

Львівський національний університет імені Івана Франка

На правах рукопису

Філінчук Ярослав Євстафійович

УДК 548.736:546.561

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

02.00.01 – неорганічна хімія

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Науковий керівник

Миськів Мар'ян Григорович

доктор хімічних наук, професор

Львів – 2002

ЗМІСТ

ВСТУП.....	7
РОЗДІЛ 1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	11
1.1. ВЗАЄМОДІЯ $\text{Cu(I)-(C}\equiv\text{C)}$ В ПРИСУТНОСТІ АЗОМЕТИНОВИХ СПІВЛІГАНДІВ.....	11
1.1.1. Кристалічна структура $[\text{Cu}\{(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{CH}=\text{N}-)_2\text{C}_6\text{H}_{10}\}(\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}_2)]\text{PF}_6$	12
1.1.2. Кристалічна структура $[\text{Cu}(2\text{-гідроксихіноксалін})_2(\text{CH}_2=\text{CH}_2)]\text{ClO}_4$	14
1.1.3. Кристалічна структура $[\text{Cu}_2\{(\text{C}_3\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3))_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}\}_2][\text{BPh}_4]_2$ та споріднених комплексів.....	15
1.1.4. Роль π -взаємодії $\text{Cu-(C}\equiv\text{C)}$ в комплексах з азометиновими лігандами.....	18
1.2. КУПРОГАЛОГЕНІДНІ π -КОМПЛЕКСИ З ПРОТОНОВАНИМИ АЗОТИСТИМИ ОСНОВАМИ.....	19
1.2.1. Кристалічна структура $[\text{Cu}^I\text{X}_2(\text{C}_3\text{H}_5-\text{NH}_3)]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$).....	21
1.2.2. Кристалічна структура $[\text{Cu}^I_2\text{Cl}_3(\text{C}_3\text{H}_5-\text{NH}_3)_2]\text{CuCl}_2$	23
1.2.3. Кристалічна структура $[\text{Cu}^I\text{X}_2(\text{C}_3\text{H}_5-\text{NH}_2-\text{C}_3\text{H}_5)]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$).....	24
1.2.4. Кристалічна структура $[\text{Cu}^I_2\text{X}_3(\text{C}_3\text{H}_5-\text{NH}_2-\text{C}_3\text{H}_5)]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$).....	26
1.2.5. Кристалічна структура $[\text{Cu}^I_7\text{X}_9(\text{C}_3\text{H}_5-\text{NH}_2-\text{C}_3\text{H}_5)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$).....	27
1.2.6. Кристалічна структура $[\text{Cu}^I\text{X}_2\{(\text{C}_3\text{H}_5-\text{SC}(\text{-NH}_2)_2)\}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$).....	28
1.2.7. Кристалічна структура $[\text{Cu}^I\text{Cl}_2(\text{H}^+\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO})]\cdot\text{H}_2\text{O}$	29
1.3. КОМПЛЕКСИ Cu(I) З ТІОАМІДНИМИ ЛІГАНДАМИ.....	30
1.3.1. Кристалічна структура $[\text{CuCl}(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)_2]$ та $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)_3]\text{Cl}$	31
1.3.2. Кристалічна структура $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)_3]o\text{-HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}$ та $[\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_5-\text{NHCSNH}_2)_3]\text{NO}_3$	32
1.3.3. Кристалічна структура $[\text{Cu}_2(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)_6]\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$	32
1.3.4. Кристалічна структура $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{C}_2\text{H}_5-\text{NHCSNH}_2)_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$ та $[\text{Cu}_4\text{Cl}_4(\text{C}_3\text{H}_5-\text{NHCSNH}_2)_6]$	33
1.3.5. Кристалічна структура $[\text{Cu}_2(\text{C}_3\text{H}_5-\text{NHCSNH}-\text{C}_3\text{H}_5)_6](\text{NO}_3)_2$ та $[\text{Cu}_2(\text{C}_3\text{H}_5-\text{NHCSNH}_2)_6]\text{SiF}_6$	33
1.3.6. Кристалічна структура π -комплексу $[\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_5-\text{NHCSNH}_2)(\text{CH}_3\text{CN})]\text{NO}_3$	34
1.4. ВИСНОВКИ З ОГЛЯДУ ЛІТЕРАТУРИ.....	35

