

Львівський національний університет імені Івана Франка
Міністерства освіти і науки України

Львівський національний університет імені Івана Франка
Міністерства освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

АРДАН БОГДАН РОМАНОВИЧ

УДК 546;548;548.736:546.561

ДИСЕРТАЦІЯ
СИНТЕЗ ТА СТЕРЕОХІМІЯ π -КОМПЛЕКСІВ СОЛЕЙ КУПРУМУ(І) З
АЛІЛЬНИМИ ПОХІДНИМИ 1,3,4-ТІАДІАЗОЛІВ

02.00.01 – неорганічна хімія

Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

 Б.Р. Ардан

Науковий керівник Миськів Мар'ян Григорович, доктор хімічних наук,
професор

Львів – 2017

Анотація

Ардан Б.Р. Синтез та стереохімія π -комплексів солей купруму(I) з алільними похідними 1,3,4-тіадіазолів – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук (доктора філософії) за спеціальністю 02.00.01 «Неорганічна хімія» (102 – Хімія) – Львівський національний університет імені Івана Франка – Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, 2017.

Дисертаційна робота присвячена зміннострумному електрохімічному (та, частково, прямому) синтезу комплексів купруму(I) з N- чи S-алільними похідними 1,3,4-тіадіазолу і встановленню особливостей впливу органічного ліганду на будову результуючої координаційної сполуки та основних закономірностей у змінах структури комплексів. Виявити роль слабких взаємодій у кристалічній інженерії отриманих сполук. У вигляді якісних монокристалів отримано 22 нові сполуки купруму(I), серед яких один σ -комплекс з азанідним аніоном та 21 π -комплекс Cu(I); проведено дослідження їх кристалічної будови методом монокристалу. Окрім цього, для вивчення їх будови використано методи ІЧ та раманівської спектроскопії, проведено квантовохімічні (DFT) розрахунки, а також кристалохімічний аналіз результатів експерименту.

Це перші металокомплекси з алільними похідними 1,3,4-тіадіазолів, з якими не було відомо жодного металокомплексу, хоча вихідні ліганди вже були раніше описані в літературі. Встановлено закономірності побудови координаційних сполук купруму(I) з алільними похідними 1,3,4-тіадіазолу, а також з'ясовано вплив слабких взаємодій на їх архітектуру. Спектральні дані підтверджують значну силу Cu(I)-(C=C) взаємодії для досліджених сполук.

Як ліганди досліджені 2-аліламіно-5-метил-1,3,4-тіадіазол (**L1**); 2-аліламіно-5-феніл-1,3,4-тіадіазол (**HL2**); 2,5-біс(аліламіно)-1,3,4-тіадіазол (**L3**); 2-алілтіо-5-аміно-1,3,4-тіадіазол (**L4**); 2,5-біс(алілтіо)-1,3,4-тіадіазол (**L5**).

Встановлено, що моноалільні похідні 1,3,4-тіадіазолу поводять себе як тридентатні π, σ -ліганди та проявляють тенденцію до формування стійких катіонних димерних фрагментів $\{\text{Cu}_2\text{L}_2\}^{2+}$ (*L1*, *L4*) (типово – центросиметричних), в яких вони координовані до металічних центрів за допомогою олефінового зв'язку $\text{C}=\text{C}$ та двох атомів нітрогену N двох сусідніх молекул лігандів. Диалільні похідні (*L3*, *L5*) проявляють себе як тетрадентатні хелатно-місткові ліганди, координуючись до кожного з двох атомів Cu(I) одним атомом нітрогену тіадіазольного циклу та одним подвійним зв'язком алільної групи. Координаційний фрагмент при цьому доповнюється завдяки містковій функції атомів відповідних аніонів (Cl , H_2NSO_3).

Показано, що зв'язок $\text{C}=\text{C}$ алільної групи, перебуваючи в молекулі ліганду разом із амінною(тіольною) групами та тіадіазольним циклом успішно виборює місце в координаційному поліедри купруму(I). Варто зауважити, що в жодному з досліджуваних комплексів алільовна аміно- чи тіоло-група в координації металу участі не бере, на відміну від нітрогенів тіадіазольного циклу, імовірно – через певні просторові утруднення та значну стабілізацію три-шестичленних димерів $\{\text{Cu}_2\text{L}_2\}^{2+}$.

Координаційні сполуки $[\text{Cu}_2(\text{L1})_2]\text{SiF}_6 \cdot \{\text{C}_6\text{H}_6\}$ та $[\text{Cu}_2(\text{L4})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{SiF}_6)] \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (обидва – π -комплекси) є другим та третім виявленими прикладами рідкісної взаємодії $\text{Cu}^{\text{I}}-\text{F}$ (SiF_6^{2-}) між π -координованим йоном купруму(I) та флуором гексафлуоросилікат-аніону.

Показано, що завдяки зміні кількості алільних груп в молекулі органічного ліганду можна одержувати структурні фрагменти різної архітектури.

У дисертаційній роботі вперше

– методом зміннострумного електрохімічного синтезу (та частково безпосередньою взаємодією компонентів) отримано у вигляді якісних монокристалів 22 нові сполуки з алільними похідними 1,3,4-тіадіазолу, серед них – 1 σ -комплекс та 21 π -комплекси купруму(I);

- для алільних π -комплексів купруму(I) проведено DFT-розрахунки щодо оптимізації геометрії структури та інтерпретації спектрів;
- встановлено основні закономірності зміни будови цих сполук в залежності від ліганду, а також вплив слабких взаємодій на архітектуру згаданих комплексів.

Практичне значення одержаних результатів полягає у наступному:

- Отримані результати містять знання про кристалічну структуру вперше добутих π -комплексів купруму(I) з алільними похідними 1,3,4-тіадіазолу, її аналіз та встановлення закономірностей поглиблюють розуміння стереохімії π -координаційних сполук купруму(I) з гетероатомними гетероциклічними лігандами.

– Результати можуть бути використані фахівцями, котрі працюють у галузях металокомплексного каталізу, кристалічної інженерії та створення нових функціональних матеріалів.

– Дані рентгеноструктурного дослідження більшості сполук поповнили Кембриджський банк кристалографічних даних

Ключові слова: π -комплекси купруму(I), кристалічна структура, 1,3,4-тіадіазоли, алільні похідні, кристалічна інженерія.

Список публікацій здобувача

Роботи, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. **Ardan B.** First N-allyl-thiadiazole copper(I) π -complexes: synthesis and structural peculiarities of $[\text{Cu}(\text{L})\text{CF}_3\text{SO}_3]$ and $[\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{SiF}_6)\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ compounds (L = 2-(allyl)-amino-5-methyl-1,3,4-thiadiazole) / B. Ardan, Yu. Slyvka, E. Goreshnik, M. Mys'kiv // Acta Chim. Slov. – 2013. – Vol. 60, No. 3. – P. 484–490.

Особистий внесок здобувача: синтез монокристалів сполук проводився самостійно, отримання дифракційних масивів – спільно з к.х.н. Горешніком Є. А. Кристалохімічний аналіз структури комплексів і обговорення результатів проводилося за участю всіх авторів. Написання і оформлення статті проводилося спільно з проф. Миськівим М. Г.

2. Slyvka Yu. A new tetranuclear copper(I) complex based on allyl(5-phenyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)azanide ligand: synthesis and structural characterization / Yu. Slyvka, E. Goreshnik, **B. Ardan**, G. Veryasov, D. Morozov, M. Mys'kiv // J. Mol. Struct. – 2015. – Vol. 1086. – P. 125–130.

Особистий внесок здобувача: синтез монокристалів сполуки проводився самостійно, отримання дифракційного масиву – спільно з к.х.н. Горешніком Є. А. Кристалохімічний аналіз структури комплексу і обговорення результатів проводилося за участю всіх авторів. Написання і оформлення статті проводилося спільно з проф. Миськівим М. Г.

3. Goreshnik E. A. Solvated copper(I) hexafluorosilicate π -complexes based on $[\text{Cu}_2(\text{amtd})_2]^{2+}$ (amtd = 2-allylamino-5-methyl-1,3,4-thiadiazole) dimer / E. A. Goreshnik, G. Veryasov, D. Morozov, Yu. Slyvka, **B. Ardan**, M. G. Mys'kiv // J. Organomet. Chem. – 2016. – Vol. 810, No. 15. – P. 1–11.

