної густини, найбільші з них знаходяться поблизу важких атомів. Анізотропні теплові параметри не суперечать відомим для ковалентно зв'язаних сполук закономірностям, а їх введення виправдане достатнім зниженням індексів розбіжності [59].

Для структури $[\text{Cu}(\text{ATCK})]\text{CF}_3\text{COO}$ був уточнений параметр Флека [60], що виявився рівним 0.34(4). Це вказує на ймовірне рацемічне двійникування кристалу. Розрахунок зведеної комірки (reduced cell calculations) [61] та перевірка на некристалографічну симетрію (PLATON-99 [56]) не виявили вищої симетрії ґратки чи упущених елементів симетрії для кристалів сполуки $[\text{Cu}_2(\text{ATCK})_2(\text{SO}_4)]$, в яких одна асиметрична одиниця містить дві формульні одиниці. Більш того, внаслідок немерогедрального двійникування кристалів цього комплексу частина рефлексів мала значно вищі значення спостережуваних структурних амплітуд, в порівнянні з розрахованими. Тому близько 7% рефлексів з $(|F_{\text{obs}}| - |F_{\text{calc}}|) / \sigma(|F_{\text{obs}}|) > 8$ були знехтувані у фінальних циклах уточнення МНК. При цьому наповненість масиву даних зменшилась з 100% до 93.3%, а стандартні відхилення в атомних координатах зменшились в 1.5 рази. Після корекції вагової схеми та уточнення R-графік нормального розподілу набув практично лінійної форми [58].

Для структури $[\text{Cu}(\text{ATCK})]\text{NO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ було використано процедуру Squeeze (PLATON-99 [56]). З її допомогою вдалось видалити вклад електронної густини розпорядкованої молекули води в спостережувані структурні амплітуди. Після корекції експериментальних даних на місці розпорядкованого розчинника залишилась порожнина з незначною залишковою електронною густиною. Фактори розбіжності та стандартні відхилення в координатних параметрах при цьому відчутно покращились.

При розв'язку структури $[\text{CuBr}(\text{АБА})]$ виявилось, що некоординована алільна група є суттєво делокалізована в одному з напрямів, через що спостерігалось уявне ско-

рочення міжатомних відстаней. Розщеплення позицій атомів Карбону подвійного зв'язку привело до покращення геометрії. Атоми Гідрогену біля розпорядкованого зв'язку не локалізовані. Розщеплені атоми Карбону уточнювались в ізотропному наближенні.

Деякі характеристики рентгенівського експерименту та уточнення структур, а також координатні, еквівалентні та ізотропні теплові параметри, параметри заселення позицій атомів для всіх досліджених комплексів наведені в додатку Б.