

РОЗДІЛ 3

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ

В процесі виконання роботи була повністю визначена кристалічна структура 22-ох нових комплексів купруму(I). В таблиці 3.1 наведені їх основні кристалографічні характеристики. Рентгеноструктурні дані досліджених сполук, координатні та теплові параметри, а також параметри заселення позицій атомів наведені в додатку Б. Як і в огляді літератури, розглянуті сполуки розподілені на три групи: π, n -комплекси Cu(I) з азометиновими лігандами, π -комплекси Cu(I) з протонованими азометиновими лігандами та π -комплекси Cu(I) з 4-алілтіосемікарбазидом. При ілюстрації структур сполук на рисунках наведені анізотропні еліпсоїди теплових коливань атомів 50%-вої імовірності (якщо не вказано інше). Вони показують наявність або відсутність динамічних розпорядкувань, лібрації, а також дозволяють судити про якість структурних даних та правомірність уточнення атомів в анізотропному наближенні.

Таблиця 3.1

Кристалографічні характеристики досліджених автором комплексів

№ Літ.	Сполука	Пр. гр. <i>Z</i>	<i>a</i> , Å α , °	<i>b</i> , Å β , °	<i>c</i> , Å γ , °	<i>V</i> , Å ³
30 [62]	[Cu ₂ Cl ₂ (АФА)]	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> 4	15.716(3) 111.27(2)	8.764(2)	8.426(2)	1081.5(8)
31 [62]	[Cu ₂ Cl ₂ (АБА)]	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> 4	16.175(3) 110.37(3)	8.827(3)	8.757(4)	1172(1)
32 [63]	[Cu ₂ Br ₂ (АФА)]	<i>A</i> 2/ <i>a</i> 8	13.698(6)	17.679(5)	10.247(4) 114.03(3)	2266(3)
33 [63]	[CuBr(АБА)]	<i>P</i> 2 ₁ / <i>a</i> 4	19.016(5)	13.876(2) 92.90(2)	4.0272(9)	1061.3(7)
34 [64]	[CuCl(ОАА)]	<i>P</i> 2 ₁ / <i>a</i> 4	15.606(6)	7.782(4) 111.46(5)	7.480(7)	845(2)
35 [64]	[CuBr(ОАА)]	<i>P</i> 2 ₁ / <i>a</i> 4	16.014(5)	7.920(3) 111.27(3)	7.504(2)	887(1)

Продовження табл. 3.1

№ Літ.	Сполука	Пр. гр. <i>Z</i>	<i>a</i> , Å α , °	<i>b</i> , Å β , °	<i>c</i> , Å γ , °	<i>V</i> , Å ³
36 [65]	[Cu ₂ Cl ₂ (A3AA)]	<i>Pcab</i> 8	19.199(7)	11.780(5)	13.493(4)	3052(3)
37 [65]	[Cu ₂ Br ₂ (A3AA)]	<i>Pcab</i> 8	19.264(4)	12.340(8)	13.591(4)	3231(4)
38 [66]	[Cu ^I Cl _{2-x} Br _x (АГУ)] x = 0.516	<i>Pna2₁</i> 4	15.741(6)	7.428(3)	7.387(3)	864(1)
39 [66]	[Cu ^I Br ₂ (АГУ)]	<i>P</i> $\bar{1}$ 2	8.142(3) 84.39(4)	7.819(4) 86.86(3)	7.067(2) 82.07(4)	443.1(6)
40 [67]	[Cu ^I ₂ Cl _{3-x} Br _x (ДАГУ)] x = 1.364	<i>P</i> $\bar{1}$ 2	9.694(3) 100.27(2)	8.754(2) 95.39(3)	7.971(3) 100.74(2)	648.3(7)
41 [68]	[Cu ^I ₃ Cl _{4-x} Br _x (ТАГУ)] x = 1.23	<i>R3</i> 3	10.332(3)		13.990(3)	1294(1)
42 [68]	[Cu ^I ₃ Br ₄ (ТАГУ)]	<i>R3</i> 3	10.542(3)		14.326(3)	1379(1)
43 [69]	[Cu ^I (NO ₃) ₂ (АГУ)]	<i>P2₁/n</i> 4	10.085(4)	14.920(5)	6.697(4) 91.96(3)	1007.1(7)
44 [70]	[Cu ^I ₂ Cl _{3-x} Br _x (ДАІТУ)] x = 0.757	<i>P2₁/n</i> 4	10.633(5)	9.280(5)	16.024(4) 102.16(3)	1546(2)
45 [71]	[Cu ^I Cl ₂ (H ⁺ АДБА)]	<i>P2₁/a</i> 4	27.74(1)	7.253(3) 91.05(5)	6.852(6)	1379(2)
46 [71]	[Cu ^I Br ₂ (H ⁺ АДБА)]	<i>P2₁/a</i> 4	28.175(8)	7.392(2) 90.18(3)	7.000(2)	1458(1)
47 [72]	[Cu ^I ₃ Cl ₄ (H ⁺ АДБА)]	<i>P2₁/n</i> 4	35.267(8)	6.511(2)	7.587(2) 94.64(2)	1736(1)

Продовження табл. 3.1

№ Літ.	Сполука	Пр. гр. Z	$a, \text{Å}$ $\alpha, ^\circ$	$b, \text{Å}$ $\beta, ^\circ$	$c, \text{Å}$ $\gamma, ^\circ$	$V, \text{Å}^3$
48	$[\text{Cu}(\text{ATCK})]\text{NO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	$P2_1/c$ 4	7.9843(9)	6.5815(4) 97.277(5)	19.995(2)	1042.3(3)
49	$[\text{Cu}(\text{ATCK})]\text{CF}_3\text{COO}$	$P2_12_12_1$ 4	6.6251(7)	8.6595(8)	17.832(2)	1023.0(2)
50 [73]	$[\text{Cu}_2(\text{ATCK})_2(\text{SO}_4)]$	$P \bar{1}$ 4	9.526(2) 95.12(1)	12.687(2) 89.90(1)	14.734(1) 109.11(1)	1675.1(5)
51	$[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{ATCK})(\text{H}^+\text{ATCK})]\text{SiF}_6$	$P2_1/c$ 4	15.997(3)	10.168(2) 100.426(8)	11.215(2)	1794.1(6)

3.1. π, n -Комплекси $\text{Cu}(\text{I})$ з азометиновими лігандами

В цьому підрозділі розглянуті комплекси купруму(I) з альдімінами (основами Шиффа, похідними двох альдегідів – фурфуролу та бензальдегіду), а також оксимом та азином алілацетону. Крім використання донорної групи $-\text{N}=\text{C}<$ різної природи та, закономірно, різними донорними властивостями, неорганічний фрагмент теж був представлений різними купрогалогенідними одиницями – хлориду і броміду $\text{Cu}(\text{I})$.

3.1.1. Кристалічна структура $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{C}_3\text{H}_5-\text{N}=\text{CH}-\text{R})]$ ($\text{R} = 2$ -фурил, феніл) (30, 31) [62]

Комплекси побудовані як типові молекулярні сполуки. В окремих димерах $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{C}_3\text{H}_5-\text{N}=\text{CH}-\text{R})]_2$ неорганічним фрагментом виступає цикл Cu_4Cl_4 . Ізольовані димерні фрагменти в структурі **30** показані на рис. 3.1. В структурах обох сполук реалізується окрема координація атомів Купруму(I) за n - та π -типами, для атомів $\text{Cu}(1)$ та $\text{Cu}(2)$ відповідно. π -Координований атом $\text{Cu}(1)$ розміщений в площині трикутника, утвореного зв'язком $\text{C}=\text{C}$ та двома атомами Хлору. При цьому π -координований зв'язок $\text{C}=\text{C}$ видовжується до 1.366(7) та 1.351(8) Å в **30** і **31** відповідно. Другий незалежний атом $\text{Cu}(2)$ в структурі **30** має деформоване тетраедричне оточення з атома Нітрогену, двох атомів Хлору і аксіального атома Оксигену. В структурі **31** атом $\text{Cu}(2)$ має плоско-тригональне оточення лише з атома Нітрогену та двох атомів Хлору (рис. 3.2).

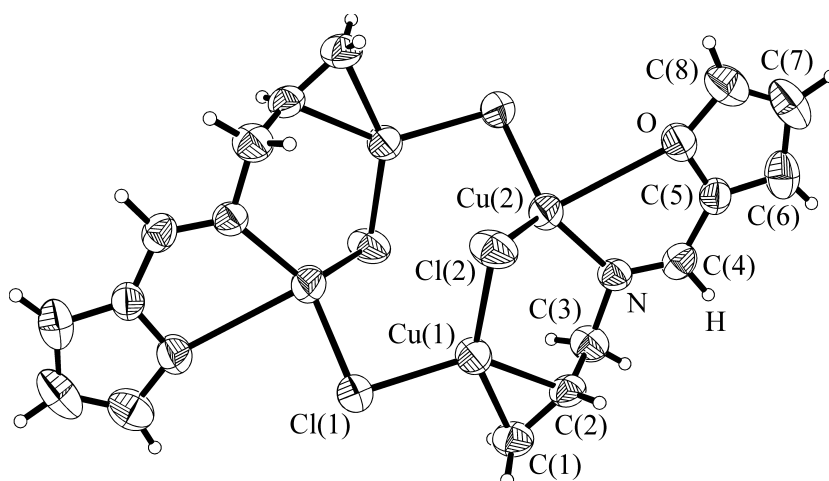


Рис. 3.1. Димерні формульні одиниці в структурі π -комплексу **30**.

В структурі **30**, як видовжена відстань Cu(2)-O 2.788(4) Å та гострий кут OCu(2)N 70.8(1)°, так і геометрія координаційного поліедра Cu(2) (табл. 3.2) вказують на те, що поява четвертої вершини координаційного многогранника атома Cu(2) є наслідком ефекту упаковки. В структурі **31** атом Оксигену в органічній молекулі відсутній, і відповідний атом Металу має плоско-тригональне оточення. Однак привертає увагу те, що атом Cu(2) знаходиться точно в площині спряження фуранового кільця та альдімінового атома N.

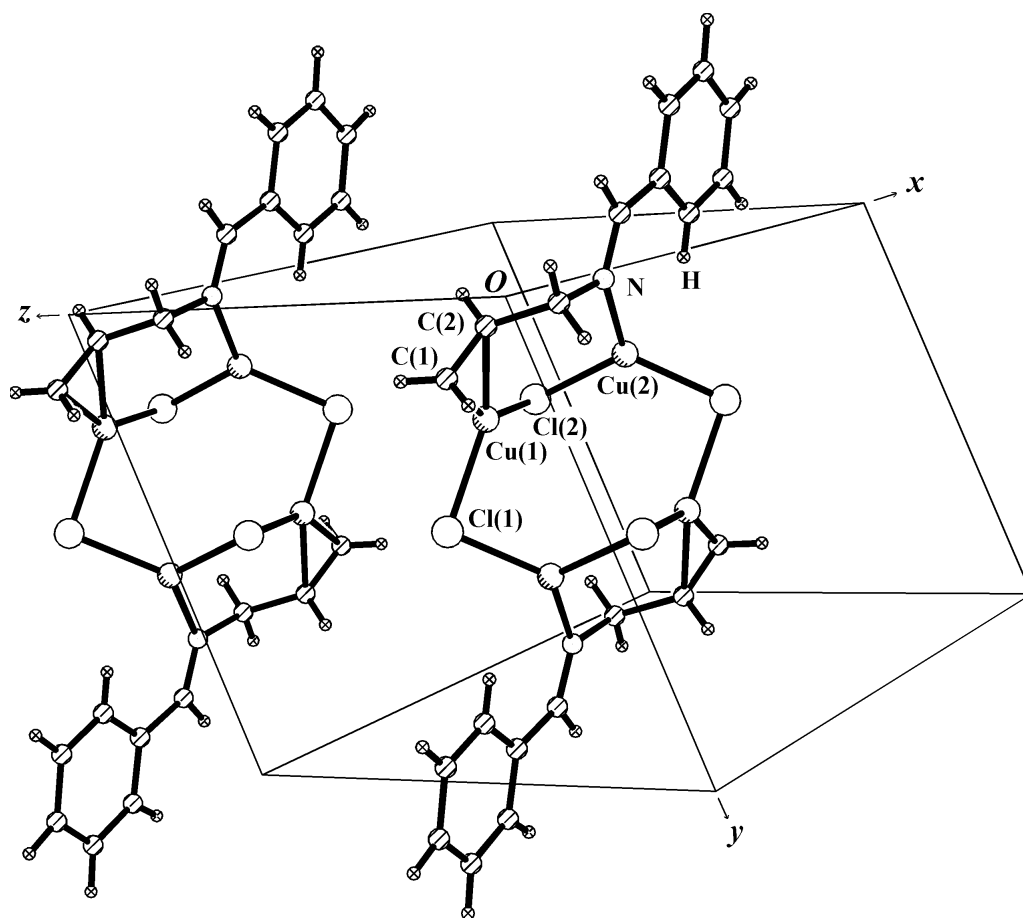


Рис. 3.2. Фрагмент структури **31**.

Таблиця 3.2

Основні довжини зв'язків (d) та валентні кути (ω) в структурах π -комплексів **30** і **31**

Зв'язок	$d, \text{\AA}$		Кут	$\omega, ^\circ$	
	30	31		30	31
Cu(1)-Cl(1)	2.269(2)	2.268(4)	Cl(1)-Cu(1)-Cl(2)	107.4(1)	106.3(2)
Cu(1)-Cl(2)	2.247(3)	2.248(4)	Cl(1)-Cu(1)- <i>m</i>	121.9(1)	123.9(2)
Cu(1)-C(1)	2.033(5)	2.031(6)	Cl(2)-Cu(1)- <i>m</i>	130.1(1)	129.5(2)
Cu(1)-C(2)	2.092(5)	2.084(6)	C(1)-Cu(1)-C(2)	38.7(2)	38.3(2)
Cu(1)- <i>m</i>	1.946(5)	1.943(6)	Cl(1)-Cu(2)-Cl(2)	109.2(1)	110.4(2)
Cu(2)-Cl(1)	2.229(3)	2.247(4)	Cl(1)-Cu(2)-O	87.5(1)	
Cu(2)-Cl(2)	2.337(3)	2.303(4)	Cl(1)-Cu(2)-N	134.7(2)	131.8(2)
Cu(2)-N	1.932(4)	1.941(5)	Cl(2)-Cu(2)-O	120.4(1)	
Cu(2)-O	2.788(4)		Cl(2)-Cu(2)-N	116.1(2)	117.6(2)
			O-Cu(2)-N	70.8(1)	
			Cu(1)-Cl(1)-Cu(2)	94.1(1)	95.4(2)
			Cu(1)-Cl(2)-Cu(2)	84.87(9)	83.6(1)
C(1)-C(2)	1.366(7)	1.351(8)	C(1)-C(2)-C(3)	122.9(5)	122.9(5)
C(2)-C(3)	1.494(7)	1.501(8)	C(2)-C(3)-N	112.2(4)	112.3(5)
C(3)-N	1.468(6)	1.476(7)	C(3)-N-C(4)	116.2(4)	116.4(5)
N-C(4)	1.284(6)	1.275(7)	N-C(4)-C(5)	124.3(5)	126.6(5)
C(4)-C(5)	1.431(7)	1.461(7)	C(4)-C(5)-C(6)	131.1(5)	118.0(5)
C(5)-C(6)	1.351(7)	1.397(8)	O-C(5)-C(4)	119.1(4)	
C(5)-O	1.366(6)		O-C(5)-C(6)	109.8(5)	
C(5)-C(10)		1.394(7)	C(4)-C(5)-C(10)		124.3(5)
			C(6)-C(5)-C(10)		117.7(5)
O-C(8)	1.360(7)		C(5)-O-C(8)	106.3(4)	
C(6)-C(7)	1.40(1)	1.368(8)	C(5)-C(6)-C(7)	106.2(5)	121.2(5)
C(7)-C(8)	1.333(9)	1.379(9)	C(6)-C(7)-C(8)	107.7(6)	119.9(6)
			C(7)-C(8)-O	110.0(6)	
C(8)-C(9)		1.383(9)	C(7)-C(8)-C(9)		119.9(6)
C(9)-C(10)		1.364(8)	C(8)-C(9)-C(10)		120.1(6)
			C(9)-C(10)-C(5)		121.2(5)

3.1.2. Кристалічна структура $[Cu_2Br_2(C_3H_5-N=CH-2\text{-фурил})]$ (**32**) [63]

В структурі **32** теж реалізується окрема π - та n -координація з участю двох атомів Купруму(I): π -координований атом Cu(1) розміщений в площині трикутника, утвореного зв'язком C=C і двома атомами Броду, атом Cu(2) – σ -координований з атомом Нітрогену і двома атомами Броду. Внаслідок плоско-тригональної координації вихід атомів Металу з площини лігандів складає 0.026 та 0.012 Å відповідно, а зв'язок C=C утворює з площиною лігандів лише незначний кут 1.2° , при цьому координований подвійний зв'язок видовжується до 1.35(1) Å.

Комплекс побудований з цетросиметричних димерів $[Cu_2Br_2(C_3H_5-N=CH-2\text{-фурил})]_2$, які містять неорганічні цикли Cu_4Br_4 (рис. 3.3), аналогічні тим, що мали місце в структурах **30** та **31**. Однак між ними є певні відмінності: кут Cu(1)-X(1)-Cu(2) рівний $75.8(2)^\circ$ в **32**, та $94.1(1)$ і $95.4(2)^\circ$ в **30** і **31**. Наслідком цього є ущільнення неорганічного фрагменту (табл. 3.3) і утворення відсутнього в **30** та **31** контакту Cu(2)-Br(2)', який разом з контактом Cu(2)-O формує тригонально-біпірамідальне оточення Cu(2). Довжини зв'язків Cu(2)-Br(2)' 3.346(6) Å і Cu(2)-O 2.810(8) Å є близькі до значень, що відповідають граничному віддаленню аксіальних лігандів в тригонально-пірамідальній координаційній сфері атома Купруму(I) в π -комплексах [74]. При цьому максимальна деформація оточення атома Металу за участю аксіальних контактів складає $68.7(3)^\circ$ для кута O-Cu(2)-N та $82.5(2)^\circ$ для Br(1)-Cu(2)-Br(2)'. Кут між аксіальними лігандами O-Cu(2)-Br(2)' рівний $158.2(2)^\circ$.