Особистий внесок здобувача: синтез монокристалів сполук проводився самостійно, отримання дифракційних масивів – спільно з к.х.н. Горешніком Є. А. Кристалохімічний аналіз структури комплексів і обговорення результатів проводилося за участю всіх авторів. Написання і оформлення статті проводилося спільно з проф. Миськівим М. Г.

4. **Ардан Б.** Вплив нековалентних взаємодій у структурній побудові π -комплексів Cu_2SiF_6 з алільними похідними 1,3,4-тіадіазолу / Б. Ардан // Вісн. Львів. Універ. Сер. Хім. – 2016. – Вип. 57, Ч. 1. – с. 138–147.

5. **Ardan B.** Ligand forced dimerization of copper(I)-olefin complexes bearing 1,3,4-thiadiazole core / B. Ardan, V. Kinzhybalo, Yu. Slyvka, O. Shyuka, M. Luk'yanov, T. Lis, M. Mys'kiv // Acta Cryst. Sect. C – 2017. – Vol. C73. – P. 36–46.

Особистий внесок здобувача: синтез монокристалів сполук проводився самостійно, отримання дифракційних масивів – спільно з доктором Кінжибалом В. В. Кристалохімічний аналіз структури комплексів і обговорення результатів проводилося за участю всіх авторів. Написання і оформлення статті проводилося спільно з проф. Миськівим М. Г.

Роботи, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

6. Лукьянов М. Ю. Кристаллическая инженерия π -комплексов меди(I) с аллильными производными аминонитрилов, тиадиазолов и тетразолов / М. Ю. Лукьянов, **Б. Р. Ардан**, Ю. И. Сливка // Тезисы докладов: XIX международная молодежная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых “Ломоносов – 2012”, секция химии – Москва, 9–13 апреля 2012 г. – С. 284.

7. **Ардан Б. Р.** Перші π -комплекси Cu(I) з алільными похідними 1,3,4-тіадіазолів: синтез і стереохімія / Б. Р. Ардан, Ю. І. Сливка // Збірка тез доповідей: Тринадцята Всеукраїнська конференція студентів та аспірантів “Сучасні проблеми хімії”. – Київ, 25–27 квітня 2012 р. – Київ: Видавничо-поліграфічний центр “Київський університет”, 2012. – С. 43.

8. Goreshnik E. π -complexes of copper(I) fluorine containing salts with some allyl-derivatives of tetrazoles and thiadiazoles / E. Goreshnik, **B. Ardan**, Yu. Slyvka, N. Pokhodylo, M. Mys`kiv // Book of Abstracts: The 8th Japanese–French Joint Seminar on Fluorine Chemistry, Kyoto, Japan, July 19–21, 2012. – P. 87–90.

9. **Ардан Б.** Роль сульфовмісних аніонів у кристалічній інженерії π -комплексів Cu(I) з 2-(N-аліл)-аміно-5-метил-1,3,4-тіадіазолом / Б. Ардан, Ю. Сливка, Є. Горешнік, М. Миськів // Збірник наукових праць: XIV Наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2013”. – Львів, 26–29 травня 2013 р. – Львів: Видавничий центр Львівського національного університету імені Івана Франка, 2013. – С. Н21.

10. Slyvka Yu. Thiadiazole and some polyazole allyl derivatives – unique tools for the certain structural engineering of copper(I) and silver(I) π, σ -complexes / Yu. Slyvka, **B. Ardan**, O. Pavlyuk, M. Mys`kiv // Book of Abstracts: XIX International Seminar on Physics and Chemistry of Solids and Advanced Materials, Czestochowa, Poland, June 12–15, 2013. – P. 34.

11. Goreshnik E. Copper(I) salts π -complexes with some allyl-derivatives of tetrazole and thiadiazole / E. Goreshnik, **B. Ardan**, Yu. Slyvka, N. Pokhodylo, M. Mys'kiv // Book of Abstracts: 22nd Croatian-Slovenian Crystallographic Meeting, Biograd, Croatia, June 12–16, 2013. – P. 41.

12. Slyvka Yu. I. N-Allyl-1,3,4-thiadiazoles – suitable ligands for a construction of copper(I) π,σ -complexes / Yu. I. Slyvka, **B. R. Ardan**, E. A. Goreshnik, M. G. Mys'kiv // XIX Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних учених: Тези доповідей, 7–11 вересня 2014 р. – Одеса, 2014. – С. 21.

13. Сливка Ю. Стереохімія π -комплексів Cu(I) з алільними похідними 1,3,4-тіадіазолу / Ю. Сливка, **Б. Ардан**, Є. Горешнік, М. Лук'янов, М. Миськів // Збірник наукових праць: XV Наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2015”. – Львів, 24–27 травня 2015 р. – Львів: Видавничий центр Львівського національного університету імені Івана Франка, 2015. – С. 73.

14. Slyvka Yu. Structural features of CuX ($X = \text{NO}_3^-$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$, $\frac{1}{2}\text{SiF}_6^{2-}$) π -complexes with 2-amino-5-allylthio-1,3,4-thiadiazole / Yu. Slyvka, V. Kinzhybalo, **B. Ardan**, T. Lis, M. Mys'kiv // 57 Konwersatorium Krystalograficzne we Wrocławiu, Polska, June 24–26, 2015. – P. 272–273.

15. **Ардан Б. Р.** Кристалічна інженерія π -комплексів Cu(I) із 2-алілтїо-5-аміно-1,3,4-тіадіазолом / Б. Р. Ардан, В. О. Костів, О. Я. Шийка, Ю. І. Сливка, М. Г. Миськів // IX Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю “Хімічні проблеми сьогодення”: збірник тез доповідей. – Вінниця (Донецький національний університет), 29–30 березня 2016 р. – Вінниця: ТОВ “Нілан-ЛТД”, 2016. – С. 58.

16. Slyvka Yu. Structural chemistry of CuX ($X = \text{Cl}^-$, NO_3^- , $\frac{1}{2}\text{SiF}_6^{2-}$) complexes with 2-allylamino-5-phenyl-1,3,4-thiadiazole ligand / Yu. Slyvka, **B. Ardan**, V. Kinzhybalo, E. Goreshnik, M. Mys'kiv // 58 Konwersatorium Krystalograficzne we Wrocławiu, Polska, June 22–24, 2016. – P. 145–146.

17. Luk'yanov M.Yu. Structure peculiarities of $\text{Cu}(\text{NH}_2\text{SO}_3)$ and CuBF_4 π -complexes with 5-allylthio-1,3,4-thiadiazole-2-amine / M.Yu. Luk'yanov, O. Ya. Shyuca, **B. R. Ardan** / XIX Наукова молодіжна конференція “Проблеми та досягнення сучасної хімії”. – Одеса, 26–28 квітня 2017 р. – Збірник тез доповідей. – Одеса, 2017. – С. 76.

18. **Ардан Б.** π -Комплекси солей купруму(I) з алільними похідними 1,3,4-тіадіазолів / Б. Ардан, М. Лук'янов, М. Миськів // Збірник наукових праць: XVI Наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2017”. – Львів, 28–31 травня 2017 р. – Львів: Видавничий центр Львівського національного університету імені Івана Франка, 2017. – С. У39.

Abstract

Ardan B.R. Synthesis and stereochemistry of π -complexes of copper(I) salts with allyl derivatives of 1,3,4-thiadiazole. – Qualifying scientific work printed as manuscript.

The thesis for obtaining a degree of Candidate of Sciences in Chemistry. Speciality 02.00.01 «Inorganic chemistry» (102 – Chemistry) – Ivan Franko National University of Lviv – Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, 2017.

The thesis is dedicated to alternating current electrochemical and direct synthesis of copper(I) complexes with N- and S-allyl derivatives of 1,3,4-thiadiazole and to determine influence of organic ligands on the compounds structures. A role of weak interactions in crystal engineering of studied complexes has been showed. New 22 compounds of copper(I) have been synthesized, among which 1 – σ -complex with azanide anion and 21 π -complexes. Single crystal XRD, IR- and Raman spectroscopies as well as DFT calculations have been performed to find out composition and structure of the obtained compounds.

The compounds obtained are the very first examples of complexes with allyl derivatives of 1,3,4-thiadiazole, despite the fact that ligands have been described in literature long ago. Spectral data confirm the efficiency of Cu(I)–(C=C) interaction in discussed compounds.

