

N-АЛІЛУРОТРОПНІЙ ЯК УНІКАЛЬНИЙ СТРУКТУРОФОРМУЮЧИЙ ЛІГАНД У π -КОМПЛЕКСАХ З CuX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3$)

Кінжибало В.В.

Львівський національний університет імені Івана Франка
kinzhybalo@gmx.net

Методом зміннострумного електрохімічного синтезу [1] було добуто та рентгеноструктурно досліджено низку комплексів $[\mu^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{N}_4(\text{CH}_2)_6]\text{Cu}_2\text{Cl}_3$ (**I**); $[\mu\text{-C}_3\text{H}_5\text{N}_4(\text{CH}_2)_6]\text{Cu}_2\text{Cl}_3$ (**II**); $[\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_4(\text{CH}_2)_6]\text{CuCl}_2$ (**III**); $[\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_4(\text{CH}_2)_6]_2\text{Cu}_3\text{Br}_{4.63}\text{Cl}_{0.37}$ (**IV**); $[\text{Cu}\{\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_4(\text{CH}_2)_6\}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**V**). Синтез проводили на мідних електродах, виходячи з етанольного або ацетонітрильного розчинів відповідних солей купруму(II) і N-алілуротропінію. У випадку купрохлоридних комплексів в залежності від кислотності реакційного середовища утворюються три різні сполуки: **I**, **II** і **III**.

У комплексі **I** N-алілуротропіній є тричі містковим π, n, n -лігандом і зв'язує сусідні центросиметричні фрагменти $[\text{Cu}_4\text{Cl}_6]^{2-}$ у двовимірні шари, перпендикулярні до $[001]$, товщиною $\approx 12.4\text{Å}$. Різним є координаційне оточення двох кристалографічно незалежних атомів: Cu1 – тригональна піраміда з атома N ліганду, подвійного зв'язку алільної групи і атома Cl в екваторіальних положеннях, а також ще одного атома Cl в апікальній позиції; Cu2 – тетраедр з трьох атомів Cl і одного атома N. Цікаво зауважити, що склад комплексу **II** є ідентичним до складу **I**, але структура є зовсім іншою: **I** – пр.гр. $C 2/c$, **II** – пр.гр. $P \bar{1}$, тобто **II** є поліморфною модифікацією **I**. Детальніший розгляд структури **II** виявляє певну структурну спорідненість двох комплексів. Структура **II** складається з полімерних фрагментів $[\text{Cu}_4\text{Cl}_6]^{2-}_\infty$, які фактично є продуктами об'єднання неорганічних фрагментів $[\text{Cu}_4\text{Cl}_6]^{2-}$ сполуки **I**. Заміщення атома N в координаційній сфері π -координованого атома Cu на атом Cl сусіднього фрагменту веде до утворення полімерних фрагментів і зменшення дентатності N-алілуротропінію до двох. Структура сполуки **III** складається з острівних фрагментів $[(\text{C}_3\text{H}_5)\text{N}_4(\text{CH}_2)_6]\text{CuCl}_2$, а N-алілуротропіній є монодентатним n -лігандом. Тригональне оточення атома Cu складається з двох атомів Cl і одного атома N ліганду. Розпорядкована алільна група не бере участі у π -взаємодії з координаційно ненасиченим атомом купруму [2].

Майже повне заміщення Cl на Br веде до пригнічення π -взаємодії й утворення сполуки **IV**. Полімерний неорганічний фрагмент $[\text{Cu}_3\text{Br}_{4.63}\text{Cl}_{0.37}]^{2-}_\infty$, паралельний до $[100]$, містить три кристалографічно незалежних атоми Cu, два з яких тетраедрично оточені трьома атомами галогену і атомом N ліганду, а третій тригонально-пірамідально оточений чотирма атомами галогену. N-алілуротропіній є монодентатним n -лігандом, алільна група не бере участі в π -взаємодії. Заміна галоген-аніону на NO_3^- веде до іншої архітектури структури **V**: координаційне оточення атома Cu є тригонально-пірамідальним і складається з подвійного зв'язку і атома N двох сусідніх частинок ліганду і атома O нітрато-групи в екваторіальних положеннях, а також молекули води в апікальній позиції. N-алілуротропіній є бідентатним π, n -лігандом і з'єднує координаційні центри в металоорганічні ланцюги, паралельні до $[001]$. Дві нітрато-групи і дві молекули води беруть участь у системі розгалужених водневих зв'язків типу $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$ ($d(\text{H}\dots\text{O})$ 1,75(5)–2,05(7)Å; $\omega(\text{O}-\text{H}\dots\text{O})$ 157(3)–174(3)°), які стабілізують структуру. Отже структуроформуюча роль N-алілуротропінію в значній мірі проявляється в залежності від типу аніону, утворюючи каркасні, полімерні аніони з Cu(I).



1. Михалічко, Б. М., Миськів, М. Г. Патент України, UA № 25450 А // Бюл. 1998. № 6.
2. Кінжибало В.В., Миськів М.Г., Давыдов В.Н. // Коорд. химия. 2002. Т. 28. № 12. С. 927-933.