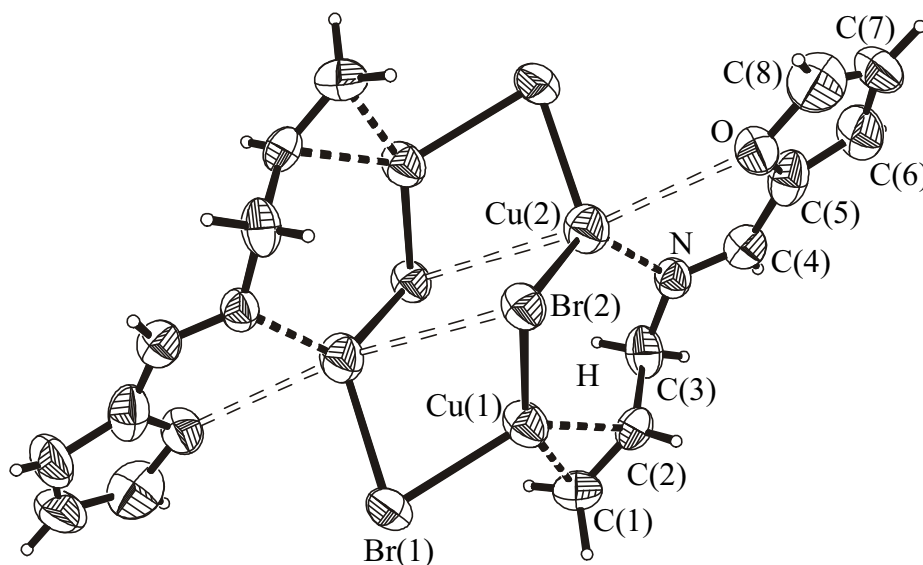


Рис. 3.3. Димерні формульні одиниці в структурі π -комплексу **32**.

Є ще одна відмінність у будові димерів в **30** і **32**: внаслідок зменшення кута Cu(1)-X(1)-Cu(2) при заміні атома Cl на атом Br атом Cu(2) в структурі **32** виходить з площини спряження фуранового кільця та альдімінового атома N. В той час як в структурі **30** вихід Cu(2) з площини ароматичного ядра складає лише 0.049 Å, а атома Нітрогену – 0.003 Å, в структурі **32** ці значення є значно більші, і складають відповідно 0.746 та 0.090 Å. В свою чергу атом Металу, виходячи з площини спряження молекули АФА (кут Cu(2)NC(4)C(5) складає -10.8°), порушує направленість зв'язку Cu(2)-N з електронною парою атома Нітрогену основи Шиффа. Це призводить до видовження зв'язку Cu(2)-N до 1.974(8) Å в **32** проти 1.932(4) і 1.941(5) Å в **30** і **31** (в цих сполуках кут Cu(2)NC(4)C(5) рівний -2.3 и -0.7° відповідно).

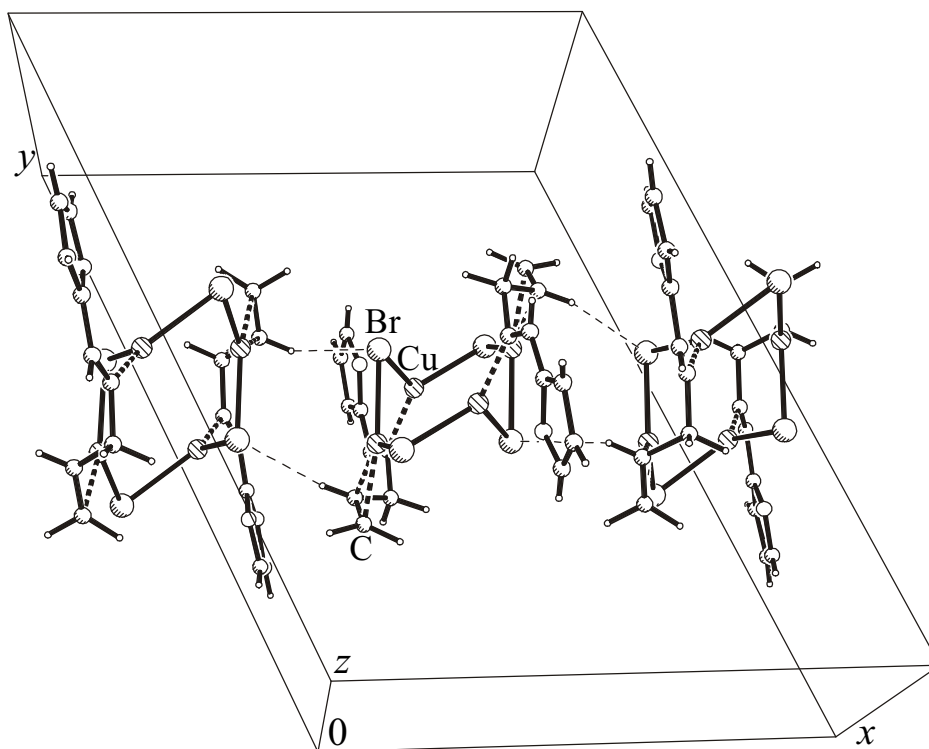


Рис. 3.4. Кристалічна структура **32**.

Об'єднання окремих димерів відбувається завдяки міжмолекулярній взаємодії і водневим зв'язкам, наприклад C(2)-H(2)...Br(2) (H(2)...Br(2) 3.06(6) Å, C(2)H(2)Br(2) $131(5)^\circ$), як це показано на рис. 3.4. Останні зумовлюють поляризацію атомів в послідовності $\text{Br}^{\delta-} \dots \text{H}^{\delta+} - \text{C}^{\delta-} (= \text{C}) \dots \text{Cu}^{\delta+}$, що сприяє більш ефективній взаємодії Cu-(C=C).

Таблиця 3.3

Основні довжини зв'язків (d) та валентні кути (ω) в структурі π -комплексу **32**

Зв'язок	$d, \text{Å}$	Кут	$\omega, ^\circ$
Cu(1)-Br(1)	2.412(4)	Br(1)-Cu(1)-Br(2)	106.0(2)
Cu(1)-Br(2)	2.414(5)	Br(1)-Cu(1)- <i>m</i>	117.7(3)
Cu(1)-C(1)	2.07(1)	Br(2)-Cu(1)- <i>m</i>	136.2(4)
Cu(1)-C(2)	2.136(9)	C(1)-Cu(1)-C(2)	37.4(3)
Cu(1)- <i>m</i>	1.991(9)	Br(1)-Cu(2)-Br(2)	118.0(2)
Cu(2)-Br(1)	2.399(6)	Br(1)-Cu(2)-N	117.3(3)
Cu(2)-Br(2)	2.391(5)	Br(2)-Cu(2)-N	124.7(3)
Cu(2)-N	1.974(8)	Cu(1)-Br(1)-Cu(2)	75.8(2)
		Cu(1)-Br(2)-Cu(2)	80.0(2)
C(1)-C(2)	1.35(1)	C(1)-C(2)-C(3)	124.5(9)
C(2)-C(3)	1.49(1)	C(2)-C(3)-N	111.3(8)
C(3)-N	1.46(1)	C(3)-N-C(4)	119.1(8)
N-C(4)	1.27(1)	N-C(4)-C(5)	125.4(9)
C(4)-C(5)	1.42(1)	C(4)-C(5)-C(6)	133(1)
C(5)-C(6)	1.34(2)	C(4)-C(5)-O	117.3(9)
C(5)-O	1.35(1)	C(6)-C(5)-O	110(1)
C(6)-C(7)	1.39(2)	C(5)-C(6)-C(7)	108(1)
C(7)-C(8)	1.29(2)	C(6)-C(7)-C(8)	106(1)
C(8)-O	1.37(1)	C(7)-C(8)-O	113(1)
		C(8)-O-C(5)	103.9(9)

3.1.3. Кристалічна структура [CuBr(C₃H₅-N=CH-феніл)] (**33**) [63]

Структура π -комплексу **33** складається з нескінченних, орієнтованих вздовж [001], ланцюжків (CuBr)_n, що π -координуються з атомами Нітрогену молекул АБА (рис. 3.5). Фенільні кільця і розпорядковані алільні групи молекул АБА, що належать до різних фрагментів, спрямовані одне до одного і зв'язані між собою силами Ван-дер-Ваальса. Координаційна сфера Cu(I) є плоско-тригональна (табл. 3.4), вихід атома Металу з площини тригонального оточення складає лише 0.062 Å. Довжина зв'язку Cu-N

близька до знайденої в **32**, і складає $1.97(1) \text{ \AA}$, торзійний кут $\text{CuNC}(4)\text{C}(5) -3.7^\circ$. Незважаючи на подібність у поведінці азотистого атома Нітрогену, довжина зв'язку $\text{N}=\text{C}(4)$ в розглянутих сполуках відмінна: $1.27(1) \text{ \AA}$ в **32** і $1.20(3) \text{ \AA}$ в **33**. Зв'язок $\text{C}(4)\text{-C}(5)$ при ароматичному циклі, навпаки, у випадку **33** значно довший ($1.51(2) \text{ \AA}$), ніж в **32** ($1.42(1) \text{ \AA}$). Різна міра спряження зв'язку $\text{N}=\text{C}$ з ароматичним ядром в молекулах АФА та АБА мабуть зумовлена відсутністю в АБА атома Оксигену, який разом з атомом Нітрогену хелатує атом $\text{Cu}(2)$. Такі ж відмінності в геометрії АФА і АБА, хоча і менш виражені, проявляються в майже ізоморфних комплексах **30** і **31** (табл. 3.2).

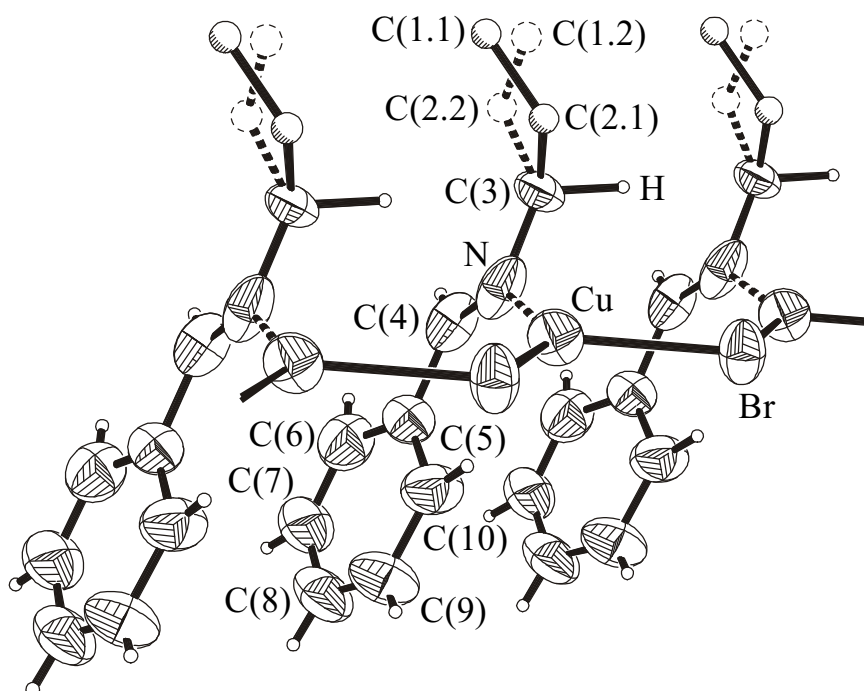


Рис. 3.5. Нескінченні ланцюжки $[\text{CuBr}(\text{C}_3\text{H}_5\text{-N}=\text{CH}\text{-феніл})]_n$ в структурі **33**.

Таким чином, заміна фуранового кільця на фенільне призводить до вельми відмінної поведінки ліганду і утворення *n*-комплексу CuBr складу $1:1$. Тип атомів Галогену також має велике значення. Заміна атома Cl на Br приводить до ущільнення неорганічного фрагмента і, як наслідок, до неізоструктурності сполук **31** і **33**. У випадку ж комплексу **33** наявність атомів Br в координаційній сфері $\text{Cu}(I)$ сприяє утворенню лише *n*-зв'язку Cu-N .

Таблиця 3.4

Основні довжини зв'язків (d) та валентні кути (ω) в структурі комплексу **33**

Зв'язок	$d, \text{Å}$	Кут	$\omega, ^\circ$
Cu-Br	2.491(3)	Br-Cu-Br'	112.8(2)
Cu-Br'	2.342(3)	Br-Cu-N	109.3(5)
Cu-N	1.97(1)	Br'-Cu-N	137.7(5)
		Cu-Br-Cu'	112.8(2)
C(1.1)-C(2.1)	1.39(6)	C(1.1)-C(2.1)-C(3)	117(3)
C(1.2)-C(2.2)	1.26(9)	C(1.2)-C(2.2)-C(3)	140(6)
C(2.1)-C(3)	1.54(3)	C(2.1)-C(3)-N	111(2)
C(2.2)-C(3)	1.39(7)	C(2.2)-C(3)-N	119(3)
C(3)-N	1.49(2)	C(3)-N-C(4)	114(1)
N-C(4)	1.20(3)	N-C(4)-C(5)	124(2)
C(4)-C(5)	1.51(2)	C(4)-C(5)-C(6)	119(1)
C(5)-C(6)	1.40(3)	C(4)-C(5)-C(10)	123(2)
C(5)-C(10)	1.37(2)	C(6)-C(5)-C(10)	118(2)
C(6)-C(7)	1.34(3)	C(5)-C(6)-C(7)	122(2)
C(7)-C(8)	1.35(3)	C(6)-C(7)-C(8)	121(2)
C(8)-C(9)	1.35(3)	C(7)-C(8)-C(9)	120(2)
C(9)-C(10)	1.40(3)	C(8)-C(9)-C(10)	122(2)
		C(9)-C(10)-C(5)	118(2)

3.1.4. Кристалічна структура $[\text{CuX}\{\text{C}_3\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N-OH}\}]$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) (**34, 35**) [64]

Ізоморфні сполуки **34** та **35** є молекулярними комплексами, в яких атом Металу знаходиться в тригонально-пірамідальному оточенні з атома Нітрогену оксимної групи, атома Галогену (X), зв'язку C=C в екваторіальній площині та атома Галогену в апікальній позиції. Два атоми Купруму(I) і два атоми Галогену утворюють плоский паралелограм: відстані Cu-Cu в **34** та **35** рівні відповідно 3.319(5) та 3.395(3) Å. Молекула ліганду внаслідок незвичайної гнучкості функціонує як хелатний π, n -ліганд, доповнюючи координаційну сферу атома Металу зв'язком C=C і атомом N до тригональної піраміди.

Внаслідок такого способу координації алільна група відносно оксимної групи займає положення близьке до цисоїдного, а молекула ОАА набуває конформацію, близьку до знайденої для π, n -хелатуючої молекули алілітіокарбаміду в структурі π -комплекса **27**. Таким чином, структури **34** і **35** формуються із центросиметричних димерів $[\text{CuX}\{\text{C}_3\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N-OH}\}]_2$ (рис. 3.6), зв'язаних між собою силами Ван-дер-Ваальса і слабкими водневими зв'язками типу С-Н...О.

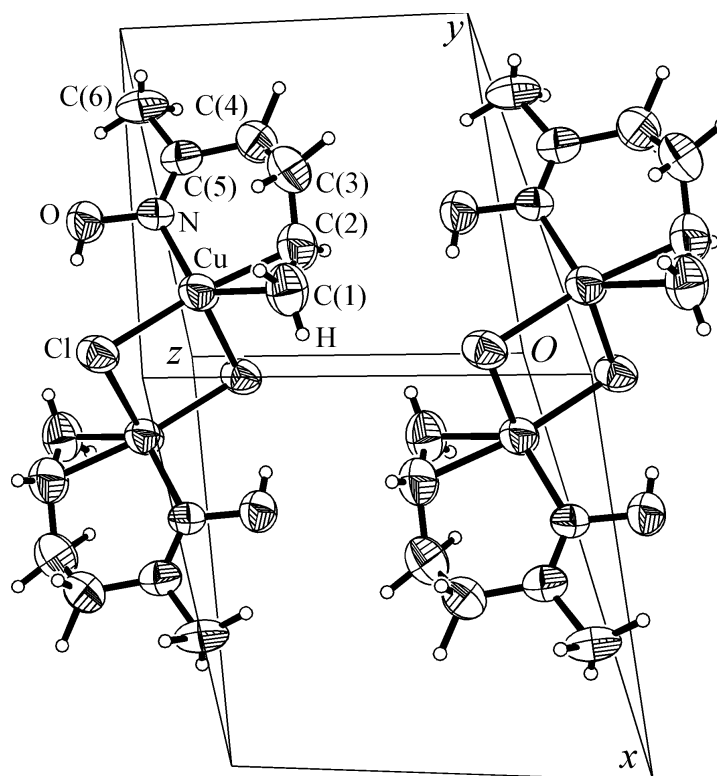


Рис. 3.6. Фрагмент структури **34**.