As ligands were used 2-(allyl)amino-5-methyl-1,3,4-thiadiazole (**L1**); 2-(allyl)amino-5-phenyl-1,3,4-thiadiazole (**HL2**); 2,5-bi(allyl)amino-1,3,4-thiadiazole (**L3**); 5-amino-2-(allyl)thio-1,3,4-thiadiazole (**L4**); 2,5-bi(allyl)thio-1,3,4-thiadiazole (**L5**).

It has been found that monoallyl derivatives of 1,3,4-thiadiazole play a role of tridentate π,σ -ligands and tend to form stable cationic dimers $\{\text{Cu}_2\text{L}_2\}^{2+}$ (**L1**, **L4**) (typically – centrosymmetrical), in which olefinic bond C=C and two nitrogen atoms N from two adjacent ligand molecules are coordinated to the copper(I) centre.

Diallyl derivatives (**L3**, **L5**) act somewhat different - as a tetradentate ligands, being coordinated to two Cu(I) atoms by means of only one nitrogen of aromatic ring and one double bond of allyl group. Coordination fragment is supplemented by means of bridged function of involved anions (Cl^- , H_2NSO_3^-). C=C bond of allyl

group whilst being in ligand molecule with amino- and thio- groups and thiadiazole heteroatoms successfully occupies a basal position in a trigonal prism of copper(I) atom.

It is interesting to note that $[\text{Cu}_2(\text{LI})_2]\text{SiF}_6 \cdot \{\text{C}_6\text{H}_6\}$ and $[\text{Cu}_2(\text{LA})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{SiF}_6)] \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (both – π -complexes) are the second and the third known examples of rare $\text{Cu}^{\text{I}}-\text{F}(\text{SiF}_6^{2-})$ interaction between π -coordinated copper(I) ion and hexafluorosilicate anion.

It is shown that by means of changing the number of allyl groups in ligand molecule structural fragments with predefined characteristics can be obtained.

In the thesis for the first time

- by means of alternating current electrochemical synthesis (and, partially, direct synthesis) 22 new compounds with allyl derivatives of 1,3,4-thiadiazole have been obtained as good single crystals; including 1 σ -complex and 21 π -complexes of copper(I) salts;

- for allyl π -complexes of copper(I) DFT-calculations for geometry optimization and spectra interpretation have been carried out;

- the main patterns of structure changes of obtained complexes depending on ligand type as well as role of weak interactions on their architecture have been discussed.

Practical value of the obtained results is:

- Obtained results contain knowledge about crystal structure of new π -complexes of copper(I) salts with allyl derivatives of 1,3,4-thiadiazole, and its analysis.

- Results may be in particular use for fields of metalorganic catalysts, crystal engineering and constructing new functional materials with predefined characteristics.

- Single crystal XRD data of most obtained compounds deposited to the Cambridge Crystal Structure Database (CCDC).

Keywords: π -complexes, copper(I), crystal structure, 1,3,4-thiadiazole, crystal engineering.

List of publications:

Publications in which are published the major scientific results of the thesis:

1. **Ardan B.** First N-allyl-thiadiazole copper(I) π -complexes: synthesis and structural peculiarities of $[\text{Cu}(\text{L})\text{CF}_3\text{SO}_3]$ and $[\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{SiF}_6)\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ compounds (L = 2-(allyl)-amino-5-methyl-1,3,4-thiadiazole) / B. Ardan, Yu. Slyvka, E. Goreshnik, M. Mys'kiv // *Acta Chim. Slov.* – 2013. – Vol. 60, No. 3. – P. 484–490.

2. Slyvka Yu. A new tetranuclear copper(I) complex based on allyl(5-phenyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)azanide ligand: synthesis and structural characterization / Yu. Slyvka, E. Goreshnik, **B. Ardan**, G. Veryasov, D. Morozov, M. Mys'kiv // *J. Mol. Struct.* – 2015. – Vol. 1086. – P. 125–130.

3. Goreshnik E. A. Solvated copper(I) hexafluorosilicate π -complexes based on $[\text{Cu}_2(\text{amtd})_2]^{2+}$ (amtd = 2-allylamino-5-methyl-1,3,4-thiadiazole) dimer / E. A. Goreshnik, G. Veryasov, D. Morozov, Yu. Slyvka, **B. Ardan**, M. G. Mys'kiv // *J. Organomet. Chem.* – 2016. – Vol. 810, No. 15. – P. 1–11.

4. **Ардан Б.** Вплив нековалентних взаємодій у структурній побудові π -комплексів Cu_2SiF_6 з алільними похідними 1,3,4-тіадіазолу / Б. Ардан // *Вісн. Львів. Універ. Сер. Хім.* – 2016. – Вип. 57, Ч. 1. – с. 138–147.

5. **Ardan B.** Ligand forced dimerization of copper(I)-olefin complexes bearing 1,3,4-thiadiazole core / B. Ardan, V. Kinzhybalo, Yu. Slyvka, O. Shyyka, M. Luk'yanov, T. Lis, M. Mys'kiv // *Acta Cryst. Sect. C* – 2017. – Vol. C73. – P. 36–46.

Publications which certify the approbation of the scientific results of the thesis:

6. Лукьянов М. Ю. Кристаллическая инженерия π -комплексов меди(I) с аллильными производными аминонитрилов, тиадиазолов и тетразолов / М. Ю. Лукьянов, **Б. Р. Ардан**, Ю. И. Сливка // Тезисы докладов: XIX международная молодежная конференция студентов, аспирантов и молодых

ученых “Ломоносов – 2012”, секция химии – Москва, 9–13 апреля 2012 г. – С. 284.

7. **Ардан Б. Р.** Перші π -комплекси Cu(I) з алільними похідними 1,3,4-тіадіазолів: синтез і стереохімія / Б. Р. Ардан, Ю. І. Сливка // Збірка тез доповідей: Тринадцята Всеукраїнська конференція студентів та аспірантів “Сучасні проблеми хімії”. – Київ, 25–27 квітня 2012 р. – Київ: Видавничо-поліграфічний центр “Київський університет”, 2012. – С. 43.

8. Goreshnik E. π -complexes of copper(I) fluorine containing salts with some allyl-derivatives of tetrazoles and thiadiazoles / E. Goreshnik, **B. Ardan**, Yu. Slyvka, N. Pokhodylo, M. Mys`kiv // Book of Abstracts: The 8th Japanese–French Joint Seminar on Fluorine Chemistry, Kyoto, Japan, July 19–21, 2012. – P. 87–90.

9. **Ардан Б.** Роль сульфовмісних аніонів у кристалічній інженерії π -комплексів Cu(I) з 2-(N-аліл)-аміно-5-метил-1,3,4-тіадіазолом / Б. Ардан, Ю. Сливка, Є. Горешнік, М. Миськів // Збірник наукових праць: XIV Наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2013”. – Львів, 26–29 травня 2013 р. – Львів: Видавничий центр Львівського національного університету імені Івана Франка, 2013. – С. Н21.

10. Slyvka Yu. Thiadiazole and some polyazole allyl derivatives – unique tools for the certain structural engineering of copper(I) and silver(I) π, σ -complexes / Yu. Slyvka, **B. Ardan**, O. Pavlyuk, M. Mys`kiv // Book of Abstracts: XIX International Seminar on Physics and Chemistry of Solids and Advanced Materials, Czestochowa, Poland, June 12–15, 2013. – P. 34.

11. Goreshnik E. Copper(I) salts π -complexes with some allyl-derivatives of tetrazole and thiadiazole / E. Goreshnik, **B. Ardan**, Yu. Slyvka, N. Pokhodylo, M. Mys`kiv // Book of Abstracts: 22nd Croatian–Slovenian Crystallographic Meeting, Biograd, Croatia, June 12–16, 2013. – P. 41.

12. Slyvka Yu. I. N-Allyl-1,3,4-thiadiazoles – suitable ligands for a construction of copper(I) π,σ -complexes / Yu. I. Slyvka, **B. R. Ardan**, E. A. Goreshnik, M. G. Mys'kiv // XIX Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних учених: Тези доповідей, 7–11 вересня 2014 р. – Одеса, 2014. – С. 21.

13. Сливка Ю. Стереохімія π -комплексів Cu(I) з алільними похідними 1,3,4-тіадіазолу / Ю. Сливка, **Б. Ардан**, Є. Горешнік, М. Лук'янов, М. Миськів // Збірник наукових праць: XV Наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2015”. – Львів, 24–27 травня 2015 р. – Львів: Видавничий центр Львівського національного університету імені Івана Франка, 2015. – С. 73.