3.3.3. Кристалічна структура

$[Cu^I(C_3H_5-NH-CS-NHNH_2)(C_3H_5-NH-CS-NHNH_3)]SiF_6$ 93

РОЗДІЛ 4 ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ..... 96

4.1. ЗАКОНОМІРНОСТІ БУДОВИ КООРДИНАЦІЙНОЇ СФЕРИ АТОМА CU(I) 96

4.1.1. Деформація координаційного поліедра 96

4.1.2. Геометрія координаційного поліедра та ефективність

взаємодії Cu-(C=C)..... 99

4.2. ВПЛИВ ЕЛЕКТРОНОДОНОРНИХ ГРУП НА ВЗАЄМОДІЮ CU-(C=C) 108

4.3. РОЛЬ ТИПУ ГАЛОГЕНІДНИХ АТОМІВ ТА МІЦНИХ ВОДНЕВИХ ЗВ'ЯЗКІВ У ФОРМУВАННІ
СТРУКТУР π -КОМПЛЕКСІВ 112

4.4. СТРУКТУРОФОРМУЮЧА РОЛЬ ЛІГАНДІВ В π -КОМПЛЕКСАХ КУПРУМУ(I)..... 121

ВИСНОВКИ 127

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ..... 129

ДОДАТОК А..... 141

ДОДАТОК Б 154

ДОДАТОК В 184

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

AA	– аліламін;
АБА	– N-алілбензальдімін;
АГУ ⁺	– катіон N-алілгуанідинію;
АДБА	– N-аліл-4-(N',N'-диметиламіно)-бензальдімін;
АЗАА	– азин алілацетону;
АІТУ ⁺	– катіон S-алілізотіуронію;
АТСК	– 4-алілтіосемікарбазид;
АФА	– N-аліл-2-фуриралаьдімін;
ДАА	– діаліламін;
ДАГУ ⁺	– катіон N,N'-диалілгуанідинію;
ДАІТУ ⁺	– катіон N,N'-диаліл-S-етилізотіуронію;
ОАА	– оксим алілацетону;
ТАГУ ⁺	– катіон N,N',N''-триалілгуанідинію;
Літ.	– літературне посилання;
М	– атом Металу;
МНК	– метод найменших квадратів;
пр. гр.	– просторова група;
ц.а.	– центральний атом;
$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma, V$	– параметри та об'єм елементарної комірки;
$B_{ізо}, U_{ізо}, B_{екв}, U_{екв}$	– теплові параметри атомів;
d	– міжатомна відстань;
$F(000)$	– структурна амплітуда відбиття з індексами 000;
$ F_{hkl} $	– структурна амплітуда;
G	– ступінь заселеності атомами правильної системи точок;
Goof	– добротність уточнення (goodness of fit);
h, k, l	– індекси відбиття рентгенівських променів кристалом;
L	– ліганд;
$L_{ап.}$	– атом, що займає положення апікального ліганду;

$L_{\text{гет.}}$	– гетероатом, що займає положення екваторіального ліганду;
$L_{\text{екв.}}$	– атом, що займає положення екваторіального ліганду;
$m, m(1), m(2)\dots$	– середини координованих зв'язків C=C;
$N_{\text{вим.}}$ та $N_{\text{незал.}}$	– кількість вимірних та спостережуваних рефлексів;
P	– кількість уточнюваних параметрів;
q	– розрахований ефективний заряд на атомі;
$R1, wR1, wR2$	– індекси розбіжності;
w	– коефіцієнт вагової схеми;
X	– атом Галогену (Cl, Br);
x, y, z	– координати атомів у частках періодів ґратки, на рисунках – кристалографічні осі;
Z	– кількість формульних одиниць в елементарній комірці;
$\delta(\text{Cu-C})$	– різниця довжини двох контактів Cu-C;
Δ	– вихід атома Металу з площини екваторіальних лігандів;
(Δ/σ)	– зміщення параметру в циклі уточнення в одиницях σ ;
$\Delta\rho$	– висота піку залишкової електронної густини;
ε	– коефіцієнт екстинкції;
μ	– лінійний коефіцієнт поглинання;
2θ	– кут дифракції;
$\rho_{\text{вим.}}$ та $\rho_{\text{розрах.}}$	– виміряна та рентгенівська густина;
σ	– стандартне відхилення;
τ	– кут між зв'язком C=C та площиною екваторіальних лігандів.