Координаційний поліедр атома Cu(I) не має сильно вираженої тригональної деформації і є близьким до тетраедра, що зумовлює значний вихід атома Металу з екваторіальної площини (0.309 та 0.369 Å для **34** та **35** відповідно). При цьому орієнтація зв'язку $\text{C}=\text{C}$ в значній мірі визначається стеричними факторами: кут, утворений площиною екваторіальних лігандів і зв'язком $\text{C}=\text{C}$, рівний 17.7 та 13.4° для **34** та **35** відповідно. Незважаючи на ефективну взаємодію $\text{Cu}-(\text{C}=\text{C})$ (табл. 3.5), π -координована олефінова група видовжується незначно, до 1.35(1) в **34** і 1.35(2) Å в **35**. Це свідчить про значне переважання $(\text{M}\leftarrow\text{L})_\sigma$ -складової над $(\text{M}\rightarrow\text{L})_\pi$ -компонентою, що є цілком закономірним в присутності донорного атома Нітрогену. Оксимний атом Гідрогену утворює міцні зв'язки $\text{O-H}\dots\text{X}$: в **34** відстань $\text{H}\dots\text{Cl}$ рівна 2.47(6) Å, кут $\text{O-H}\dots\text{Cl}$ 148(5)°; в **35** відстань $\text{H}\dots\text{Br}$ становить 2.71(7) Å, а кут $\text{O-H}\dots\text{Br}$ – 135(7)°.

Таблиця 3.5

Основні довжини зв'язків (d) та валентні кути (ω) в структурах π -комплексів **34** і **35**

Зв'язок	$d, \text{Å}$		Кут	$\omega, ^\circ$	
	34	35		34	35
Cu-X	2.255(7)	2.394(3)	X-Cu-X'	96.9(2)	98.3(1)
Cu-X'	2.719(5)	2.778(4)	X-Cu-N	99.4(3)	101.7(2)
Cu-N	2.007(7)	2.004(8)	X-Cu- m	139.9(4)	135.4(4)
Cu-C(1)	2.066(9)	2.08(1)	X'-Cu-N	100.4(3)	101.0(2)
Cu-C(2)	2.043(9)	2.05(1)	X'-Cu- m	99.1(3)	101.1(4)
Cu- m	1.941(9)	1.95(1)	N-Cu- m	113.4(4)	113.3(4)
C(1)-C(2)	1.35(1)	1.35(2)	C(1)-Cu-C(2)	38.4(3)	38.1(4)
C(2)-C(3)	1.46(1)	1.48(2)	C(1)-C(2)-C(3)	129.9(8)	137(1)
C(3)-C(4)	1.48(1)	1.44(2)	C(2)-C(3)-C(4)	120.3(8)	122(1)
C(4)-C(5)	1.50(1)	1.49(1)	C(3)-C(4)-C(5)	118.3(7)	119.3(9)
C(5)-N	1.265(9)	1.26(1)	C(4)-C(5)-N	118.9(6)	117.9(8)
C(5)-C(6)	1.49(1)	1.48(1)	C(4)-C(5)-C(6)	117.5(6)	118.2(8)
N-O	1.395(8)	1.424(9)	N-C(5)-C(6)	123.6(7)	123.9(8)
O-H(O)	0.78(6)	0.80(8)	N-O-H(O)	104(4)	101(5)

3.1.5. Кристалічна структура $[Cu_2X_2\{C_3H_5-CH_2-C(CH_3)=N-\}_2]$ ($X = Cl, Br$) (**36, 37**) [65]

Молекулярні сполуки **36** та **37** ізоструктурні. В кожній структурі обидва незалежні атоми Купруму знаходяться в тригонально-пірамідальному оточенні з атомів Нітрогену, Галогену і зв'язку C=C в екваторіальній площині, а також атома галогену в апікальній позиції. Внаслідок місткової функції атомів Галогену утворюються спіралеподібні полімерні фрагменти Cu_nX_n вздовж напрямку [010], в яких напрям обертання змінюється у відповідності з чергуванням елементів Cu_2X_2 . Кожен такий елемент оточений надзвичайно гнучкою молекулою АЗАА, найближчий атом N і зв'язок C=C якої хелатують атом Металу. Таким чином, молекула АЗАА завдяки аналогічній поведінці двох її половин виступає в ролі чотиридентатного ліганда. Структура сполук **36** і **37** складається з ланцюгів, фрагмент одного з яких показаний на рис. 3.7.

Кожен такий ланцюг знаходиться в оточенні шести аналогічних і їхні зовнішні “органічні” складові зв’язуються силами Ван-дер-Ваальса. Як в межах ланцюгів, так і між ними утворюються водневі зв’язки типу C-H...X, що стабілізують структуру.

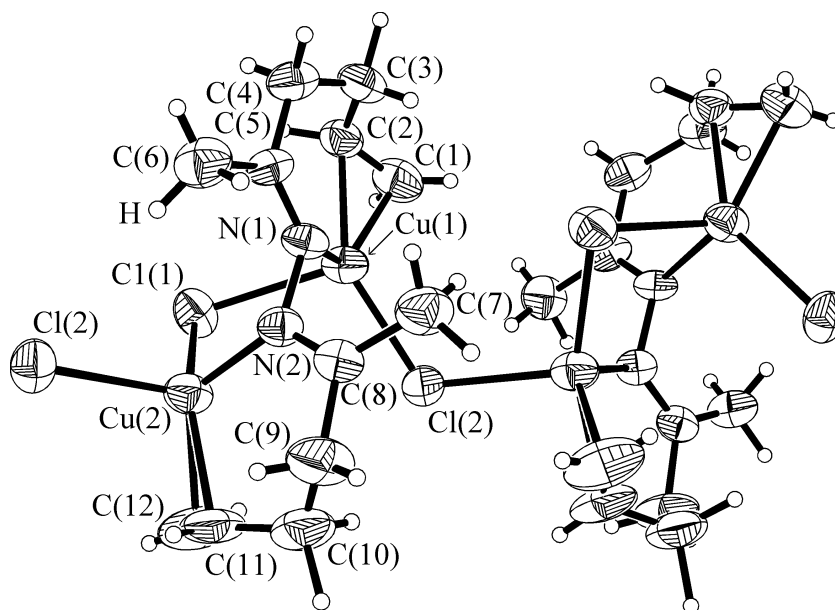


Рис. 3.7. Фрагмент ланцюга $[\text{Cu}_2\text{X}_2\{\text{C}_3\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N-}\}_2]_n$ в структурі **36**.

При уточненні структур виявилось, що в **36** атоми C(9) - C(12) зазнають значних теплових коливань переважно в одному напрямку – перпендикулярно площині зв’язків Cu(2)-*m*(2) і C(11)=C(12), де *m*(2) – середина зв’язку C(11)=C(12) (рис. 3.7). Це пояснює уявне скорочення олефінового зв’язку до 1.29(1) Å. У випадку ж комплексу **37** це “скорочення” ще більш яскраве (1.20(2) Å), як, зрештою, і уявна деформація відповідного кута C=C-C (табл. 3.6). При цьому спостерігається значна анізотропія теплових коливань атомів для C(9) - C(12) (рис. 3.8). Незважаючи на це, в структурі **37** на різнецевих синтезах Фур’є для кожної позиції атомів C(9) - C(12) легко було локалізувати по два максимуми, що відповідають двом альтернативним положенням. Однак їх локалізація не приводила до покращення геометрії олефінової молекули. Тому, табл. 3.6 містить усереднені значення позицій для двох конформерів. Координати атомів Гідрогену розпорядкованої алільної групи в структурі **37** запозичені із структури **36**, в якій вони були знайдені із різнецевих синтезів Фур’є і уточнені в ізотропному наближенні.

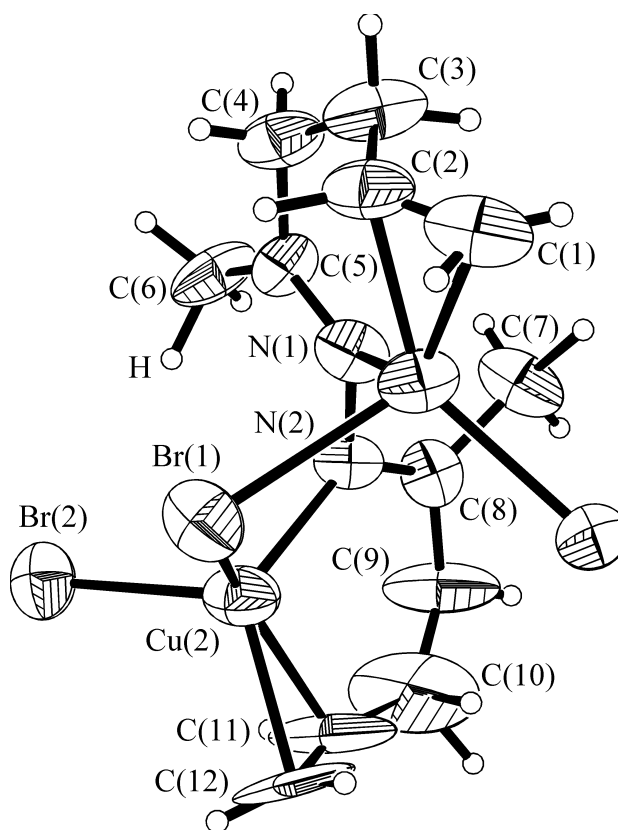


Рис. 3.8. Формульна одиниця в структурі **37**. Показана анізотропія теплових еліпсоїдів для атомів C(9) - C(12).

Координаційний поліедр для атомів Металу близький до тетраедра, що зумовило їх значний вихід із площини екваторіальних лігандів: для Cu(1) і Cu(2) відповідно на 0.450 і 0.555 Å в **36** та на 0.482 і 0.600 Å в **37**. Кут τ , утворений площиною екваторіальних лігандів та зв'язком C=C, рівний для Cu(1) і Cu(2) відповідно 11.2 і 12.5° в **36** та 10.7 і 3.5° в **37**. Мале кута τ в останньому випадку зумовлене існуванням для групи C(10)-C(11)=C(12) двох конформерів, усереднене положення яких було визначене експериментально. При цьому локальне розпорядкування координованої алільної групи ймовірно стабілізується водневими зв'язками типу (=C)-H...Br(2).

Незважаючи на ефективну взаємодію Cu(1)-(C=C) (табл. 3.6), π -координована олефінова група незначно видовжена (1.344(9) в **36** і 1.35(2) Å в **37**). Як і в випадку комплексів **34-35**, це свідчить про значну перевагу $(M \leftarrow L)_\sigma$ -складової над $(M \rightarrow L)_\pi$ -компонентою. Для атома Cu(2) метал-олефінова взаємодія ще менш ефективна (див. табл. 3.6).

Таблиця 3.6

Основні довжини зв'язків (d) та валентні кути (ω) в структурах π -комплексів **36** і **37**

Зв'язок	$d, \text{Å}$		Кут	$\omega, ^\circ$	
	36	37		36	37
Cu(1)-X(1)	2.522(5)	2.629(8)	X(1)-Cu(1)-X(2)	104.2(2)	105.1(2)
Cu(1)-X(2)	2.254(7)	2.384(6)	X(1)-Cu(1)-N(1)	88.7(2)	89.5(3)
Cu(1)-N(1)	2.083(6)	2.08(1)	X(1)-Cu(1)- <i>m</i> (1)	111.0(3)	111.3(4)
Cu(1)-C(1)	2.062(9)	2.09(1)	X(2)-Cu(1)-N(1)	108.5(3)	108.1(3)
Cu(1)-C(2)	2.057(8)	2.09(1)	X(2)-Cu(1)- <i>m</i> (1)	126.9(3)	125.5(5)
Cu(1)- <i>m</i> (1)	1.947(8)	1.98(1)	N(1)-Cu(1)- <i>m</i> (1)	110.7(3)	111.4(5)
			C(1)-Cu(1)-C(2)	38.1(2)	37.7(5)
Cu(2)-X(1)	2.293(6)	2.420(5)	X(1)-Cu(2)-X(2)	106.8(2)	108.4(2)
Cu(2)-X(2)	2.454(5)	2.572(8)	X(1)-Cu(2)-N(2)	102.5(3)	103.2(3)
Cu(2)-N(2)	2.060(6)	2.06(1)	X(1)-Cu(2)- <i>m</i> (2)	126.2(3)	125.5(5)
Cu(2)-C(11)	2.096(8)	2.09(1)	X(2)-Cu(2)-N(2)	104.4(3)	104.6(3)
Cu(2)-C(12)	2.100(9)	2.09(1)	X(2)-Cu(2)- <i>m</i> (2)	104.4(3)	105.3(5)
Cu(2)- <i>m</i> (2)	1.997(8)	2.01(1)	N(2)-Cu(2)- <i>m</i> (2)	110.7(3)	108.1(5)
			C(11)-Cu(2)-C(12)	35.9(3)	33.2(6)
C(1)-C(2)	1.344(9)	1.35(2)	C(1)-C(2)-C(3)	124.8(6)	125(1)
C(2)-C(3)	1.511(8)	1.49(2)	C(2)-C(3)-C(4)	115.9(6)	117(1)
C(3)-C(4)	1.490(9)	1.48(2)	C(3)-C(4)-C(5)	119.8(6)	119(1)
C(4)-C(5)	1.48(1)	1.53(2)	C(4)-C(5)-N(1)	118.5(6)	119(1)
C(5)-N(1)	1.273(8)	1.27(1)	C(4)-C(5)-C(6)	118.4(6)	117(1)
C(5)-C(6)	1.493(9)	1.45(2)	N(1)-C(5)-C(6)	123.1(6)	125(1)
C(7)-C(8)	1.454(9)	1.49(2)	N(2)-C(8)-C(7)	124.4(6)	124(1)
			N(2)-C(8)-C(9)	117.1(6)	117(1)
N(1)-N(2)	1.427(9)	1.42(1)	C(5)-N(1)-N(2)	117.7(6)	117(1)
N(2)-C(8)	1.283(8)	1.29(1)	N(1)-N(2)-C(8)	115.9(6)	116(1)
C(8)-C(9)	1.49(1)	1.49(2)	C(7)-C(8)-C(9)	118.5(6)	119(1)
C(9)-C(10)	1.49(1)	1.34(2)	C(8)-C(9)-C(10)	115.9(6)	125(1)
C(10)-C(11)	1.48(1)	1.33(3)	C(9)-C(10)-C(11)	117.8(6)	134(2)
C(11)-C(12)	1.29(1)	1.20(2)	C(10)-C(11)-C(12)	130.1(7)	157(2)

3.2. π -Комплекси Cu(I) з протонуваними азометиновими лігандами

В цьому підрозділі розглянуті π -комплекси купруму(I) з алільними похідними солей гуанідинію, ізотіуронію та альдімінію. Ця група сполук представлена в основному купрогалогенідними комплексами. Відомо, що виходячи з різних солей Купруму та протонуваних азотистих основ амінної природи можна отримати π -комплекси трьох типів: з галогенідних солей – цвіттер-іонні π -комплекси (описані в підрозділі 1.2), з іонних солей – переважно катіонні π -комплекси [75, 76], з комбінації солей різної природи – цілий ряд складно-катіонних π -комплексів за участю галогенід-, форміат-, сульфат-, нітрат- та фторсилікат-аніонів [77, 78]. Завдяки своїй здатності формувати розгалужену систему водневих зв'язків (див. Додаток В) протонувани азометинові ліганди можуть утворювати різноманітні π -комплекси з іонними солями купруму(I), як це ілюструє нижче π -комплекс нітрату купруму(I) з нітратом алілгуанідинію $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{NO}_3)_2(\text{AGU})]$. Однак, з метою вивчення специфіки цих лігандів ми зупинили увагу лише на першому класі сполук, цвіттер-іонних π -комплексах, представники якого і розглянуті нижче.

3.2.1. Кристалічна структура $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{X}_2\{\text{C}_3\text{H}_5\text{-NH-C(-NH}_2)_2\}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) (**38**, **39**) [66]

Як і у випадку S-алілізотіуронієвого ліганду (комплекси **15** та **16**), катіонна форма алілгуанідину не може проявляти n -донорних властивостей щодо Cu(I). Дійсно, в структурі сполук **38** та **39** атом Купруму координує лише зв'язок C=C, а три атоми Галогену доповнюють координацію атома Металу до тригонально-пірамідальної. При цьому апікальний ліганд помітно віддаляється від центрального атома, на 2.760(3) і 2.827(4) Å для **38** і **39** відповідно. Вихід атомів Купруму з площини екваторіальних лігандів становить 0.278 в **38** та 0.381 Å в **39**. При цьому кут, утворений площиною екваторіальних лігандів і C=C-зв'язком, рівний відповідно 6.8° в **38** та 0.1° в **39**. Незважаючи на ефективну взаємодію Cu-(C=C) (відстані Cu- m рівні 1.968(7) в **38** та 1.988(6) Å в **39**), координований зв'язок C(1)=C(2) практично не видовжується, ця міжатомна відстань складає 1.343(7) в **38** та 1.343(9) Å в **39**.