14. Slyvka Yu. Structural features of CuX ($X = \text{NO}_3^-$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$, $\frac{1}{2}\text{SiF}_6^{2-}$) π -complexes with 2-amino-5-allylthio-1,3,4-thiadiazole / Yu. Slyvka, V. Kinzhybalo, **B. Ardan**, T. Lis, M. Mys'kiv // 57 Konwersatorium Krystalograficzne we Wrocławiu, Polska, June 24–26, 2015. – P. 272–273.

15. **Ардан Б. Р.** Кристалічна інженерія π -комплексів Cu(I) із 2-алілтїо-5-аміно-1,3,4-тіадіазолом / Б. Р. Ардан, В. О. Костів, О. Я. Шийка, Ю. І. Сливка, М. Г. Миськів // IX Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю “Хімічні проблеми сьогодення”: збірник тез доповідей. – Вінниця (Донецький національний університет), 29–30 березня 2016 р. – Вінниця: ТОВ “Нілан-ЛТД”, 2016. – С. 58.

16. Slyvka Yu. Structural chemistry of CuX ($X = \text{Cl}^-$, NO_3^- , $\frac{1}{2}\text{SiF}_6^{2-}$) complexes with 2-allylamino-5-phenyl-1,3,4-thiadiazole ligand / Yu. Slyvka, **B. Ardan**, V. Kinzhybalo, E. Goreshnik, M. Mys'kiv // 58 Konwersatorium Krystalograficzne we Wrocławiu, Polska, June 22–24, 2016. – P. 145–146.

17. Luk'yanov M.Yu. Structure peculiarities of $\text{Cu}(\text{NH}_2\text{SO}_3)$ and CuBF_4 π -complexes with 5-allylthio-1,3,4-thiadiazole-2-amine / M.Yu. Luk'yanov, O. Ya. Shyuika, **B. R. Ardan** / XIX Наукова молодіжна конференція “Проблеми

та досягнення сучасної хімії”. – Одеса, 26–28 квітня 2017 р. – Збірник тез доповідей. – Одеса, 2017. – С. 76.

18. **Ардан Б.** π -Комплекси солей купруму(І) з алільними похідними 1,3,4-тіадіазолів / Б. Ардан, М. Лук’янов, М. Миськів // Збірник наукових праць: XVI Наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2017”. – Львів, 28–31 травня 2017 р. – Львів: Видавничий центр Львівського національного університету імені Івана Франка, 2017. – С. У39.

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ	i
ABSTRACT	viii
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ.....	5
ВСТУП.....	7
РОЗДІЛ 1	
ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	12
1.1. Кристалічна структура комплексів купруму(I) з 2-аміно-5-метил-1,3,4-тіадіазолом (<i>amtd</i>).....	12
1.1.1. Структура сполуки $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{amtd})_2]$	12
1.2 Кристалічна структура комплексів купруму(I) з 2-аміно-1,3,4-тіадіазолом (<i>atd</i>).....	13
1.2.1. Структура сполуки $[\text{Cu}_4(\text{atd})_6](\text{ClO}_4)_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$	13
1.3. Кристалічна структура комплексів купруму(I) з 2,5-біс((3-піридиніл)метилтіо)-1,3,4- тіадіазолом) (<i>bpytd</i>).....	15
1.3.1. Структура сполуки $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{bpytd})_2](\text{DMFA})$	15
1.4. Кристалічна структура комплексів купруму(I) з 2-(дифенілфосфіно-5-феніл-1,3,4- тіадіазолом) (<i>dptd</i>).....	16
1.4.1. Структура сполуки $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{dptd})_4]$	16
1.5. Кристалічна структура комплексів купруму(I) з 2-аміно-5-меркапто-1,3,4-тіадіазолом (<i>amertd</i>)	18
1.5.1. Структура сполуки $[\text{Cu}_{11}\text{Br}_5(\text{amertd})_6(\text{MeCN})_3]$	18
1.6. Кристалічна структура комплексів купруму(I) з 5-метил-2-(8-хінолінметилсульфаніл)- 1,3,4-тіадіазолом) (<i>mqttd</i>).....	19
1.6.1. Структура сполуки $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{mqttd})_2]_n$	19
1.7. Кристалічна структура комплексів купруму(I) з 2,2'-(1,4- феніленбіс(метилсульфанедііл)біс(5-метил-1,3,4-тіадіазолом)) (<i>bmttd</i>)	21
1.7.1. Структура сполуки $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{bmttd})(\text{CH}_3\text{CN})_2]$	21
1.8. Кристалічна структура комплексів купруму(I) з 1-аліл-бензотриазолом (<i>abtr</i>)	22
1.8.1. Структура сполуки $[\text{CuCl}(\text{abtr})]$	22
1.9. Кристалічна структура комплексів купруму(I) з 2-(алілтіо)-бензімідазолом (<i>atbid</i>)	23
1.9.1. Структура сполуки $[\text{CuCl}(\text{atbid})]$	23
1.9.2. Структура сполуки $[\text{Cu}(\text{atbid})_2\text{Br}_2]$	25
1.10. Кристалічна структура комплексів купруму(I) з 2-іміно-3-аліл-бензотіазолом (<i>iabt</i>)..	27

1.10.1. Структура сполуки [CuCl(iabt)].....	27
1.10.2. Структура сполуки (iabtH ⁺) ₂ [Cu ₂ Cl ₄]	28
1.10.3. Структура сполуки (iabtH ⁺) ₂ [Cu ₂ Br ₄]	29
1.11. Кристалічна структура комплексів купруму(I) з 3-алілсульфаніл-4-аліл-5-феніл-4Н- 1,2,4-тріазолом (asatr)	31
1.11.1. Структура сполуки [Cu ₂ (asatr) ₂ Cl ₂]	31
1.11.2. Структура сполуки [Cu ₂ (asatr) ₂ Br ₂]	32
1.11.3. Структура сполуки [Cu ₂ (asatr) ₂ I ₂].....	34
1.11.4. Структура сполуки [Cu ₂ (asatr) ₂ (CuCl ₂) ₂].....	35
1.12. Висновки з огляду літератури	37
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА	
ЧАСТИНА.....	38
2.1. Синтез лігандів.....	38
2.2. Синтез комплексів	42
2.3. Методика рентгеноструктурного дослідження монокристалів	52
РОЗДІЛ 3 РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ	
3.1. Комплекси купруму(I) з 2-N-аліл-5-метил-1,3,4-гіадіазолом (L1)	56
3.1.1. Кристалічна структура π-комплексу [Cu ₂ (L1)Cl ₂] (1)	56
3.1.2. Кристалічна структура π-комплексу [Cu(L1)BF ₄] (2)	58
3.1.3. Кристалічна структура π-комплексу [Cu ₂ (L1) ₂ (ClO ₄) ₂] (3).....	60
3.1.4. Кристалічна структура π-комплексу [Cu(L1)NO ₃] (4).....	62
3.1.5. Кристалічна структура π-комплексу [Cu ₄ (L1) ₄ (H ₂ O) ₄]SiF ₆ ·5H ₂ O (5)	64
3.1.6. Кристалічна структура π-комплексу [Cu(L1)(CF ₃ SO ₃) ₂] (6).....	68
3.1.7. Кристалічна структура π-комплексу [Cu ₂ (L1) ₂ (SO ₃ NH ₂) ₂] (7)	70
3.1.8. Кристалічна структура π-комплексу [Cu ₂ (L1) ₂ (H ₂ O)(SO ₄)·H ₂ O (8).....	72
3.1.9. Кристалічна структура π-комплексу [Cu ₂ (L1) ₂]SiF ₆ ·{C ₆ H ₆ } (9).....	75
3.1.10. Кристалічна структура π-комплексу [Cu ₂ (L1) ₂ (H ₂ O) ₂]SiF ₆ ·CH ₃ C(O)NH ₂ ·2H ₂ O (10).77	
3.1.11. Кристалічна структура π-комплексу [Cu ₂ (L1) ₂ (CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃) ₂] (11)	80
3.1.12. Кристалічна структура π-комплексу [Cu ₂ (L1) ₂ (C ₆ H ₅ SO ₃) ₂] ₂ (12)	82
3.2. Комплекси купруму(I) з 2-N-аліл-5-феніл-1,3,4-гіадіазолом (HL2)	84
3.2.1. Кристалічна структура σ-комплексу [Cu ₄ (L2) ₄] (13).....	84
3.3. Комплекси купруму(I) з 2,5-ди(N-аліл)аміно -1,3,4-гіадіазолом (L3)	87
3.3.1. Кристалічна структура π-комплексу [Cu ₂ (L3)(SO ₃ NH ₂) ₂]·2H ₂ O (14)	87

3.4. Комплекси купруму(I) з 2-(S-аліл)тіоло-5-аміно -1,3,4-тіадіазолом (<i>L4</i>)	89
3.4.1. Кристалічна структура π -комплексу $[\text{Cu}_2(\text{L4})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{SiF}_6)] \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (15)	89
3.4.2. Кристалічна структура π -комплексу $[\text{Cu}_2(\text{L4})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_2]$ (16)	91
3.4.3. Кристалічна структура π -комплексу $[\text{Cu}_2(\text{L4})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{BF}_4)](\text{BF}_4)$ (17)	94
3.4.4. Кристалічна структура π -комплексу $[\text{Cu}_2(\text{L4})\text{I}_2]_2$ (18)	96
3.4.5. Кристалічна структура π -комплексу $[\text{Cu}(\text{L4})(\text{SO}_3\text{NH}_2)]$ (19)	97
3.5. Комплекси купруму(I) з 2,5-ди(S-аліл)тіоло-1,3,4-тіадіазолу (<i>L5</i>)	99
3.5.1. Кристалічна структура π -комплексу $[\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{CF}_3\text{COO})(\text{L5})]_2(\text{H}_2\text{O})$ (20)	99
3.5.2. Кристалічна структура π -комплексу $[\text{Cu}_3\text{Cl}_3(\text{L5})]$ (21)	101
3.5.3. Кристалічна структура π -комплексу $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{L5})]$ (22)	104
РОЗДІЛ 4 ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ	106
4.1. Особливості утворення і стереохімія координаційних сполук Cu(I) з N(S)-алільними похідними 1,3,4-тіадіазолу	106
4.1.1. Геометрія π -координаційного оточення атома Cu(I)	106
4.1.2 Вплив координаційного оточення Cu(I) на розщеплення атомів у структурі	115
4.2. Раманівські спектри та DFT розрахунки геометричної оптимізації комплексів	118
4.3. Вплив водневих зв'язків на стереохімію координаційних сполук з алільними похідними 1,3,4-тіадіазолу	123
ВИСНОВКИ	135
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	137
ДОДАТОК А	151
ДОДАТОК Б	155
ДОДАТОК В	198
ДОДАТОК Г	203

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

пр. гр.	– просторова група
$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma, V$	– параметри та об'єм елементарної комірки
пр.	– призми
пл.	– пластини
ц.а.	– центральний атом
<i>amtd</i>	– 2-аміно-5-метил-1,3,4-тіадіазол
<i>atd</i>	– 2-аміно-1,3,4-тіадіазол
<i>bpytd</i>	– 2,5-біс((3-піридиніл)метилтіо)-1,3,4-тіадіазол)
<i>dptd</i>	– 2-(дифенілфосфіно-5-феніл-1,3,4-тіадіазол
<i>amertd</i>	– 2-аміно-5-меркапто-1,3,4-тіадіазол
<i>mqttd</i>	– 5-метил-2-(8-хінолінметилсульфаніл)-1,3,4-тіадіазол
<i>bmttd</i>	– 2,2'-(1,4-феніленбіс(метиленсульфанедііл)біс(5-метил-1,3,4-тіадіазол))
<i>L1</i>	– 2-аліламіно-5-метил-1,3,4-тіадіазол
<i>HL2</i>	– 2-аліламіно-5-феніл-1,3,4-тіадіазол
<i>L3</i>	– 2,5-біс(аліламіно)-1,3,4-тіадіазол
<i>L4</i>	– 2-алілтіо-5-аміно-1,3,4-тіадіазол
<i>L5</i>	– 2,5-біс(алілтіо)-1,3,4-тіадіазол
<i>DFT</i>	– теорія функціоналу щільності
РСА	– рентгеноструктурний аналіз
<i>G</i> (КЗП)	– ступінь заселеності атомами правильної системи точок

m	– середина подвійного зв'язку C=C (middle)
P	– кількість уточнюваних параметрів
S	– добротність уточнення (goodness of fit)
R, wR	– фактори розбіжності (звичайний, зважений)
x, y, z	– координати атомів у частках періодів ґратки
Z	– кількість формульних одиниць в елементарній комірці
μ	– лінійний коефіцієнт поглинання
$\rho_{\text{експ}}$ та $\rho_{\text{обч}}$	– виміряна експериментально та рентгенівська густина
d	– міжатомна відстань
ω	– валентний кут
φ	– торсійний кут
Δ	– величина виходу атома металу з площини екваторіальних лігандів
τ	– кут між зв'язком C=C і площиною екваторіальних лігандів
$L_{\text{екв}}$	– атом, що знаходиться в площині екваторіальних лігандів
$L_{\text{ап}}$	– атом, що знаходиться в апікальному положенні

ВСТУП

Актуальність роботи. Конструювання бажаних структурних фрагментів у координаційних сполуках з очікуваними властивостями стає неможливим без правильного підбору лігандів. Наявність певних функціональних груп у їх молекулах значно впливає на результуючу структуру їх металокомплексів. Разом з тим, для різних йонів металів проявляється різний характер зв'язування їх з молекулами лігандів, що, безумовно, теж відображається на будові координаційної сполуки. Так, для прикладу, купрум(I) з електронною конфігурацією $[\text{Ar}]3d^{10}4s^04p^0$, окрім утворення σ -зв'язків, здатен брати участь у формуванні π -зв'язку $\text{Cu(I)}-(\text{C}=\text{C})$, що характеризується строгою напрямленістю і сприяє виникненню полімерних металорганічних фрагментів, які є цікавими як для супрамолекулярної і для координаційної хімії [1], так і для створення нових функціональних матеріалів [2]. Особливий інтерес викликають поліфункціональні ліганди, що здатні об'єднувати окремі кластери купруму(I) [3] в полімерні агрегати [4] чи каркасні структури [5], завдяки чому такі сполуки проявляють здатність до люмінесценції, термохромізму [6] чи каталітичних властивостей [7].

Тіадіазоли, зокрема, 1,3,4-тіадіазоли – давно відомий клас сполук, що володіють цілим спектром корисних властивостей: антимікробні [8], протиракові [9], антиоксидантні [10]. Вони також є цікавими будівельними блоками в кристалічній інженерії різноманітних металоорганічних комплексів [11]. Незважаючи на значний поступ у дослідженнях, пов'язаних з тіадіазолами, до початку даної роботи в Кембриджському банку кристалографічних даних було представлено лише 6 структур π -комплексів металів [12-16] з похідними 1,3,4-тіадіазолу (причому всі вони є η^5 -циклопентадієнільними комплексами). В той же час, *в літературі не було відомо жодного π -комплексу іонів металів з алільними чи вінільними похідними 1,3,4-тіадіазолу.*

Таким чином, синтез та ґрунтовне вивчення стереохімічних особливостей будови π -комплексів солей Cu(I) з N- та S-алільними похідними 1,3,4-тіадіазолу значно розширює список метало-олефінових комплексів, а одержана точна

інформація про особливості їх структури буде необхідною для спеціалістів, що працюють у галузі металокаталізу та розробки матеріалів з цінними в практичному відношенні властивостями.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Наукові дослідження за темою дисертаційної роботи виконані на кафедрі неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка у відповідності з науково-тематичними програмами Міністерства освіти і науки України “Наукові основи хімічної технології створення нових неорганічних речовин і матеріалів, комплексної хіміко-технологічної переробки сировини України” за науково-дослідними держбюджетними темами “Стереохімія π -комплексів Cu(I) та Ag(I) з N-алільними гетероатомними лігандами” (номер державної реєстрації 0110U001371), “Хімічний зв'язок в інтерметалідах і споріднених сполуках: електронна густина з рентгенівської дифракції” (2012-2014, номер державної реєстрації 0112U001280), а також “Синтез і кристалохімія нових інтерметалічних сполук з функціональними властивостями” (2015-2017, номер державної реєстрації: 0115U003257).