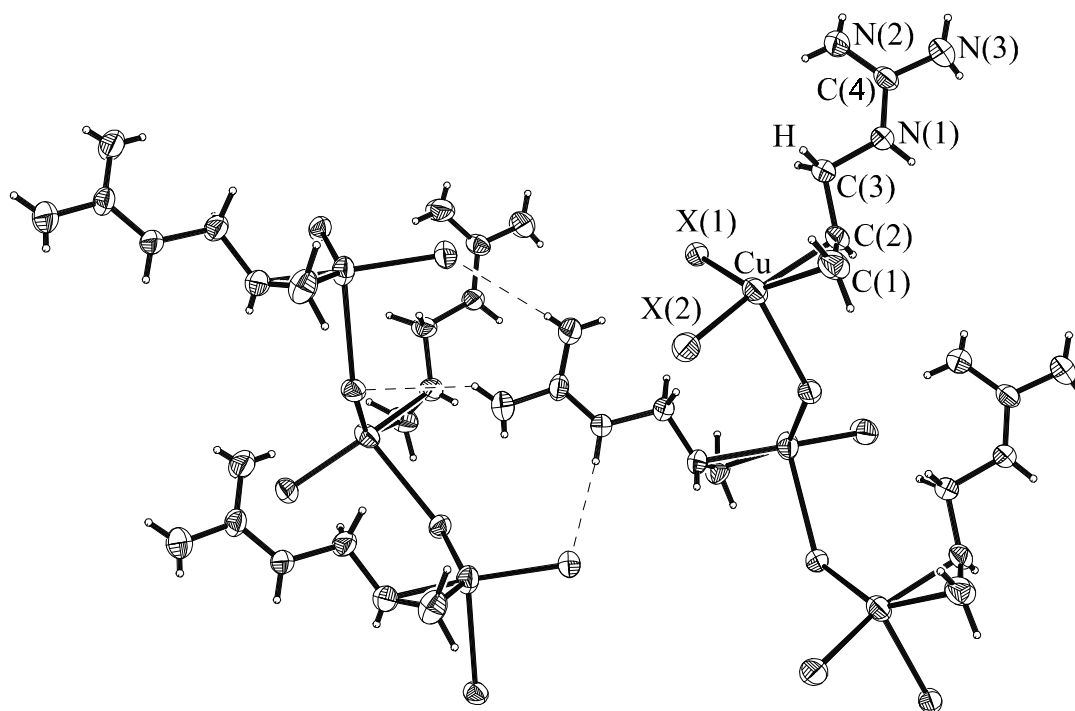


Рис. 3.9. Полімерні фрагменти $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{X}_2\{\text{C}_3\text{H}_5\text{-NH-C(-NH}_2)_2\}]_n$ в структурі **38**.

Комплекси **38** та **39** близькі за складом та будовою координаційної сфери $\text{Cu}(\text{I})$ (табл. 3.7). В **38** навколо осей 2_1 утворюються спіралеподібні полімерні фрагменти $(\text{CuX}_2)_n^{n-}$, в яких атом Галогену $\text{X}(1)$ має місткову функцію, тоді як атом $\text{X}(2)$ є термінальним. Катіон гуанідинію (AGY^+), $\text{C}=\text{C}$ -зв'язок якого координується атомом Купруму одного фрагменту $(\text{CuX}_2)_n^{n-}$, міцно зв'язується з допомогою водневих зв'язків типу $\text{N-H}\dots\text{X}$ з атомами Галогену іншого фрагменту $(\text{CuX}_2)_n^{n-}$ (рис. 3.9). В результаті, кожен полімерний фрагмент $[\text{CuX}_2(\text{AGY})]_n$ зв'язується з чотирма аналогічними.

Комплекс **39** побудований з центросиметричних димерів $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}_2(\text{AGY})]_2$, які утворюються завдяки видовженим контактам $\text{Cu}\dots\text{Br}$. Подальше об'єднання фрагментів відбувається з допомогою водневих зв'язків, найбільш важливі з яких наведені в Додатку В (табл. В.1). Завдяки контактам $\text{N-H}\dots\text{X}$ димери об'єднуються в шари у площині (010), фрагмент одного з них показаний на рис. 3.10. Окремі шари утримуються в структурі завдяки силам Ван-дер-Ваальса та водневим зв'язкам типу $\text{C-H}\dots\text{Br}$. Комплекс **39** за будовою доволі близький до π -комплексів з S -алілізо-тіуронієвим лігандом **15** та **16**, але дещо відрізняється геометрією органічного катіону.

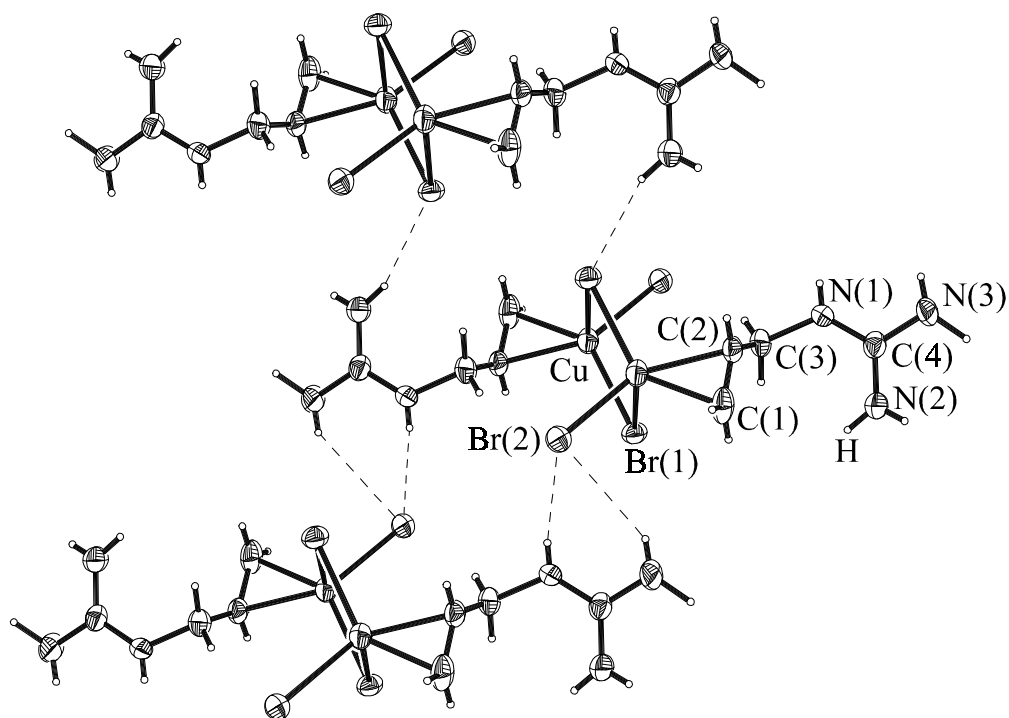


Рис. 3.10. Центросиметричні димери $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}_2\{\text{C}_3\text{H}_5\text{-NH-C(-NH}_2)_2\}]_2$ в структурі **39**.

Таблиця 3.7

Основні довжини зв'язків (d) та валентні кути (ω) в структурах π -комплексів **38** і **39**

Зв'язок	d , Å		Кут	ω , °	
	38	39		38	39
Cu-X(1)	2.328(3)	2.407(3)	X(1)-Cu-X(1)'	102.2(1)	99.3(1)
Cu-X(1)'	2.760(3)	2.827(4)	X(1)-Cu-X(2)	106.1(2)	108.3(1)
Cu-X(2)	2.297(6)	2.408(3)	X(1)'-Cu-X(2)	96.2(1)	96.6(1)
Cu-C(1)	2.069(6)	2.091(7)	X(1)-Cu- m	122.4(2)	121.8(2)
Cu-C(2)	2.090(7)	2.106(6)	X(1)'-Cu- m	94.4(2)	103.0(2)
Cu- m	1.968(7)	1.988(6)	X(2)-Cu- m	126.5(3)	121.3(2)
			C(1)-Cu-C(2)	37.7(2)	37.3(2)
C(1)-C(2)	1.343(7)	1.343(9)	C(1)-C(2)-C(3)	124.7(5)	123.7(5)
C(2)-C(3)	1.495(7)	1.489(8)	C(2)-C(3)-N(1)	108.7(5)	111.5(5)
C(3)-N(1)	1.463(8)	1.464(7)	C(3)-N(1)-C(4)	123.4(5)	125.4(5)
N(1)-C(4)	1.318(7)	1.321(7)	N(1)-C(4)-N(2)	121.8(5)	121.3(5)
C(4)-N(2)	1.302(8)	1.307(7)	N(1)-C(4)-N(3)	119.0(5)	119.0(5)
C(4)-N(3)	1.330(8)	1.332(8)	N(2)-C(4)-N(3)	119.1(5)	119.7(5)

3.2.2. Кристалічна структура $[Cu^I_2Cl_{1.64}Br_{1.36}\{(C_3H_5-NH-)_2C-NH_2\}]$ (**40**) [67]

В структурі **40** координаційне оточення кристалографічно незалежних атомів Купруму різне. Для атома Cu(1) – деформований тетраедр з трьома атомами Галогену і зв'язком C=C в його вершинах, для атома Cu(2) – плоский тригон, утворений двома атомами Галогену і зв'язком C=C. Майже відсутня аксіальна деформація координаційної сфери Cu(1) (Cu(1)-X(1) 2.531(3) Å) відповідає значному виходу атома Купруму з площини екваторіальних лігандів ($\Delta = 0.600$ Å) та утворенню великого кута між цією площиною і зв'язком C=C (27.9°). Повне віддалення аксіального ліганду у випадку Cu(2) відповідає практично плоскій координації ($\Delta = 0.087$ Å) та орієнтації зв'язку C=C в площині екваторіальних лігандів ($\tau = 3.2^\circ$). При цьому в обох випадках довжина кратного зв'язку C=C рівна 1.34(2) Å.

Неорганічний фрагмент в структурі **40** – центросиметричний димер $(Cu_2X_3)_2^{2-}$, в якому атоми X(1) і X(2) є містиковими, а X(3) – термінальним. Дві незалежні частини $Cu_2X_3^-$ сусідніх димерів зв'язані з допомогою π -координації двома частинками ДАГУ⁺, що приводить до утворення ланцюгів вздовж [100] (рис. 3.11).

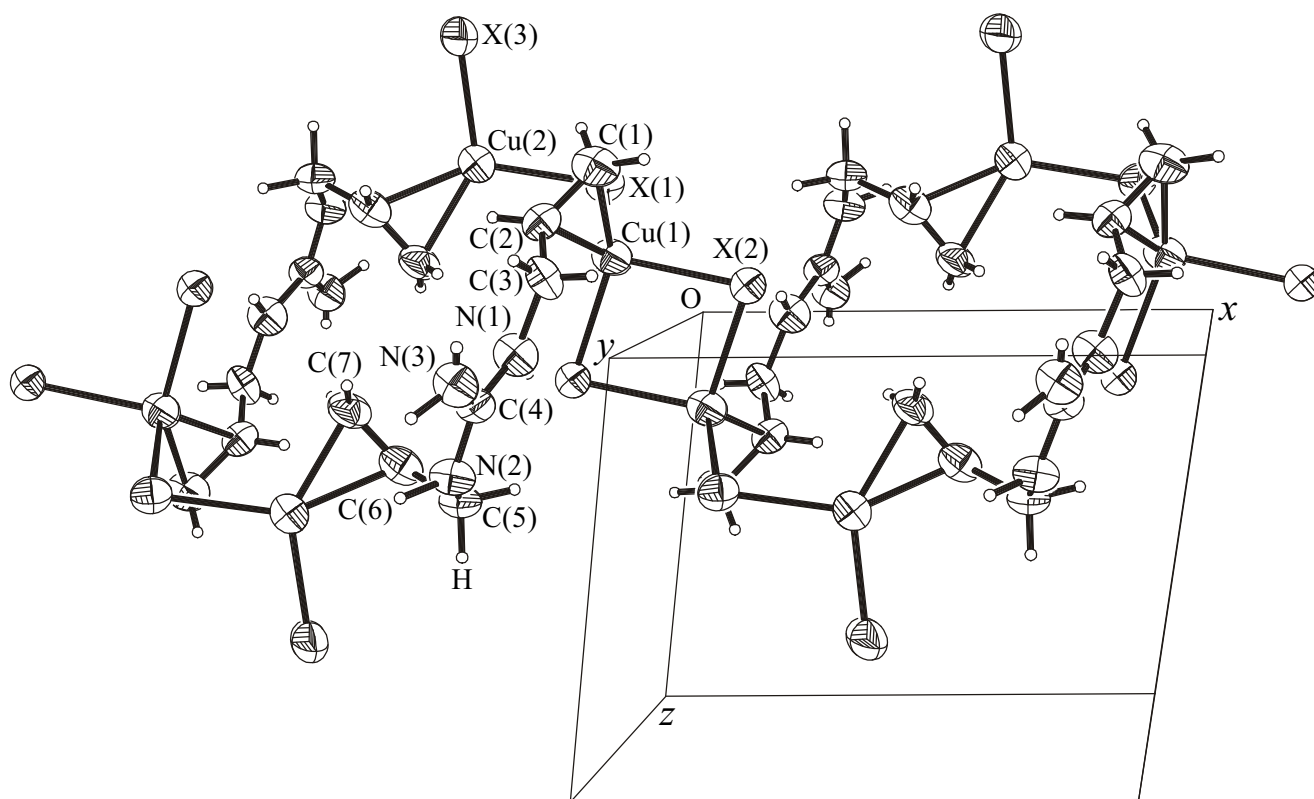


Рис. 3.11. Фрагмент металоорганічного ланцюга в структурі **40**.

Сполука **40** подібна за будовою до комплексу Купрум(I) броміду з диаліламонієм $[\text{Cu}^{\text{I}}_2\text{Br}_3(\text{H}^+\text{ДАА})]$ (**12**), проте має ряд відмінностей в побудові неорганічного аніона. Незалежні фрагменти Cu_2Br_3^- в **12** видовженими контактами Cu-Br зв'язані між собою в ланцюги. Ті ж димери в структурі **40** можна виділити лише умовно. Частинки бідентатного органічного ліганду в структурах **12** та **40** виконують однакову роль – об'єднують між собою неорганічні фрагменти. Катіон ДАГУ^+ демонструє значну конформаційну гнучкість, що проявляється в його асиметрії (див. торзійні кути в табл. 3.8), тоді як катіон $\text{H}^+\text{ДАА}$ має псевдосиметрію осі 2, яка проходить через атом Нітрогену.

Таблиця 3.8

Торзійні кути (ϕ) для катіону ДАГУ^+ в структурі π -комплексу **40**

Кут	$\phi, ^\circ$	Кут	$\phi, ^\circ$
Cu(1)C(1)C(2)C(3)	-106.7	C(7)C(6)C(5)N(2)	-6.4
C(1)C(2)C(3)N(1)	-145.3	C(6)C(5)N(2)C(4)	-75.8
C(2)C(3)N(1)C(4)	146.4	C(5)N(2)C(4)N(1)	-7.8
C(3)N(1)C(4)N(3)	0.6	C(5)N(2)C(4)N(3)	-172.7
C(3)N(1)C(4)N(2)	178.9	Cu(2)C(7)C(6)C(5)	-104.5

Варте уваги те, що позиція атома Галогену X(2) (табл. 3.9) містить значно більшу кількість атомів Хлору в статистичній суміші (табл. Б.11), ніж атоми X(1) та X(3). Це можна пояснити відштовхуванням зв'язаних центром симетрії атомів Галогену X(2) та X(2)', що знаходяться на порівняно короткій відстані 3.587(4) Å. Атоми Cl, які є меншого розміру, ніж атоми Br, зазнають відштовхування в меншій мірі. Відстань між атомами Брому в аналогічному циклі Cu_2Br_2 в структурі **39** складає 3.903(3) Å.

В структурі **40** окремі ланцюги $[\text{Cu}^{\text{I}}_4\text{X}_6(\text{ДАГУ})_2]_n$ орієнтовані вздовж [100] і об'єднуються розгалуженою системою водневих зв'язків типу C-H...X та N-H...X в тривимірний каркас. Геометрія найважливіших Н-зв'язків наведена в табл. В.1.

3.2.3. Кристалічна структура $[\text{Cu}^{\text{I}}_3\text{X}_4\{(C_3H_5-NH)_3C\}]$ (X = Cl, Br) (**41**, **42**) [68]

Сполуки **41** та **42**, на відміну від комплексів **38** та **39**, є ізоструктурні. В катіоні ТАГУ^+ атоми Нітрогену не проявляють σ -донорних властивостей, а отже, координаційна сфера атома Купруму формується у вигляді тригональної піраміди трьома атомами Галогену та зв'язком C=C в її вершинах. Неорганічний аніон $\text{Cu}^{\text{I}}_3\text{X}_4^-$ має симетрію осі 3:

Таблиця 3.9

Основні довжини зв'язків (d) та валентні кути (ω) в структурі π -комплексу **40**

Зв'язок	$d, \text{Å}$	Кут	$\omega, ^\circ$
Cu(1)-X(1)	2.531(3)	X(1)-Cu(1)-X(2)	101.8(1)
Cu(1)-X(2)	2.433(4)	X(1)-Cu(1)-X(2)'	104.0(1)
Cu(1)-X(2)'	2.376(4)	X(1)-Cu(1)- m (1)	109.9(4)
Cu(1)-C(1)	2.09(1)	X(2)-Cu(1)-X(2)'	96.5(1)
Cu(1)-C(2)	2.10(1)	X(2)-Cu(1)- m (1)	115.7(4)
Cu(1)- m (1)	1.99(1)	X(2)'-Cu(1)- m (1)	125.9(4)
Cu(2)-X(1)	2.373(4)	C(1)-Cu(1)-C(2)	37.4(5)
Cu(2)-X(3)	2.316(4)	X(1)-Cu(2)-X(3)	107.3(1)
Cu(2)-C(6)	2.10(1)	X(1)-Cu(2)- m (2)	130.3(5)
Cu(2)-C(7)	2.07(1)	X(3)-Cu(2)- m (2)	121.9(5)
Cu(2)- m (2)	1.97(2)	C(6)-Cu(2)-C(7)	37.7(6)
C(1)-C(2)	1.34(2)	C(1)-C(2)-C(3)	123(1)
C(2)-C(3)	1.52(2)	C(2)-C(3)-N(1)	113(1)
C(3)-N(1)	1.41(2)	C(3)-N(1)-C(4)	126(1)
N(1)-C(4)	1.33(1)	N(1)-C(4)-N(2)	122(1)
N(1)-H(1)	0.65(7)	N(1)-C(4)-N(3)	121(1)
C(4)-N(2)	1.32(1)	N(2)-C(4)-N(3)	118(1)
C(4)-N(3)	1.35(1)	C(4)-N(2)-C(5)	124(1)
N(2)-C(5)	1.45(1)	N(2)-C(5)-C(6)	114(1)
C(5)-C(6)	1.52(2)	C(5)-C(6)-C(7)	124(1)
C(6)-C(7)	1.34(2)		

атом X(1) займає частинну позицію і є спільним аксіальним лігандом для трьох атомів Cu, тоді як атом X(2), координований двома атомами Купруму, виконує роль екваторіального ліганду. Завдяки стеричним чинникам в структурі **41** спостерігається майже впорядкований розподіл атомів Хлору і Броду у відповідних позиціях (див. табл. Б.12): великий за розміром атом Br займає апікальне положення, тоді як атом Cl знаходиться в екваторіальній площині піраміди. Раніше подібний аніон Cu_3Cl_4^- виявлений в

моноклінних кристалах π -комплексу купрум(I) хлориду з *n*-бензохіноном складу $\text{NH}_4[\text{Cu}_3\text{Cl}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_{1.5}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ [79]. В ньому відстані Cu-(аксіальний ліганд) знаходяться в межах 2.491(1)-2.520(1) Å.

Величина виходу атома Купруму з площини екваторіальних лігандів Δ , 0.394 Å в **41** та 0.467 Å в **42**, корелює з відстанями Cu-(апикальний ліганд): Cu-X(1) 2.759(3) Å в **41** та 2.721(4) Å в **42**. Незважаючи на великі значення Δ , зв'язок C=C утворює з цією площиною лише незначний кут, 2.7° в **41** та 0.6° в **42**. Звертає на себе увагу скорочення відстані Cu-X(1) при заміні в екваторіальній позиції атомів Хлору на атоми Брому (табл. 3.10). В **42** координаційний вузол Cu(I) є ближчий до тетраедра, ніж в **41**, а π -взаємодія є менш ефективною: кут C(1)-Cu-C(2) зменшується з 37.6(3)° в **41** до 36.8(4)° в **42**. Зв'язок C=C практично не видовжується, відстань C(1)-C(2) складає 1.35(1) Å в **41** та 1.34(1) Å в **42**.

Таблиця 3.10

Основні довжини зв'язків (d) та валентні кути (ω) в структурах π -комплексів **41-42**

Зв'язок	d , Å		Кут	ω , °	
	41	42		41	42
Cu-X(1)	2.759(3)	2.721(4)	X(1)-Cu-X(2)	98.2(1)	99.9(1)
Cu-X(2)	2.316(4)	2.431(3)	X(1)-Cu-X(2)'	97.4(1)	99.6(1)
Cu-X(2)'	2.352(3)	2.445(3)	X(1)-Cu- <i>m</i>	104.7(3)	105.6(3)
Cu-C(1)	2.07(1)	2.11(1)	X(2)-Cu-X(2)'	104.2(1)	104.9(1)
Cu-C(2)	2.115(9)	2.14(1)	X(2)-Cu- <i>m</i>	119.9(3)	116.3(3)
Cu- <i>m</i>	1.98(1)	2.02(1)	X(2)'-Cu- <i>m</i>	126.2(3)	126.1(3)
			C(1)-Cu-C(2)	37.6(3)	36.8(4)
X(1)-Cu $\times 3$	2.759(3)	2.721(3)	Cu-X(1)-Cu' $\times 3$	72.09(8)	73.00(9)
C(1)-C(2)	1.35(1)	1.34(1)	Cu-X(2)-Cu'	88.1(1)	83.2(1)
C(2)-C(3)	1.49(1)	1.49(1)	C(1)-C(2)-C(3)	123.7(8)	123.4(9)
C(3)-N	1.447(9)	1.44(1)	C(2)-C(3)-N	111.5(7)	111.2(8)
N-C(4)	1.327(7)	1.334(8)	C(3)-N-C(4)	126.9(7)	126.9(8)
C(4)-N' $\times 3$	1.327(7)	1.334(8)	N-C(4)-N' $\times 3$	120.0(7)	120.0(8)

Катіон TAGU^+ теж має симетрію осі 3 і поводить себе як тридентатний π -ліганд, зв'язуючись з неорганічними аніонами в шари, орієнтовані в площині (001) (рис. 3.12). Між ними виникають лише слабкі водневі зв'язки $\text{C}(3)\text{-H}(3.2)\dots\text{X}(2)$ (табл. В.1).

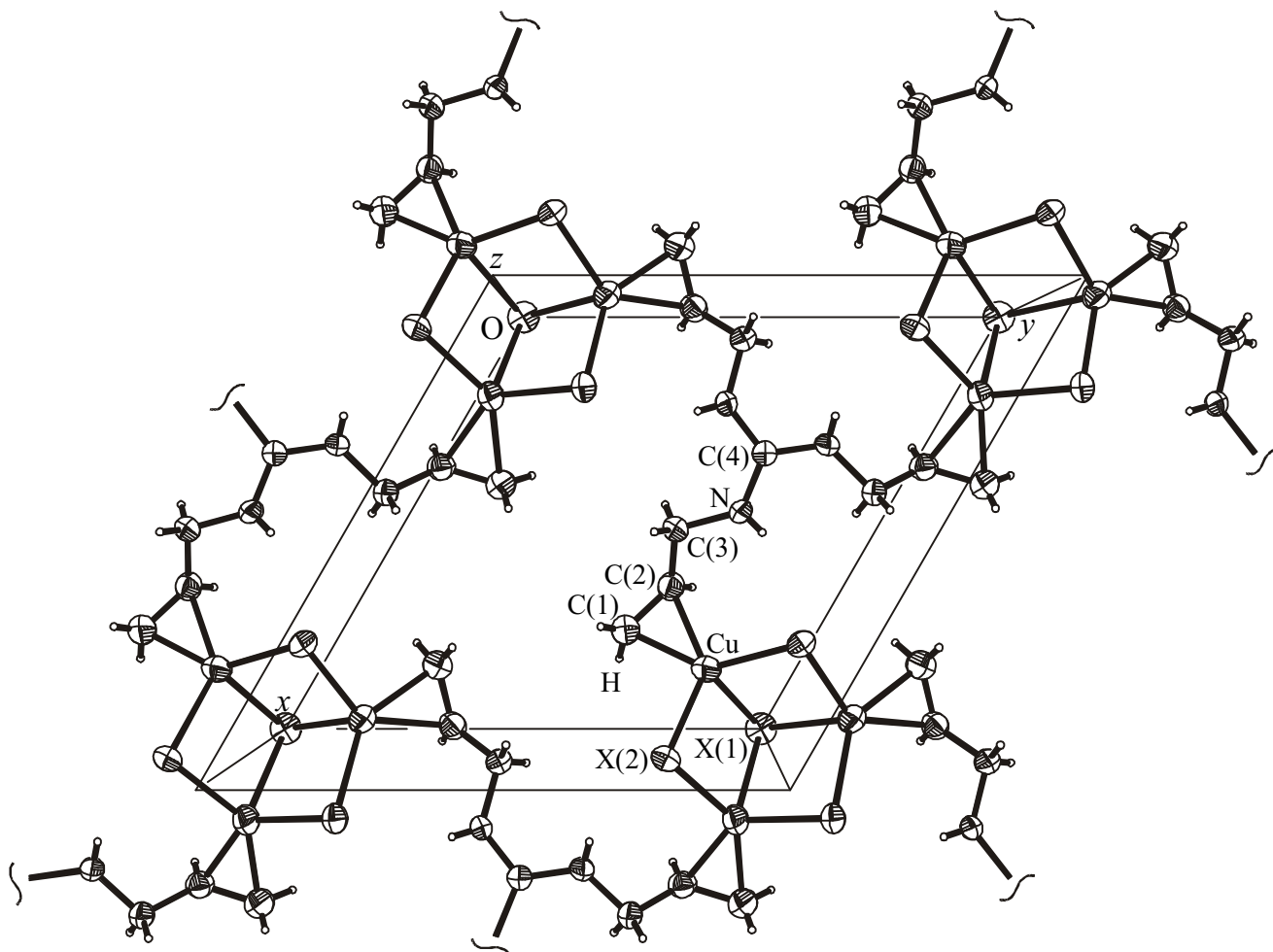


Рис. 3.12. Шари в структурі **41**.

3.2.4. Кристалічна структура $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{NO}_3)_2\{\text{C}_3\text{H}_5\text{-NH-C(-NH}_2)_2\}]$ (**43**) [69]

Координаційний многогранник атома Купруму – тригональна піраміда з двома атомами Оксигену від двох нітрато-груп і зв'язком $\text{C}=\text{C}$ катіону AGU^+ в її основі та атомом Оксигену іншого нітрат-аніону в її вершині ($\text{Cu-O}(2)$ 2.566(3) Å). Завдяки містковій функції однієї з нітрато-груп, в структурі **43** формуються ланцюги, орієнтовані вздовж напрямку [001] (рис. 3.13). Значна пірамідальна деформація координаційної сфери атома $\text{Cu}(\text{I})$ зумовлює невеликий вихід ц.а. з площини екваторіальних лігандів (0.035 Å). Хоч ефективність π -взаємодії при цьому є досить значною (кут $\text{C}(1)\text{-Cu-C}(2)$ складає $39.3(2)^\circ$), кут повороту π -координованого зв'язку $\text{C}=\text{C}$ відносно площини екваторіальних лігандів становить 14.3° . Причиною втрати його орієнтації є участь

гуанідинієвої групи в розгалуженій системі водневих зв'язків (табл. В.1). Детальніше ця особливість розглянута в наступному розділі.

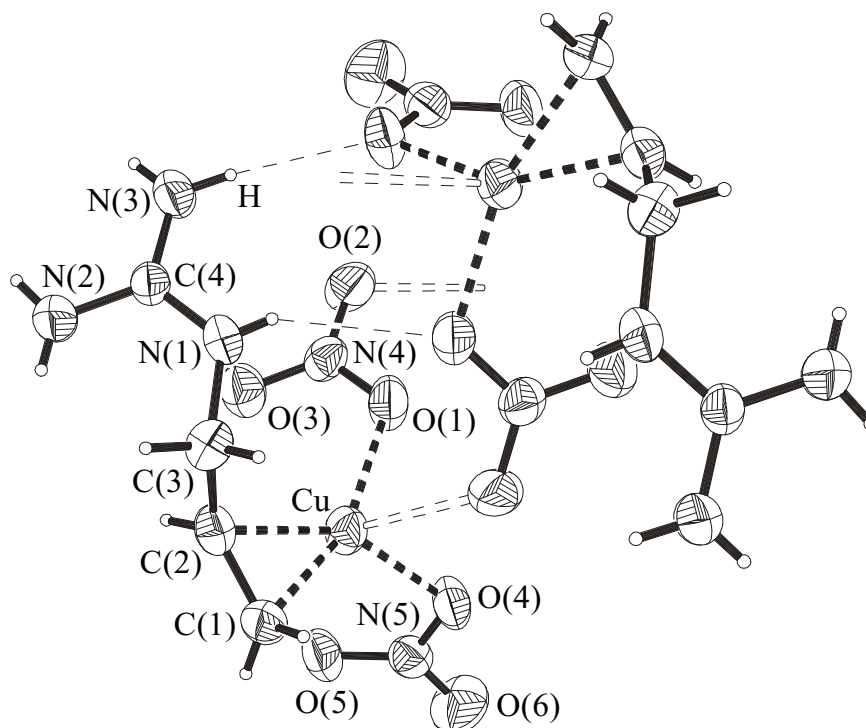


Рис. 3.13. Фрагмент структури **43**.

Привертає увагу спорідненість структури **43** та купрогалогенідного комплексу **38**: обидва кристали побудовані з ланцюгів, які мають симетрію осі 2_1 , і сполучені водневими зв'язками N-H...X. Два незалежні нітрат-аніони в **43** виконують таку ж функцію, як і відповідні атоми Галогену в **38**. Зв'язки N-O в **43**, атоми Оксигену яких координуються до ц.а., виявились виразно видовженими (табл. 3.11), частково внаслідок меншого лібраційного руху аніону в місцях його міцнішої фіксації.

Таблиця 3.11

Основні довжини зв'язків (d) та валентні кути (ω) в структурі π -комплексу **43**

Зв'язок	d , Å	Кут	ω , °
Cu-O(1)	2.012(3)	O(1)-Cu-O(4)	90.5(1)
Cu-O(4)	2.040(3)	O(1)-Cu- <i>m</i>	136.7(2)
Cu-C(1)	2.004(4)	O(4)-Cu- <i>m</i>	132.6(2)
Cu-C(2)	2.023(4)	O(2)-Cu-O(1)	83.7(1)
Cu- <i>m</i>	1.896(4)	O(2)-Cu-O(4)	84.0(1)
Cu-O(2)	2.566(3)	O(2)-Cu- <i>m</i>	101.2(1)

Продовження табл. 3.11

Зв'язок	$d, \text{Å}$	Кут	$\omega, ^\circ$
		C(1)-Cu-C(2)	39.3(2)
N(4)-O(1)	1.270(4)	O(1)-N(4)-O(2)	119.0(3)
N(4)-O(2)	1.238(4)	O(1)-N(4)-O(3)	119.4(3)
N(4)-O(3)	1.233(4)	O(2)-N(4)-O(3)	121.6(3)
		Cu-O(1)-N(4)	117.6(2)
		Cu-O(2)-N(4)	122.9(3)
N(5)-O(4)	1.276(4)	O(4)-N(5)-O(5)	118.1(3)
N(5)-O(5)	1.237(4)	O(4)-N(5)-O(6)	118.7(3)
N(5)-O(6)	1.213(5)	O(5)-N(5)-O(6)	123.2(3)
		Cu-O(4)-N(5)	109.8(2)
C(1)-C(2)	1.353(6)	C(1)-C(2)-C(3)	124.1(4)
C(2)-C(3)	1.500(6)	C(2)-C(3)-N(1)	115.3(3)
C(3)-N(1)	1.450(5)	C(3)-N(1)-C(4)	126.3(3)
N(1)-C(4)	1.323(5)	N(1)-C(4)-N(2)	121.4(3)
C(4)-N(2)	1.318(5)	N(1)-C(4)-N(3)	119.5(3)
C(4)-N(3)	1.311(5)	N(2)-C(4)-N(3)	119.0(3)

3.2.5. Кристалічна структура $[\text{Cu}^{\text{I}}_2\text{Cl}_{2.24}\text{Br}_{0.76}\{(\text{C}_3\text{H}_5\text{-NH-})_2\text{C-SC}_2\text{H}_5\}]$ (**44**) [70]

На відміну від нейтральної молекули карбаміду та його похідних, атом Сульфуру катіону ізотіуронієвого ліганду не проявляє донорних властивостей щодо Cu(I). В структурі **44** тригонально-пірамідальне оточення двох кристалографічно незалежних атомів Металу формується двома атомами Галогену та зв'язком C=C в екваторіальній площині і ще одним атомом Галогену в апікальній позиції (рис. 3.14). Вихід атома Металу з екваторіальної площини корелює з віддаленням аксіального ліганду і складає 0.411 та 0.393 Å для Cu(1) та Cu(2) відповідно. Кут, утворений площиною екваторіальних лігандів та зв'язком C=C, зменшується з 16.0° для Cu(1) до 10.9° для Cu(2). Довжина зв'язків C=C складає відповідно 1.32(1) і 1.35(1) Å.

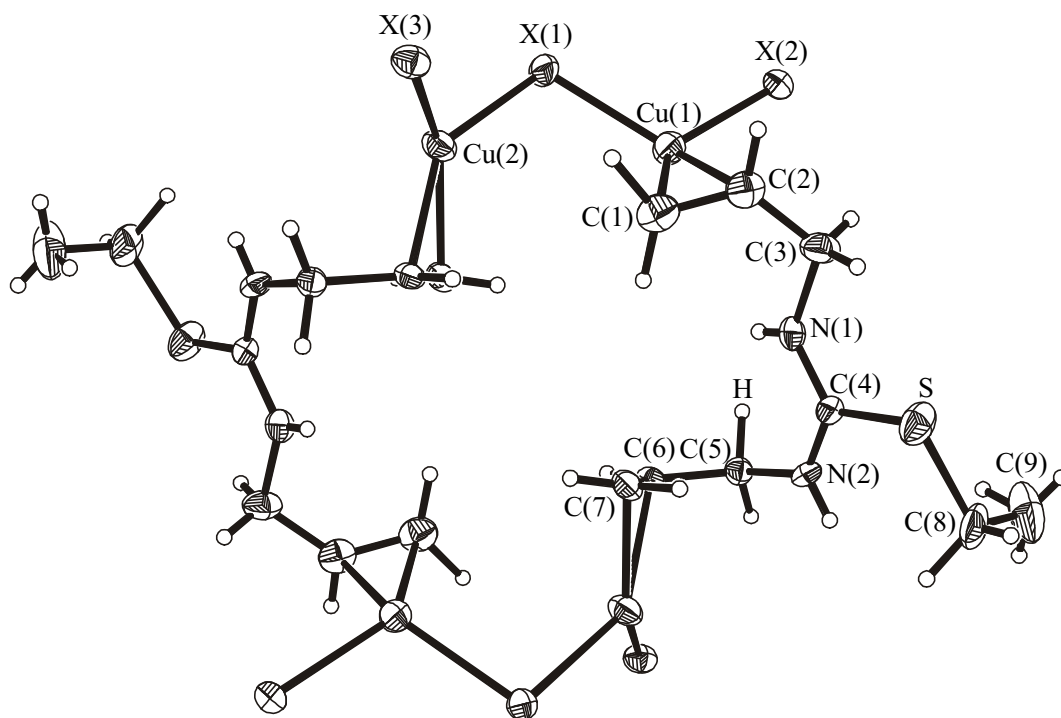


Рис. 3.14. Фрагмент структури **44**. Показані еліпсоїди 30%-ої імовірності.

В структурі **44** аніони Cu_2X_3^- об'єднуються з допомогою видовжених контактів Cu-X (табл. 3.12) в ланцюги, орієнтовані вздовж $[110]$. Останні асоціюються містковими, за рахунок π -взаємодії, катіонами ДАІТУ в шари (001), показані на рис. 3.15.