Мета і задачі дослідження. Встановити особливості впливу органічного ліганду на будову результуючої координаційної сполуки, основні закономірності у змінах структури комплексів. Виявити роль слабких взаємодій у кристалічній інженерії отриманих сполук. Для досягнення зазначеної мети необхідно було вирішити наступні завдання:

1. Систематизувати основні відомості про будову комплексів купруму(I) з 1,3,4-тіадіазолом та його N(S)-заміщеними похідними.
2. Отримати N- та S-алільні похідні 1,3,4-тіадіазолу.
3. Здійснити експериментальні дослідження з синтезу комплексів купруму(I) із N- і S-алільними похідними 1,3,4-тіадіазолу.
4. Провести ґрунтовний аналіз будови одержаних сполук.
5. Встановити закономірності побудови координаційних сполук купруму(I) з алільними похідними 1,3,4-тіадіазолу, а також з'ясувати вплив слабких взаємодій на їх архітектуру.

Об'єкт дослідження: Кристалічні структури комплексів купруму(I) з N- та S-алільними похідними 1,3,4-тіадіазолу.

Предмет дослідження: Закономірності впливу N- та S-алільних похідних 1,3,4-тіадіазолу на будову координаційних сполук купруму(I), роль слабких взаємодій у кристалічній інженерії π -комплексів Cu(I).

Методи дослідження: Одержання комплексів купруму(I) з алільними похідними 1,3,4-тіадіазолу методом зміннострумного електрохімічного синтезу (та частково безпосередньою взаємодією компонентів) у вигляді якісних монокристалів. Рентгеноструктурне дослідження монокристалів сполук. Вивчення їх будови методами ІЧ та раманівської спектроскопії. Проведення квантовохімічних (DFT) розрахунків. Кристалохімічний аналіз результатів експерименту.

Наукова новизна одержаних результатів. Методом зміннострумного електрохімічного синтезу (та частково безпосередньою взаємодією компонентів) отримано у вигляді якісних монокристалів 22 нові сполуки з алільними похідними 1,3,4-тіадіазолу, серед них – 1 σ -комплекс та 21 π -комплекс купруму(I). Проведено рентгеноструктурний аналіз одержаних сполук методом монокристалу. Вперше для алільних похідних π -комплексів купру(I) проведено DFT-розрахунки щодо оптимізації геометрії структури та інтерпретації спектрів. Встановлено основні закономірності зміни будови цих сполук в залежності від ліганду, а також вплив слабких взаємодій на архітектуру згаданих комплексів.

Практичне значення результатів. Отримані результати містять знання про кристалічну структуру вперше добутих π -комплексів купруму(I) з алільними похідними 1,3,4-тіадіазолу, її аналіз та встановлення закономірностей поглиблюють розуміння стереохімії π -координаційних сполук купруму(I) з гетероатомними гетероциклічними лігандами. Результати можуть бути використані фахівцями, котрі працюють у галузях металокомплексного каталізу, кристалічної інженерії та створення нових функціональних матеріалів.

Дані рентгеноструктурного дослідження переважної більшості сполук поповнили Кембриджський банк кристалографічних даних (CCDC) [17].

Особистий внесок здобувача. Основні завдання дисертаційної роботи сформульовані за безпосередньої участі дисертанта. Аналіз літературних джерел, синтез монокристалів сполук, визначення кристалічної структури та інтерпретація одержаних результатів проведені автором самостійно згідно з рекомендаціями наукового керівника.

Масиви експериментальних дифракційних інтенсивностей для кристалічних зразків отримували спільно з к.х.н. Горешником Є.А. в Інституті Йозефа Штефана (Любляна, Словенія), к.х.н. Сливкою Ю.І. та доктором Кінжибалом В.В. на кафедрі кристалографії Вроцлавського університету (Польща).

Апробація результатів дисертації. Результати роботи були представлені на XIX міжнародній конференції молодих вчених «Ломоносов-2012» (Москва, 2012), XIII конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 2012), VIII Японо-Французькому семінарі з хімії флуору (Киото, 2012), XIX Міжнародному Семінарі з хімії і фізики твердого тіла (Ченстохова, 2013), XXII Хорватсько-Словенському кристалографічному з'їзді (Біоград, 2013), XIX Українській конференції з неорганічної хімії (Одеса, 2014), XIV, XV та XVI наукових конференціях «Львівські хімічні читання» (Львів, 2013, 2015 і 2017), 57 та 58 Конверсаторіумах з кристалографії (Вроцлав, 2015 і 2016), IX Українській науковій конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодні» (Вінниця, 2016), XIX Науковій молодіжній конференції «Проблеми та досягнення сучасної хімії» (Одеса, 2017), а також на звітних конференціях співробітників Львівського університету (2016, 2017 рр.).

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 5 статей (з них 1 стаття у вітчизняному фаховому виданні та 4 статті у виданнях списку ISI), а також тези 13 доповідей на наукових конференціях.

Структура і обсяг роботи. Дисертаційна робота складається з анотації, переліку умовних скорочень, вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел (109 найменувань) та додатків. Зміст основної частини

викладений на 118 сторінках друкованого тексту, містить 61 таблицю та 73 рисунки. Загальний обсяг дисертації становить 213 сторінок.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

Похідні 1,3,4-тіадіазолу утворюють численні координаційні сполуки з солями різних металів, у тому числі й з солями купруму(I) та купруму(II). Незважаючи на велике різноманіття вивчених структур із зазначеними лігандами [18-22], до початку наших досліджень сполуки з алільними похідними 1,3,4-тіадіазолу не були відомі. Тому в огляді літератури розглянуті σ -комплекси купруму(I) на основі 1,3,4-тіадіазолів, а також деякі представники π -комплексів Cu(I) з алільними похідними п'ятичленних гетероциклів.

1.1 Кристалічна структура комплексів купруму(I) з 2-аміно-5-метил-1,3,4-тіадіазолом (*amtd*)

1.1.1 Структура сполуки $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{amtd})_2]$

Пр. гр. $P2_1/b$, $Z = 2$, $a = 6,365(2)$, $b = 9,353(3)$, $c = 11,456(3)$ Å, $\gamma = 100,5(1)^\circ$, $V = 670,6(4)$ Å³ [23].

Структура комплексу $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{amtd})_2]$ (*amtd* – 2-аміно-5-метил-1,3,4-тіадіазол) являє собою нескінченні координаційні ланцюги, сформовані почерговими гексагонами $-\text{Cu}_2\text{N}_4-$ (конформація крісла) та прямокутними фрагментами $-\text{Cu}_2\text{Cl}_2-$, що лежать в перпендикулярних площинах та зрощені вершинами (через атоми Cu) (рис. 1.1). Між собою ланцюги об'єднуються водневими зв'язками $\text{Cl}\cdots\text{H}-\text{N}$.

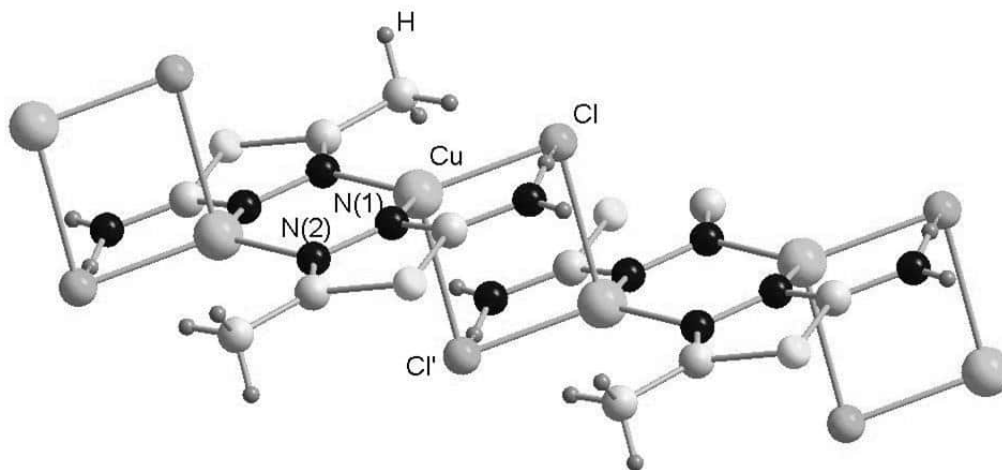
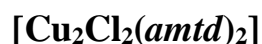


Рис. 1.1. Полімерний ланцюг у структурі $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{amtd})_2]$.