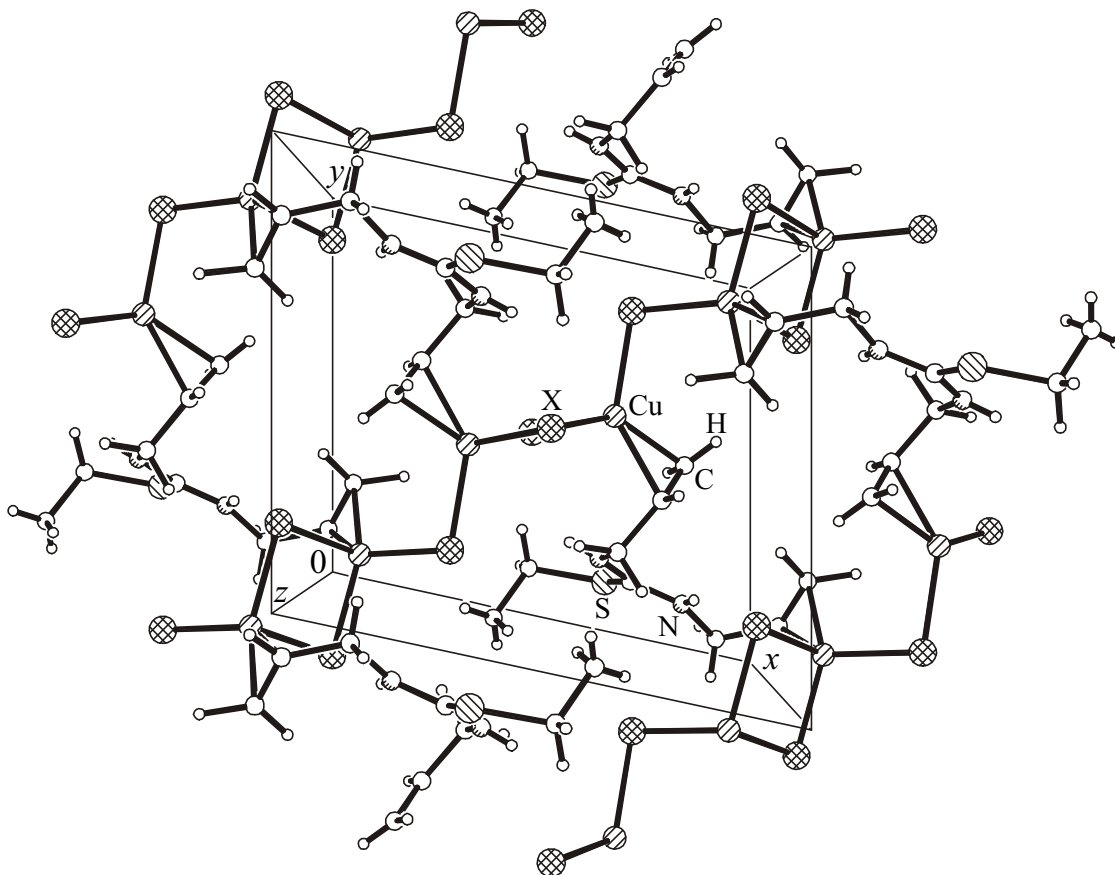


Рис. 3.15. Металоорганічні шари (001) в структурі **44**.

Таблиця 3.12

Основні довжини зв'язків (d) та валентні кути (ω) в структурі π -комплексу 44

Зв'язок	$d, \text{Å}$	Кут	$\omega, ^\circ$
Cu(1)-X(1)	2.385(2)	X(1)-Cu(1)-X(2)	99.70(7)
Cu(1)-X(2)	2.604(2)	X(1)-Cu(1)-X(2)'	105.97(6)
Cu(1)-X(2)'	2.333(2)	X(1)-Cu(1)- <i>m</i> (1)	127.5(2)
Cu(1)-C(1)	2.100(8)	X(2)-Cu(1)-X(2)'	95.96(6)
Cu(1)-C(2)	2.141(8)	X(2)-Cu(1)- <i>m</i> (1)	105.2(2)
Cu(1)- <i>m</i> (1)	2.015(8)	X(2)'-Cu(1)- <i>m</i> (1)	116.2(2)
		C(1)-Cu(1)-C(2)	36.3(3)
Cu(2)-X(1)	2.368(2)	X(1)-Cu(2)-X(3)	99.27(6)
Cu(2)-X(3)	2.681(2)	X(1)-Cu(2)-X(3)'	107.55(6)
Cu(2)-X(3)'	2.333(2)	X(1)-Cu(2)- <i>m</i> (2)	126.7(2)
Cu(2)-C(6)	2.130(6)	X(3)-Cu(2)-X(3)'	98.02(7)
Cu(2)-C(7)	2.099(7)	X(3)-Cu(2)- <i>m</i> (2)	103.0(2)
Cu(2)- <i>m</i> (2)	2.004(6)	X(3)'-Cu(2)- <i>m</i> (2)	116.3(2)
		C(6)-Cu(2)-C(7)	37.3(3)
		Cu(1)-X(1)-Cu(2)	98.33(6)
		Cu(1)-X(2)-Cu(1)'	84.04(6)
		Cu(2)-X(3)-Cu(2)'	81.98(7)
C(1)-C(2)	1.32(1)	C(1)-C(2)-C(3)	128.8(8)
C(2)-C(3)	1.48(1)	C(2)-C(3)-N(1)	113.7(7)
C(3)-N(1)	1.468(9)	C(3)-N(1)-C(4)	126.3(6)
N(1)-C(4)	1.306(8)	N(1)-C(4)-N(2)	121.0(7)
C(4)-N(2)	1.317(8)	N(1)-C(4)-S	118.1(6)
C(4)-S	1.742(8)	N(2)-C(4)-S	120.9(5)
S-C(8)	1.808(8)	C(4)-S-C(8)	104.4(4)
C(8)-C(9)	1.50(1)	S-C(8)-C(9)	114.1(7)
N(2)-C(5)	1.453(9)	C(4)-N(2)-C(5)	125.9(6)
C(5)-C(6)	1.509(9)	N(2)-C(5)-C(6)	112.9(6)
C(6)-C(7)	1.35(1)	C(5)-C(6)-C(7)	126.2(7)

Структура суттєво стабілізується водневими зв'язками типу N-H...X, геометрія яких наведена в табл. В.1. Цікаво, що заселеність позицій атомів Галогену статистичною сумішшю атомів Cl/Br (табл. Б.15) є нерівномірною. Причини цього розглянуті в підрозділі 4.3. Структури сполуки **44** та π -комплексу $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cl}_3(\text{H}^+\text{ДАА})]$ (**11**) доволі споріднені. Однак, на відміну від **44**, в **11** місткові катіони π -ліганду об'єднуються з аналогічними неорганічними фрагментами дещо по-іншому, хоч при цьому теж проявляють не аби-яку конформаційну гнучкість.

3.2.6. Кристалічна структура $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{X}_2\{\text{C}_3\text{H}_5\text{-NH=CH-C}_6\text{H}_4\text{-N(CH}_3)_2\}]$ ($\text{X} = \text{Cl, Br}$) (**45, 46**) [71]

Сполуки **45** і **46** ізоstrukturні. Атом Металу знаходиться в тригонально-пірамідальному оточенні, утвореному трьома атомами Галогену і зв'язком C=C. Аксіальне видовження Cu-X(2)', що складає 2.733(2) в **45** і 2.814(3) Å в **46**, відповідає поміркованому виходу атома Купруму з площини екваторіальних лігандів (0.290 в **45** і 0.368 Å в **46**). Кут між площиною екваторіальних лігандів і зв'язком C=C рівний 13.2° та 13.1° для **45** і **46** відповідно. Обидва комплекси побудовані із центросиметричних димерів $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{X}_2(\text{H}^+\text{АДБА})]_2$, які виникають завдяки видовженим контактам Cu-X. Катіон $\text{H}^+\text{АДБА}$ координується з атомом Cu лише зв'язком C=C. Атом Гідрогену, що протонує альдімінову групу, перешкоджає взаємодії Cu-N і утворює всередині димерів Н-зв'язки типу N(1)-H(N)...X (табл. В.1). Завдяки іншим водневим зв'язкам C(11)-H(11.3)...X(2) і C(12)-H(12.3)...X(1) кожен димер асоціюється з чотирма іншими в шари (001) (рис. 3.16).

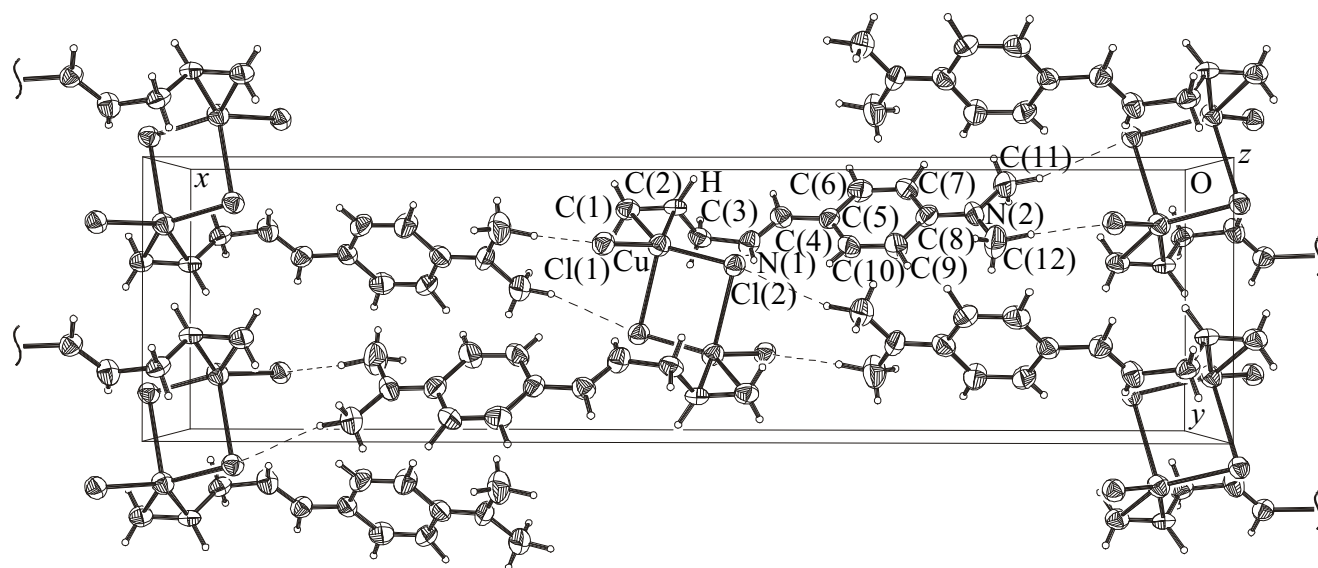


Рис. 3.16. Структура **45**.

В структурі **45** π -координований зв'язок C=C, ефективно взаємодіючи з атомом Металу (Cu-*m* 1.964(8) Å, C(1)-Cu-C(2) 38.3(3)°), видовжується до 1.36(1) Å. Однак, в структурі **46** спостерігається видовження відстані Cu-*m* до 1.99(2) Å і уявне скорочення C=C зв'язку до 1.29(3) Å (кут C(1)-Cu-C(2) 35.8(6)°), яке супроводжується помітною різницею (δ) в довжинах зв'язків Cu-C(1) і Cu-C(2): $\delta = 0.12$ Å (табл. 3.13). Подібна поведінка частково розпорядкованої координованої групи C=C, але в більш вираженій формі (C=C 1.20(2) Å), вже спостерігалась в структурі **37**.

Структура цвіттер-іонних комплексів **45** і **46** споріднена зі структурами π -комплексів Купрум(I) хлориду та бромиду з аліламонієм та диаліламонієм (**4-7**, **9-10**). І якщо в ряді цих сполук заміщення атомів Галогену є активним чинником перебудови структури, то в ізоструктурних комплексах **45** і **46** структуроформуєча роль в основному належить катіону Н⁺АДБА.

Таблиця 3.13

Основні довжини зв'язків (*d*) та валентні кути (ω) в структурах π -комплексів **45** і **46**

Зв'язок	<i>d</i> , Å		Кут	ω , °	
	45	46		45	46
Cu-X(1)	2.278(2)	2.409(3)	X(1)-Cu-X(2)	110.08(8)	110.4(1)
Cu-X(2)	2.294(2)	2.429(3)	X(1)-Cu-X(2)'	97.47(7)	98.8(1)
Cu-X(2)'	2.733(2)	2.814(3)	X(1)-Cu- <i>m</i>	122.9(3)	120.9(5)
Cu-C(1)	2.061(9)	2.03(2)	X(2)-Cu-X(2)'	95.43(7)	98.7(1)
Cu-C(2)	2.097(7)	2.15(2)	X(2)-Cu- <i>m</i>	121.6(3)	120.8(5)
Cu- <i>m</i>	1.964(8)	1.99(2)	X(2)'-Cu- <i>m</i>	100.0(3)	100.6(5)
			C(1)-Cu-C(2)	38.3(3)	35.8(6)
C(1)-C(2)	1.36(1)	1.29(2)	C(1)-C(2)-C(3)	122.4(9)	125(2)
C(2)-C(3)	1.49(1)	1.50(2)	C(2)-C(3)-N(1)	111.0(8)	113(2)
C(3)-N(1)	1.47(1)	1.48(2)	C(3)-N(1)-C(4)	124.8(9)	126(2)
N(1)-C(4)	1.264(9)	1.29(2)	C(3)-N(1)-H(N)	113(4)	124
N(1)-H(N)	0.75(5)	0.8(2)	C(4)-N(1)-H(N)	121(4)	110
C(4)-C(5)	1.42(1)	1.41(3)	N(1)-C(4)-C(5)	127.0(9)	127(2)
C(5)-C(6)	1.40(1)	1.37(3)	C(4)-C(5)-C(6)	119.3(9)	120(2)

Продовження табл. 3.13

Зв'язок	$d, \text{Å}$		Кут	$\omega, ^\circ$	
	45	46		45	46
C(5)-C(10)	1.40(1)	1.41(3)	C(4)-C(5)-C(10)	124.8(9)	123(2)
			C(6)-C(5)-C(10)	116.0(9)	117(2)
C(6)-C(7)	1.36(1)	1.33(3)	C(5)-C(6)-C(7)	123.4(9)	123(2)
C(7)-C(8)	1.41(1)	1.43(3)	C(6)-C(7)-C(8)	120.0(9)	122(2)
C(8)-C(9)	1.42(1)	1.37(3)	C(7)-C(8)-C(9)	116.6(9)	115(2)
C(8)-N(2)	1.355(9)	1.38(3)	C(7)-C(8)-N(2)	121.7(9)	120(2)
			N(2)-C(8)-C(9)	121.6(9)	125(2)
C(9)-C(10)	1.35(1)	1.36(3)	C(8)-C(9)-C(10)	121.8(9)	124(2)
N(2)-C(11)	1.45(1)	1.44(3)	C(8)-N(2)-C(11)	121.3(9)	126(2)
N(2)-C(12)	1.43(1)	1.44(3)	C(8)-N(2)-C(12)	121.0(9)	118(2)
			C(11)-N(2)-C(12)	118(1)	116(2)

3.2.7. Кристалічна структура $[\text{Cu}^I_3\text{Cl}_4\{\text{C}_3\text{H}_5\text{-NH=CH-C}_6\text{H}_4\text{-N(CH}_3)_2\}]$ (47) [72]

В структурі **47** π -координований атом Металу знаходиться в тригонально-пірамідальному оточенні (три атоми Cl і зв'язок C=C). Аксіальне видовження Cu(1)-Cl(2) 2.685(3) Å зумовлює помірний вихід атома Купруму з площини екваторіальних лігандів ($\Delta = 0.303$ Å). При цьому кут між цією площиною і зв'язком C=C рівний 13.4° . Для атома Cu(2) значна аксіальна деформація тригонально-пірамідального оточення (Cu(2)-Cl(1) 2.962(3) Å) відповідає меншому значенню Δ (0.220 Å). Для атома Cu(3) реалізується рідкісна для комплексів купруму(I) плоско-тригональна координація трьома атомами Хлору. Вихід атома Cu(3) з площини атомів Cl ($\Delta = 0.161$ Å) зумовлений конформаційною жорсткістю неорганічного фрагмента, представленого орієнтованими вздовж [010] ланцюгами $(\text{Cu}_3\text{Cl}_4)_n^{n-}$ (рис. 3.17). Останні асоціюються в структурі за допомогою ван-дер-ваальсової взаємодії між катіонами H^+ АДБА та водневих зв'язків C(4)-H(4.1)...Cl(3) (табл. В.1).

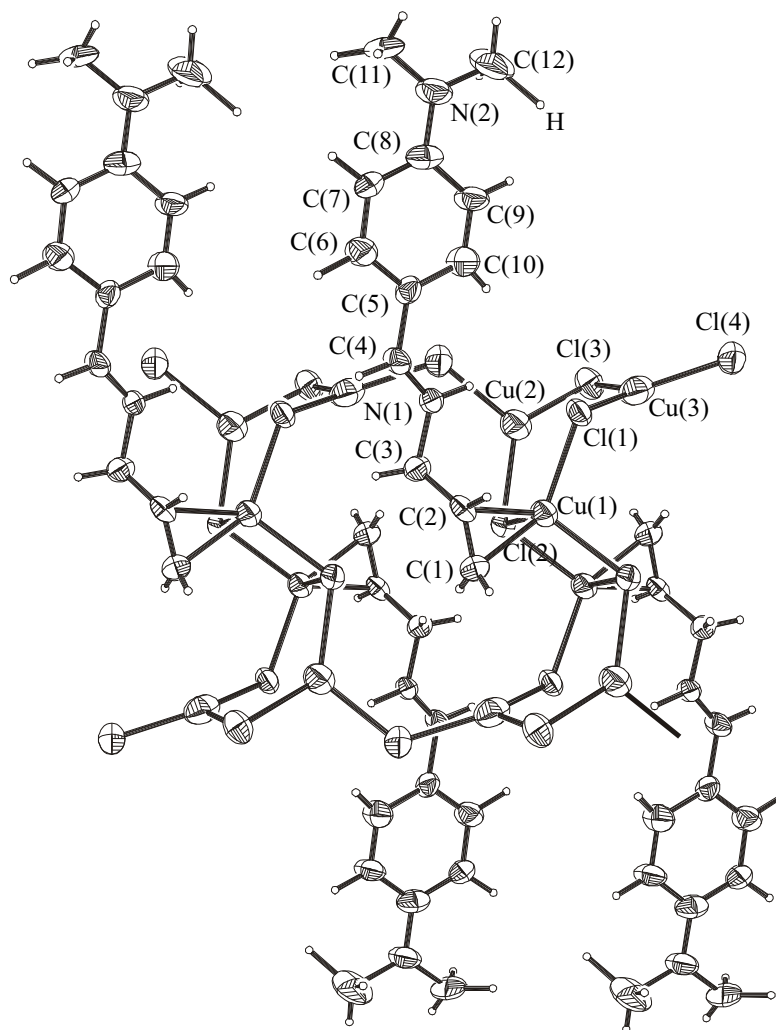


Рис. 3.17. Фрагмент структури **47**.

Протонований по альдіміновій групі катіон H^+ АДБА координується з атомом Cu виключно зв'язком $\text{C}=\text{C}$ (табл. 3.14). В **45**, **46** і **47** близькою є конформація алільної групи (торзійний кут $\text{C}(1)=\text{C}(2)-\text{C}(3)-\text{N}(1)$ рівний відповідно -156.7 , -152.7 і -154.5°), але структури відрізняються значенням кута $\text{C}(2)-\text{C}(3)-\text{N}(1)=\text{C}(4)$ (91.8 , 97.7 в **45** і **46**; 120.2° в **47**). Таким чином, геометрія алілальдімінового фрагменту в структурі **47** є ближчою до геометрії АФА та АБА в π, n -комплексах **30** та **31**, в яких кути $\text{C}(2)-\text{C}(3)-\text{N}=\text{C}(4)$ складають відповідно 115.7 та 112.5° . Інша частина катіону H^+ АДБА спряжена. Саме через спряження та електронну пару $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -групи стабілізується катіонна форма ліганду.

Таблиця 3.14

Основні довжини зв'язків (d) та валентні кути (ω) в структурі π -комплексу 47

Зв'язок	$d, \text{\AA}$	Кут	$\omega, ^\circ$
Cu(1)-Cl(1)	2.304(3)	Cl(1)-Cu(1)-Cl(2)	99.0(1)
Cu(1)-Cl(2)	2.685(3)	Cl(1)-Cu(1)-Cl(2)'	107.5(1)
Cu(1)-Cl(2)'	2.322(3)	Cl(1)-Cu(1)- <i>m</i>	122.5(3)
Cu(1)-C(1)	2.07(1)	Cl(2)-Cu(1)-Cl(2)'	92.6(1)
Cu(1)-C(2)	2.13(1)	Cl(2)-Cu(1)- <i>m</i>	101.7(3)
Cu(1)- <i>m</i>	1.99(1)	Cl(2)'-Cu(1)- <i>m</i>	124.2(3)
		C(1)-Cu(1)-C(2)	37.3(4)
Cu(2)-Cl(1)	2.962(3)	Cl(1)-Cu(2)-Cl(2)	92.5(1)
Cu(2)-Cl(2)	2.261(3)	Cl(1)-Cu(2)-Cl(3)	95.7(1)
Cu(2)-Cl(3)	2.277(3)	Cl(1)-Cu(2)-Cl(4)'	98.9(1)
Cu(2)-Cl(4)'	2.262(3)	Cl(2)-Cu(2)-Cl(3)	124.1(1)
		Cl(2)-Cu(2)Cl(4)'	120.4(1)
		Cl(3)-Cu(2)-Cl(4)'	112.6(1)
Cu(3)-Cl(1)	2.321(3)	Cl(1)-Cu(3)-Cl(3)	118.6(1)
Cu(3)-Cl(3)	2.227(3)	Cl(1)-Cu(3)-Cl(4)	116.0(1)
Cu(3)-Cl(4)	2.224(3)	Cl(3)-Cu(3)-Cl(4)	123.9(1)
Cu(2)...Cu(3)	2.876(2)	Cu(1)-Cl(1)-Cu(3)	115.9(1)
		Cu(1)-Cl(2)-Cu(1)'	87.43(9)
		Cu(1)-Cl(2)-Cu(2)	87.1(1)
		Cu(1)'-Cl(2)-Cu(2)	118.5(1)
		Cu(2)-Cl(3)-Cu(3)	79.4(1)
		Cu(2)'-Cl(4)-Cu(3)	118.7(2)
C(1)-C(2)	1.35(2)	C(1)-C(2)-C(3)	125(1)
C(2)-C(3)	1.43(1)	C(2)-C(3)-N(1)	113.4(9)
C(3)-N(1)	1.48(2)	C(3)-N(1)-C(4)	125(1)
N(1)-C(4)	1.22(1)	C(3)-N(1)-H(N)	117(5)
		C(4)-N(1)-H(N)	117(5)

Продовження табл. 3.14

Зв'язок	$d, \text{Å}$	Кут	$\omega, ^\circ$
N(1)-H(N)	0.95(8)	N(1)-C(4)-C(5)	127(1)
C(4)-C(5)	1.51(2)	C(4)-C(5)-C(6)	117(1)
C(5)-C(6)	1.39(2)	C(4)-C(5)-C(10)	124(1)
C(5)-C(10)	1.39(2)	C(6)-C(5)-C(10)	119(1)
		C(5)-C(6)-C(7)	120(1)
C(6)-C(7)	1.39(2)	C(6)-C(7)-C(8)	121(1)
C(7)-C(8)	1.39(2)	C(7)-C(8)-C(9)	118(1)
C(8)-C(9)	1.43(2)	C(7)-C(8)-N(2)	122(1)
		N(2)-C(8)-C(9)	120(1)
C(8)-N(2)	1.37(2)	C(8)-C(9)-C(10)	120(1)
C(9)-C(10)	1.34(2)	C(9)-C(10)-C(5)	123(1)
		C(8)-N(2)-C(11)	120(1)
N(2)-C(11)	1.44(2)	C(8)-N(2)-C(12)	121(1)
N(2)-C(12)	1.45(2)	C(11)-N(2)-C(12)	119(1)

3.3. π -Комплекси Cu(I) з 4-алілтїосемікарбазидом

В цьому підрозділі розглянуті комплекси купруму(I) лише з 4-алілтїосемікарбазидом. Однак, з цим лігандом нами отримано чотири комплекси з різними іонними солями Cu(I), в кожному з яких реалізується π -взаємодія Cu-(C=C). Без сумніву, це можна вважати успіхом, особливо зважаючи на той факт, що серед різноманіття комплексів купруму(I) з тіоамідними лігандами раніше був відомий єдиний π -комплекс з олефіновою групою (27). Більш того, раніше вважалось, що наявність в складі ліганду тіокарбонільних груп не створює передумов для π -взаємодії Cu-(C=C) (див. підрозділ 1.3).

3.3.1. Кристалічна структура $[Cu(C_3H_5-NH-CS-NHNH_2)]NO_3 \cdot 1/2H_2O$ (48) та $[Cu(C_3H_5-NH-CS-NHNH_2)]CF_3COO$ (49)

В структурах 48 і 49 молекула АТСК утворює хелатні металоцикли з двома симетрично зв'язаними атомами Купруму: з одним за допомогою S,N-хелатуючої групи, з другим – зв'язком C=C та атомом Сульфуру. Таким чином органічний ліганд максимально реалізує свої координаційні можливості. Аніони нітрату та трифторацетату беруть участь лише в утворенні водневих зв'язків (табл. В.1). Завдяки містковій функції молекули АТСК комплекси 48 і 49 побудовані з ланцюгів, показаних на рис. 3.18. В обох комплексах атом Металу має злегка деформоване в сторону тригональної піраміди тетраедричне оточення, утворене двома атомами Сульфуру, атомом Нітрогену та зв'язком C=C.

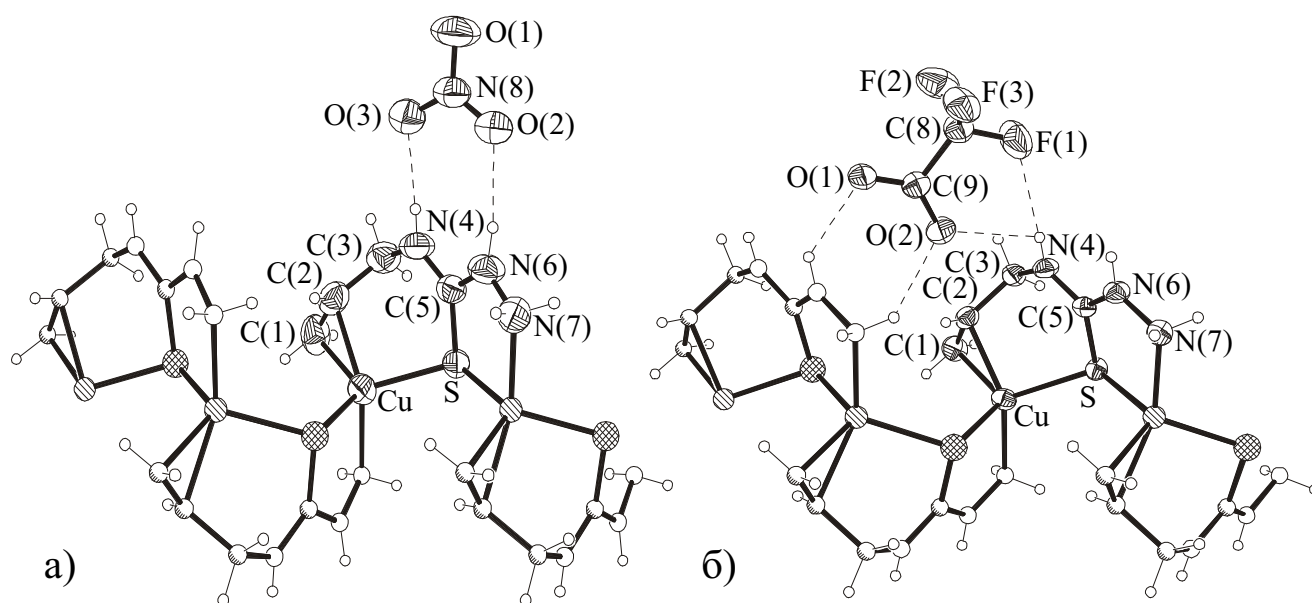


Рис. 3.18. Фрагмент полімерного ланцюга в структурах 48 (а) та 49 (б).

Вихід центрального атома з площини екваторіальних лігандів рівний 0.509 і 0.498 Å в **48** та **49** відповідно. Орієнтація π -координованого зв'язку C=C в значній мірі визначається стеричними факторами, його нахил до площини екваторіальних лігандів становить 27.3 та 33.2°. π -Взаємодія малоефективна, це видно з відносно великих відстаней Cu-*m* та невеликих значень кутів C(1)-Cu-C(2) (табл. 3.15). Однак, сам факт π -взаємодії в присутності сильнодонорних атомів S в оточенні Cu(I) є цікавий. Незважаючи на значну подібність комплексів **48** і **49**, асоціація ланцюгів в них відбувається по-різному. Внаслідок впливу характеру зовнішньосферного аніону ці сполуки кристалізуються в різних сингоніях.

Таблиця 3.15

Основні довжини зв'язків (*d*) та валентні кути (ω) в структурах π -комплексів **48** і **49**

Зв'язок	<i>d</i> , Å		Кут	ω , °	
	48	49		48	49
Cu-N(7)	2.043(3)	2.045(3)	N(7)-Cu-S	107.8(1)	111.1(1)
Cu-S	2.338(1)	2.342(1)	N(7)-Cu-S'	85.7(1)	85.52(9)
Cu-S'	2.373(1)	2.382(1)	S-Cu-S'	109.71(3)	113.34(3)
Cu-C(1)	2.124(4)	2.148(4)	N(7)-Cu- <i>m</i>	125.6(1)	123.6(1)
Cu-C(2)	2.112(4)	2.133(4)	S-Cu- <i>m</i>	109.31(4)	108.99(3)
Cu- <i>m</i>	2.004(4)	2.032(4)	S'-Cu- <i>m</i>	116.54(4)	112.59(4)
			C(1)-Cu-C(2)	36.8(2)	36.7(2)
			C(5)-S-Cu	103.2(1)	101.4(1)
			C(5)-S-Cu'	94.6(1)	93.8(1)
			Cu-S-Cu'	121.83(4)	119.82(4)
S-C(5)	1.705(4)	1.718(3)	C(1)-C(2)-C(3)	123.0(4)	122.7(4)
C(1)-C(2)	1.338(7)	1.348(5)	C(2)-C(3)-N(4)	113.7(4)	113.9(3)
C(2)-C(3)	1.509(6)	1.509(5)	C(3)-N(4)-C(5)	124.0(3)	123.4(3)
C(3)-N(4)	1.438(5)	1.459(5)	N(4)-C(5)-N(6)	116.1(3)	115.7(3)
N(4)-C(5)	1.328(5)	1.325(5)	N(4)-C(5)-S	122.2(3)	122.2(3)
C(5)-N(6)	1.339(5)	1.344(4)	N(6)-C(5)-S	121.6(3)	122.1(3)
N(6)-N(7)	1.402(5)	1.406(4)	C(5)-N(6)-N(7)	121.2(3)	122.0(3)

Продовження табл. 3.15

Зв'язок	$d, \text{Å}$		Кут	$\omega, ^\circ$	
	48	49		48	49
N(8)-O(1)	1.224(5)		N(6)-N(7)-Cu O(1)-N(8)-O(2)	113.8(2) 119.5(4)	113.2(2)
N(8)-O(2)	1.227(5)		O(1)-N(8)-O(3)	119.8(4)	
N(8)-O(3)	1.237(5)		O(2)-N(8)-O(3)	120.7(4)	
C(8)-F(1)		1.322(6)	F(1)-C(8)-F(2)		108.3(5)
C(8)-F(2)		1.330(6)	F(1)-C(8)-F(3)		105.5(4)
C(8)-F(3)		1.349(5)	F(2)-C(8)-F(3)		106.2(4)
C(8)-C(9)		1.543(6)	F(1)-C(8)-C(9)		114.1(4)
C(9)-O(1)		1.228(6)	F(2)-C(8)-C(9)		110.7(4)
C(9)-O(2)		1.234(5)	F(3)-C(8)-C(9)		111.7(4)
			O(1)-C(9)-O(2)		130.0(4)
			O(1)-C(9)-C(8)		115.3(4)
			O(2)-C(9)-C(8)		114.6(4)

3.3.2. Кристалічна структура $[\text{Cu}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{-NH-CS-NHNH}_2)_2(\text{SO}_4)]$ (**50**) [73]

Асиметрична одиниця в структурі **50** містить дві формульні одиниці, зв'язані псевдосиметрією площини ковзного відбиття a , розміщеної в площині xy . Уточнення структури з рівними довжинами зв'язків та кутів для хімічно еквівалентних атомів приводить до різкого підвищення індексів розбіжності та стандартних відхилень відповідних параметрів. Таким чином, парами хімічно еквівалентних, але кристалографічно різних атомів Металу (та молекул АТСК) є: Cu(1) і Cu(3) та Cu(2) і Cu(4) (рис. 3.19).

Дві молекули АТСК діють так само як і в структурах **48** та **49**, хелатуючи два атоми Металу. Кожна молекула ліганду з другої пари є тридентатна, оскільки атоми Сульфуру в них не є містковими. Звільнене координаційне місце в оточенні Cu(2) та Cu(4) зайняте атомом Оксигену сульфат-аніону. Таким чином, структура **50** є побудована з гофрованих полімерних ланцюгів (рис. 3.20).

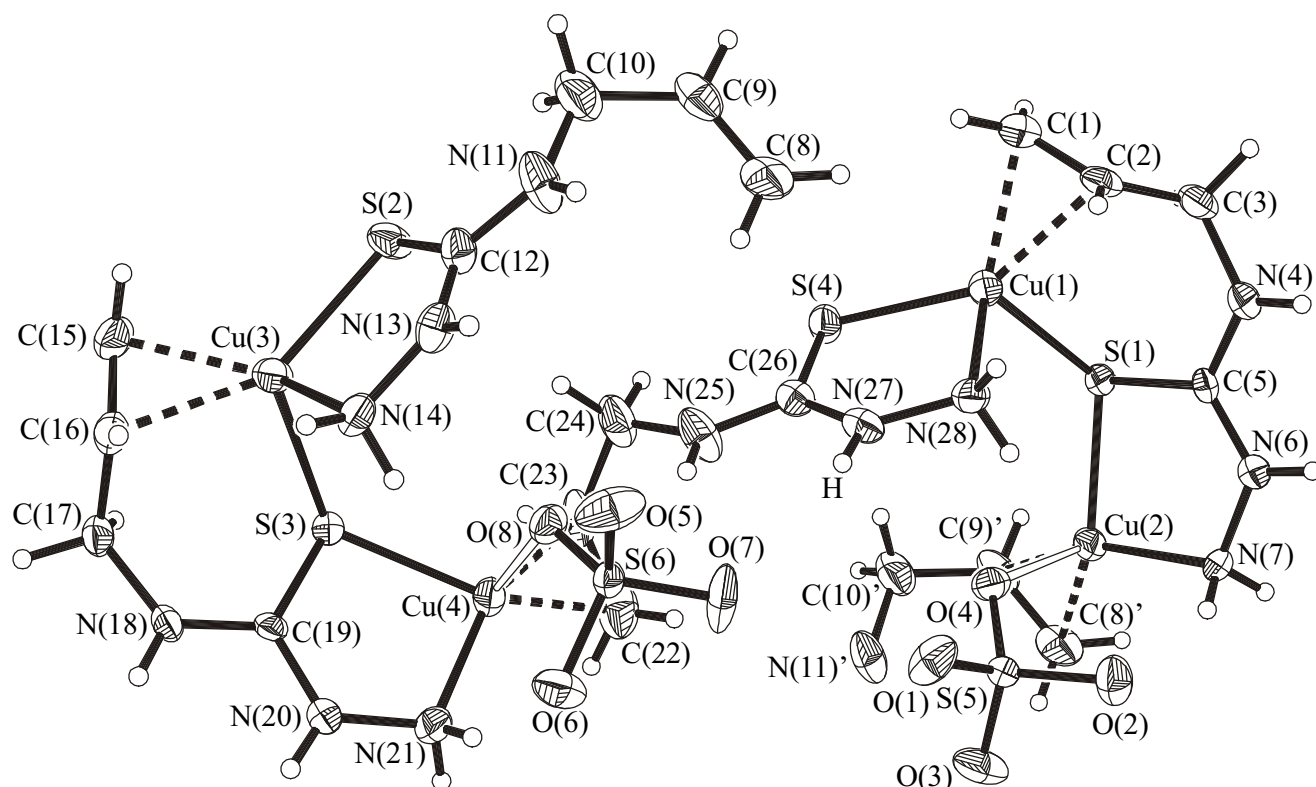


Рис. 3.19. Асиметрична одиниця в структурі **50**. Показана N,S,S-місткова та N,S-хелатуюча функції АТСК. Еліпсоїди 30%-ої імовірності.