Координаційне оточення атома купруму(I) – тригональна піраміда, основу якої утворюють атоми нітрогену тіадіазольних кілець та один з атомів хлору, в той час як інший атом хлору посідає апікальне положення. Вихід атома металу з площини основи піраміди складає 0,249(3) Å (тут і далі Å – ангстрем). Основні довжини зв'язків та кути координаційного вузла наведені в табл. 1.1.

Таблиця 1.1

Основні довжини зв'язків та валентні кути у структурі



Зв'язок	d , Å	Кут	ω , градусів
Cu(1)–Cl(1)	2,699(2)	N(2)Cu(1)N(1)	120,4(2)
Cu(1)–Cl(1)	2,333(2)	Cl(1)Cu(1)Cl(1)	93,4(6)
Cu(1)–N(2)	1,993(4)	Cl(1)Cu(1)N(2)	124,9(1)
Cu(1)–N(1)	2,025(4)	Cl(1)Cu(1)N(1)	110,5(1)
Cl(1)–H(1)	2,42(1)	Cl(1)Cu(1)N(2)	100,2(1)
Cl(1)–H(2)	2,38(1)	Cl(1)Cu(1)N(1)	96,4(1)
		Cl(1)H(1)N(3)	145,0(9)
		Cl(1)H(2)N(3)	174,4(10)

1.2 Кристалічна структура комплексів купруму(I) з 2-аміно-1,3,4-тіадіазолом (*atd*)

1.2.1 Структура сполуки $[\text{Cu}_4(\text{atd})_6](\text{ClO}_4)_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$

Пр. гр. $P2_1/a$, $Z = 2$, $a = 12,699(3)$, $b = 14,295(3)$, $c = 13,352(3)$ Å, $\beta = 116,9(1)^\circ$, $V = 2162(1)$ Å³ [24].

Структура комплексу $[\text{Cu}_4(\text{atd})_6](\text{ClO}_4)_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (*atd* – 2-аміно-1,3,4-тіадіазол) утворена з відносно ізольованих фрагментів $\text{Cu}_4\text{L}_6(\text{ClO}_4)_4$, що поєднані між собою завдяки розгалуженій системі водневих зв'язків, в якій беруть участь і кристалізаційні молекули метанолу $\text{O} \cdots \text{H}-(\text{N})$ та $\text{O} \cdots \text{H}-(\text{O})$ (рис. 1.2).

Координаційним поліедром атома купруму є тригональна піраміда, екваторіальні положення займають три атоми нітрогену трьох різних молекул ліганду, апікальна позиція – кисень перхлорат-аніону (табл. 1.2). Атом металу знаходиться практично в площині основи поліедра, вихід становить 0,152(4) Å.

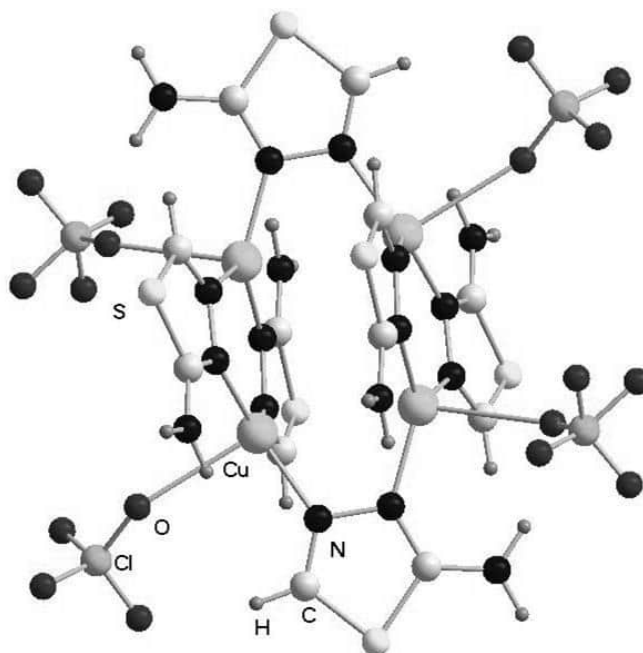


Рис. 1.2. Молекулярний фрагмент у структурі комплексу
 $[\text{Cu}_4(\text{atd})_6](\text{ClO}_4)_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$

Таблиця 1.2

**Основні довжини зв'язків та валентні кути у структурі
 $[\text{Cu}_4(\text{atd})_6](\text{ClO}_4)_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$**

Зв'язок	d, Å	Кут	ω, градусів
Cu(1)–N(1)	2,042(5)	N(1)Cu(1)N(4)	116,4(2)
Cu(1)–N(4)	1,946(5)	N(1)Cu(1)N(6)	101,1(2)
Cu(1)–N(6)	1,974(5)	N(4)Cu(1)N(6)	140,5(2)
Cu(2)–N(2)	1,965(5)	N(2)Cu(2)N(3)	117,0(2)
Cu(2)–N(3)	1,990(5)	N(2)Cu(2)N(5)	123,3(2)
Cu(2)–N(5)	1,982(5)	N(3)Cu(2)N(5)	118,7(2)
Cu(1)–O(1)	2,658(7)		
Cu(2)–O(5)	2,660(6)		

1.3 Кристалічна структура комплексів купруму(I) з 2,5-біс((3-піридиніл)метилтіо)-1,3,4-тіадіазолом) (*bpytd*)

1.3.1 Структура сполуки $[Cu_2I_2(bpytd)_2](DMFA)$

Пр. гр. $P\bar{1}$, $Z = 1$, $a = 8,412(3)$, $b = 9,243(4)$, $c = 15,368(7)$ Å, $\alpha = 86,67(2)$, $\beta = 83,57(1)$, $\gamma = 67,60(1)^\circ$, $V = 1097,6(5)$ Å³ [25].

У структурі димерного комплексу $[Cu_2I_2(bpytd)_2](DMFA)$ (*bpytd* - 2,5-біс((3-піридиніл)метилтіо)-1,3,4-тіадіазол)) можна відмітити ізольованість фрагментів (Cu_2I_2) , нарівні із кристалізаційними молекулами диметилформаміду (рис. 1.3). Координаційний поліедр атома купруму неправильної форми – дисфеноїд з додатковою вершиною; до нього входять два нітрогени піридинільних груп ліганду та два атоми йоду, що разом формують дисфеноїд, а також ще один атом металу, що зближений до першого через формування фрагментів (Cu_2I_2) (табл. 1.3).

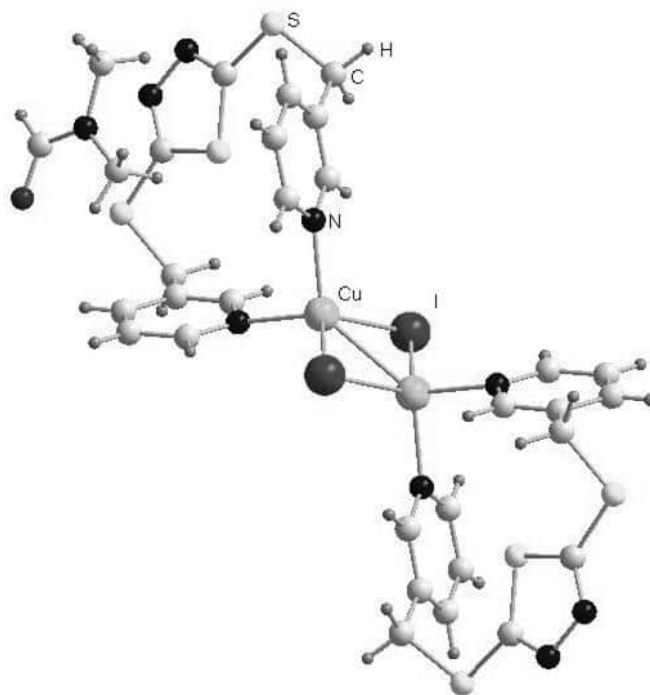


Рис. 1.3. Координаційні вузли атомів купруму у структурі комплексу $[Cu_2I_2(bpytd)_2](DMFA)$.