Координаційні сфери металічних атомів мають яскраво виражену пірамідальну деформацію. Більш того, невеликі відмінності в мірі пірамідальної деформації для хімічно еквівалентних атомів корелюють зі змінами виходу (Δ) центрального атома з площини екваторіальних лігандів. Таким чином, апікальній відстані Cu(1)-S(1) 2.515(2) Å відповідає $\Delta = 0.535$ Å, а Cu(3)-S(3) 2.548(2) Å – $\Delta = 0.478$ Å. Для оточення Cu(2) та Cu(4) з більшою пірамідальною деформацією (радіус атома O на 0.4 Å менший ніж для S) спостерігається аналогічна залежність: апікальній відстані Cu(1)-O(4) 2.295(5) Å відповідає $\Delta = 0.285$ Å, а Cu(4)-O(8) 2.359(5) Å – $\Delta = 0.230$ Å. Більше того, коли координаційний поліедр атома Cu(I) пірамідально більш деформований, π -координований зв'язок C=C точніше орієнтується в площині екваторіальних лігандів: його нахил до базальної площини рівний 23.6 і 18.0° для Cu(1) і Cu(3) та 11.6 і 10.8° для Cu(2) і Cu(4), відповідно. Варто відмітити незвично високу координаційну активність атомів Металу щодо зв'язків C=C в присутності сильно донорних атомів Сульфуру.

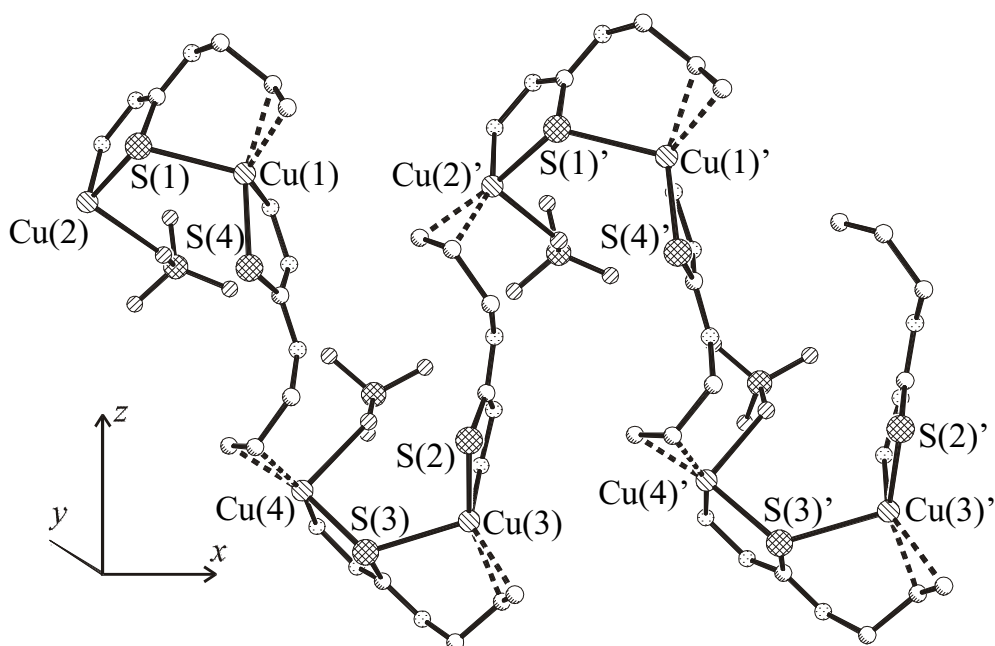


Рис. 3.20. Структура гофрованого полімерного ланцюга $[\text{Cu}_2(\text{ATCK})_2(\text{SO}_4)]_n$, орієнтованого вздовж осі a . Атоми Гідрогену не наведені. Дві кристалографічно незалежні формульні одиниці зв'язані псевдосиметрією площини a .

Дуже незвичайною є координація атомами Cu(I) сульфат-аніонів, так як згідно концепції Пірсона вони є значно жорсткішою основою, ніж кислота Cu^+ . Справді, сполука **50** виявилась другим π -комплексом, в якому сульфат-аніон (взагалі, будь-який двозарядний аніон) координується до атома Купруму(I), навіть в апікальній позиції. Варто наголосити, що це стало можливим завдяки новому методу отримання комплексів сульфату купруму(I) шляхом повільного гідролізу їх сульфаматних прекурсорів [73]. Перший такий комплекс, з катіоном аліламонію як π -лігандом, був отриманий недавно [80]. Дожвини зв'язків S-O з координованими атомами Оксигену є в середньому на 0.016 \AA довші за ті, що з некоординованим атомом O. Частково причиною цього є лібраційний рух аніону навколо фіксованого S-O зв'язку, що видно по еліпсоїдах теплових коливань атомів (рис. 3.19). Розгалужена система міцних водневих зв'язків типу N-H...O завершує формування структури (табл. В.1).

Таблиця 3.16

Основні довжини зв'язків (d) та валентні кути (ω) в структурі π -комплексу **50**

Зв'язок	$d, \text{Å}$	Кут	$\omega, ^\circ$
Cu(1)-S(4)	2.251(2)	$m(1)$ -Cu(1)-N(28)	118.8(3)
Cu(1)-S(1)	2.515(2)	C(1)-Cu(1)-C(2)	37.8(3)
Cu(1)-N(28)	2.084(7)	$m(1)$ -Cu(1)-S(4)	132.8(2)
Cu(1)-C(1)	2.105(8)	N(28)-Cu(1)-S(4)	87.6(2)
Cu(1)-C(2)	2.110(7)	$m(1)$ -Cu(1)-S(1)	103.3(2)
Cu(1)- $m(1)$	1.994(7)	N(28)-Cu(1)-S(1)	100.8(2)
C(1)-C(2)	1.37(1)	S(1)-Cu(1)-S(4)	109.49(8)
S(4)-C(26)	1.702(8)	C(5)-S(1)-Cu(1)	95.8(3)
		C(26)-S(4)-Cu(1)	95.9(3)
Cu(2)-S(1)	2.265(2)	$m(2)$ -Cu(2)-N(7)	135.8(4)
Cu(2)-O(4)	2.295(5)	C(8)-Cu(2)-C(9)	38.8(4)
Cu(2)-N(7)	2.026(6)	$m(2)$ -Cu(2)-S(1)	128.4(3)
Cu(2)-C(8)	2.042(8)	N(7)-Cu(2)-S(1)	89.5(2)
Cu(2)-C(9)	2.053(9)	$m(2)$ -Cu(2)-O(4)	104.0(3)
Cu(2)- $m(2)$	1.931(8)	N(7)-Cu(2)-O(4)	90.5(2)
C(8)-C(9)	1.36(2)	S(1)-Cu(2)-O(4)	97.4(2)
S(1)-C(5)	1.733(7)	Cu(1)-S(1)-Cu(2)	121.09(8)
		C(5)-S(1)-Cu(2)	94.3(3)
S(5)-O(4)	1.475(6)	S(5)-O(4)-Cu(2)	127.9(3)
Cu(3)-S(2)	2.255(2)	$m(3)$ -Cu(3)-N(14)	122.4(3)
Cu(3)-S(3)	2.548(2)	C(15)-Cu(3)-C(16)	37.6(4)
Cu(3)-N(14)	2.067(7)	$m(3)$ -Cu(3)-S(2)	132.9(2)
Cu(3)-C(15)	2.080(8)	N(14)-Cu(3)-S(2)	87.8(2)
Cu(3)-C(16)	2.094(8)	$m(3)$ -Cu(3)-S(3)	100.6(2)
Cu(3)- $m(3)$	1.976(8)	N(14)-Cu(3)-S(3)	99.8(2)
C(15)-C(16)	1.34(1)	S(2)-Cu(3)-S(3)	109.30(9)
S(2)-C(12)	1.693(8)	C(12)-S(2)-Cu(3)	96.3(3)

Продовження табл. 3.16

Зв'язок	$d, \text{Å}$	Кут	$\omega, ^\circ$
		C(19)-S(3)-Cu(3)	95.3(3)
Cu(4)-S(3)	2.256(2)	<i>m</i> (4)-Cu(4)-N(21)	138.1(4)
Cu(4)-O(8)	2.359(5)	C(22)-Cu(4)-C(23)	39.1(4)
Cu(4)-N(21)	2.020(7)	<i>m</i> (4)-Cu(4)-S(3)	128.8(3)
Cu(4)-C(22)	2.031(9)	N(21)-Cu(4)-S(3)	88.8(2)
Cu(4)-C(23)	2.060(9)	<i>m</i> (4)-Cu(4)-O(8)	102.6(3)
Cu(4)- <i>m</i> (4)	1.928(9)	N(21)-Cu(4)-O(8)	88.6(3)
C(22)-C(23)	1.37(2)	S(3)-Cu(4)-O	96.2(1)
S(3)-C(19)	1.703(7)	Cu(3)-S(3)-Cu(4)	121.90(8)
		C(19)-S(3)-Cu(4)	95.0(2)
S(6)-O(8)	1.477(5)	S(6)-O(8)-Cu(4)	128.6(3)

3.3.3. Кристалічна структура $[Cu^I(C_3H_5-NH-CS-NHNH_2)(C_3H_5-NH-CS-NHNH_3)]SiF_6$ (**51**)

Моноядерний комплекс **51** побудований з двозарядних катіонів $[Cu^I(ATCK)(H^+ATCK)]^{2+}$ та аніонів SiF_6^{2-} (рис. 3.21), зв'язаних між собою системою міцних водневих зв'язків (табл. В.1). Молекула АТСК S,N-хелатує атом Металу тіосемікарбазидною групою, при цьому алільний замісник не бере участі у взаємодії Cu-(C=C). Інший співліганд, катіон H^+ATCK втрачає здатність до S,N-хелатування внаслідок зв'язування електронної пари атома Нітрогену з катіоном H^+ . Проте, хелатний цикл реалізується за участю групи C=C та слабо зв'язаного атома S(1), що є в апікальній вершині координаційного поліедру атома Металу. Останній має тригонально-пірамідальне оточення, утворене двома атомами Сульфуру (один з них в апікальній позиції), атомом Нітрогену та зв'язком C=C. Вихід центрального атома з площини екваторіальних лігандів рівний 0.521 Å. Нахил зв'язку C=C до площини екваторіальних лігандів становить 30.8°. Відносно велика відстань Cu-*m* 2.000(4) Å вказує на невелику ефективність π -взаємодії. При цьому варто відмітити уявне скорочення координованого зв'язку C=C, характерне для невеликого локального розпорядкування або лібраційного руху алільної групи.

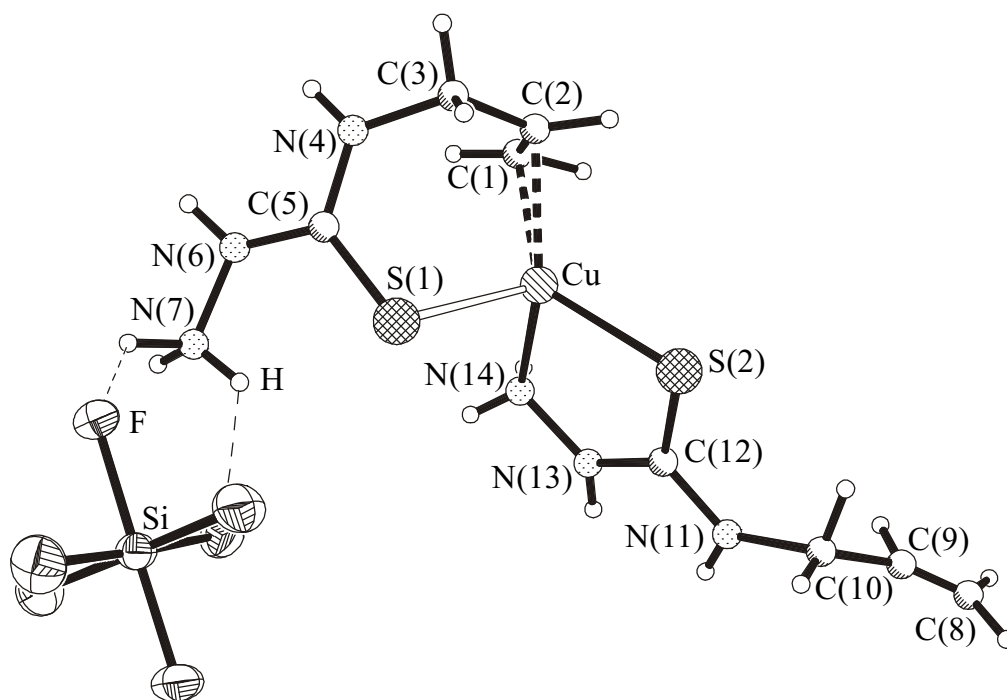


Рис. 3.21. Будова моноядерного катіонного комплексу **51**. Теплові еліпсоїди 30%-ої імовірності показані лише для гексафторсилікатної групи.

Унікальною є функція тіоамідного атома Сульфуру, що виконує роль слабозв'язаного термінального ліганду (табл. 3.17). Це є перший приклад обмеженої реалізації координаційних можливостей тіокарбонільного атому S на фоні π -взаємодії Cu(I)-(C=C). Варте уваги і те, що C=C зв'язок виштовхує з екваторіального положення один з атомів S у вершину піраміди. Така поведінка не вписується в ряд лігандів, який характеризує їх здатність координуватися з атомом Купруму(I): $\text{NO}_3^- < \text{C}=\text{C} \leq \text{N}(\text{H}) \leq \text{N}(\equiv\text{C}) < \text{Cl}^- \approx \text{S}(=\text{C})$ [36]. Незвично висока здатність олефінової групи координуватись з атомом Купруму зумовлена ефектом хелатування, про що детальніше йтиметься в наступному розділі.

Таблиця 3.17

Основні довжини зв'язків (d) та валентні кути (ω) в структурі π -комплексу **51**

Зв'язок	$d, \text{Å}$	Кут	$\omega, ^\circ$
Cu-N(14)	2.057(3)	<i>m</i> -Cu-N(14)	124.7(1)
Cu-C(1)	2.096(4)	<i>m</i> -Cu-S(2)	128.14(4)
Cu-C(2)	2.110(4)	N(14)-Cu-S(2)	87.70(9)
Cu- <i>m</i>	2.000(4)	<i>m</i> -Cu-S(1)	103.95(3)
Cu-S(2)	2.291(1)	N(14)-Cu-S(1)	101.2(1)
Cu-S(1)	2.453(1)	S(1)-Cu-S(2)	107.89(5)
		C(1)-Cu-C(2)	36.1(2)
S(1)-C(5)	1.694(3)	C(5)-S(1)-Cu	93.7(1)
C(1)-C(2)	1.303(7)	C(1)-C(2)-C(3)	123.6(5)
C(2)-C(3)	1.510(7)	C(2)-C(3)-N(4)	113.6(4)
C(3)-N(4)	1.440(5)	C(3)-N(4)-C(5)	122.5(3)
N(4)-C(5)	1.321(5)	N(4)-C(5)-N(6)	115.3(3)
C(5)-N(6)	1.352(5)	C(5)-N(6)-N(7)	120.1(3)
N(6)-N(7)	1.395(4)	N(4)-C(5)-S(1)	123.3(3)
N(7)-H(7A)	0.88(2)	N(6)-C(5)-S(1)	121.3(3)
N(7)-H(7B)	0.88(2)	C(12)-S(2)-Cu	95.3(1)
N(7)-H(7C)	0.88(2)	C(8)-C(9)-C(10)	153(1)
S(2)-C(12)	1.694(4)	C(9)-C(10)-N(11)	110.5(5)
C(8)-C(9)	0.99(1)	C(10)-N(11)-C(12)	126.4(4)
C(9)-C(10)	1.51(1)	N(11)-C(12)-N(13)	115.0(3)
C(10)-N(11)	1.458(6)	C(12)-N(13)-N(14)	122.2(3)
N(11)-C(12)	1.331(5)	N(11)-C(12)-S(2)	122.0(3)
C(12)-N(13)	1.340(5)	N(13)-C(12)-S(2)	123.0(3)
N(13)-N(14)	1.394(4)	N(13)-N(14)-Cu	111.6(2)
Si-F	1.669(3)-1.695(2)	F-Si-F	88.5(1)-91.7(1); 177.2(1)-179.2(1)