Таблиця 1.3

Основні довжини зв'язків та валентні кути у структурі



Зв'язок	d, Å	Кут	ω, градусів
Cu(1)–N(1)	2,081(2)	N(1)Cu(1)N(4)	95,1(1)
Cu(1)–N(4)	2,095(3)	I(1)Cu(1)I(1)	118,5(3)
Cu(1)–I(1)	2,638(1)	Cu(1)Cu(1)N(1)	133,5(7)
Cu(1)–I(1)	2,622(1)	Cu(1)Cu(1)N(4)	131,4(8)
Cu(1)–Cu(1)	2,689(1)	I(1)Cu(1)N(1)	108,6(7)
		I(1)Cu(1)N(4)	109,0(7)
		I(1)Cu(1)N(1)	112,3(8)
		I(1)Cu(1)N(4)	110,4(8)

1.4 Кристалічна структура комплексів купруму(I) з 2-(дифенілфосфіно-5-феніл-1,3,4-тіадіазолом (*dptd*))

1.4.1 Структура сполуки $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{dptd})_4]$

Пр. гр. $P\bar{1}$, $Z=1$, $a = 10,255(0)$, $b = 12,912(0)$, $c = 15,371(0)$ Å,
 $\alpha = 99,63(0)$, $\beta = 90,68(0)$, $\gamma = 99,43(0)^\circ$, $V = 1977,9(1)$ Å³ [26].

У випадку $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{dptd})_4]$ (*dptd* - 2-(дифенілфосфіно-5-феніл-1,3,4-тіадіазол) бачимо утворення окремих тетрамерних фрагментів ($\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{dptd})_4$), кожен з яких формується навколо центросиметричного мотиву (Cu_4I_4).

У структурі наявні два кристалографічно відмінні атоми купруму та два різновиди молекул ліганду: одна з них проявляє себе моно- (фосфор біфеніл фосфінової групи), а інша – бі-дентатною (нітроген тіадіазольного циклу та фосфор) (рис. 1.4). Координаційні поліедри металу в обох випадках є викривлені тетрагональні піраміди (табл. 1.4).

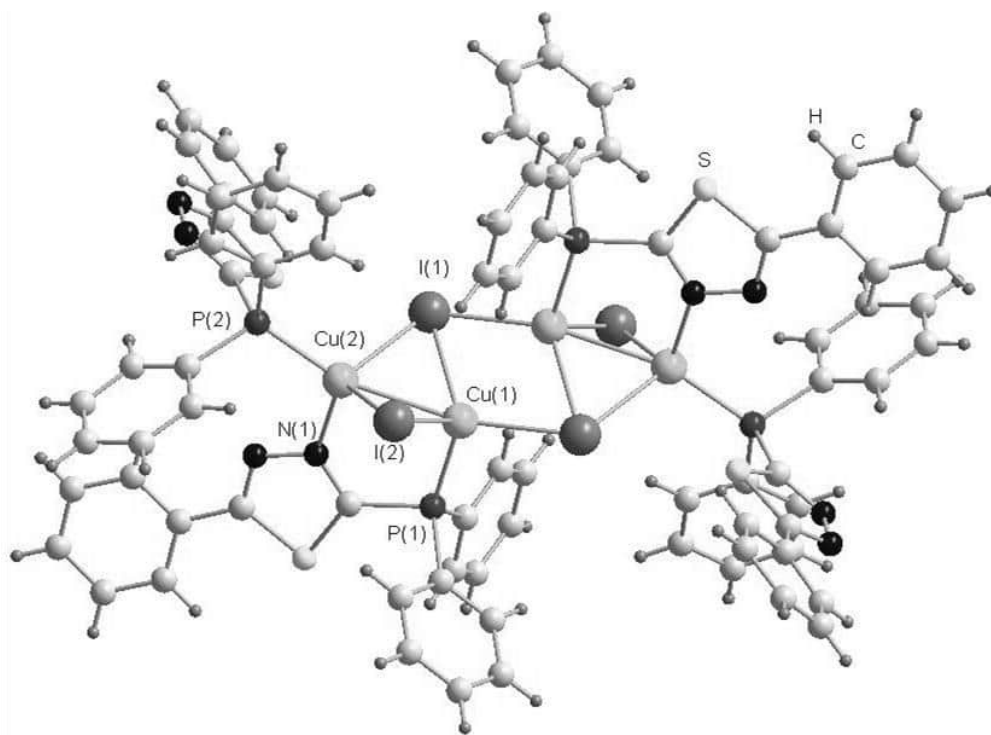


Рис. 1.4. Фрагмент кристалічної структури комплексу $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{dptd})_4]$.

Таблиця 1.4

Основні довжини зв'язків та валентні кути у структурі

$[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{dptd})_4]$

Зв'язок	d, Å	Кут	ω , градусів
Cu(1)–I(1)	2,626(1)	P(1)Cu(1)I(1)	104,1(1)
Cu(1)–I(2)	2,651(1)	Cu(2)Cu(1)I(1)	164,3(1)
Cu(1)–I(1)	2,700(1)	Cu(2)Cu(1)P(1)	91,4(1)
Cu(1)–Cu(2)	2,702(1)	I(2)Cu(1)I(1)	104,5(1)
Cu(1)–P(1)	2,247(2)	I(2)Cu(1)P(1)	107,0(1)
Cu(2)–P(2)	2,231(2)	P(2)Cu(2)I(2)	111,6(1)
Cu(2)–I(2)	2,624(1)	Cu(1)Cu(2)P(2)	161,0(1)
Cu(2)–I(1)	2,701(1)	Cu(1)Cu(2)N(1)	89,0(1)
Cu(2)–N(1)	2,063(4)	I(2)Cu(2)I(1)	105,2(1)
		P(2)Cu(2)I(1)	111,0(1)
		I(2)Cu(2)N(1)	110,3(1)

1.5 Кристалічна структура комплексів купруму(I) з 2-аміно-5-меркапто-1,3,4-тіадіазолом (*amertd*)

1.5.1 Структура сполуки $[Cu_{11}Br_5(amertd)_6(MeCN)_3]$

Пр. гр. $P6_3/m$, $Z = 2$, $a = 13,1843(3)$, $b = 13,1843(3)$, $c = 16,9052(6)$ Å, $V = 2544,87(12)$ Å³ [27].

У структурі $[Cu_{11}Br_5(amertd)_6(MeCN)_3]$ (*amertd* - 2-аміно-5-меркапто-1,3,4-тіадіазол) наявні три кристалографічно відмінні атоми купруму. Координаційними поліедрами перших двох виступають тетраедри. Вершинами першого з них є два атоми сульфуру тіольної групи, атоми брому та атоми нітрогену молекули ацетонітрилу; другий же утворений двома нітрогенами двох тіадіазольних кілець та атомом брому. У випадку третього атома металу ми бачимо практично ідеальний тригон з трьома тіольними атомами сульфуру (табл. 1.5). Структуру можна вважати побудованою з кластерів $\{Cu_{11}Br_2S_6\}$, при цьому треба відмітити рідкість 11-членних метало-кластерів [28,29].

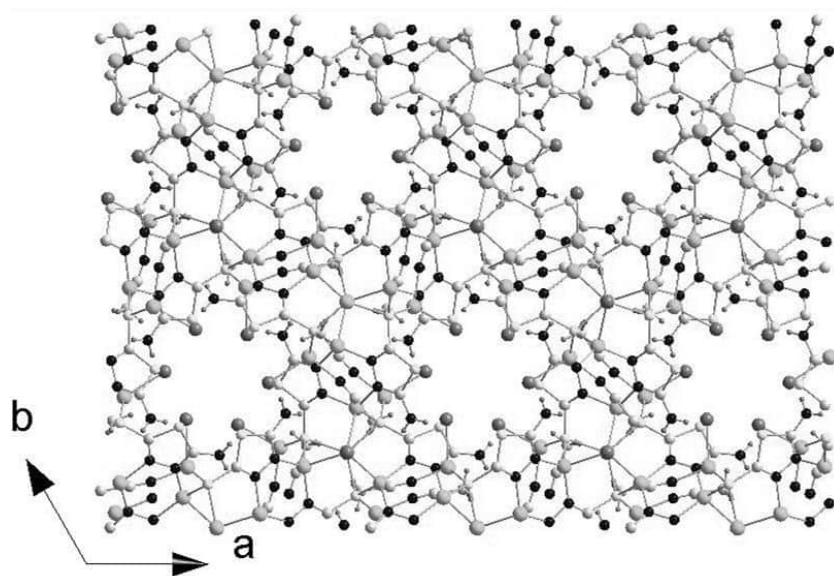


Рис. 1.5. Канали у структурі комплексу $[Cu_{11}Br_5(amertd)_6(MeCN)_3]$.

Цікаво відмітити формування графітоподібних шарів, будівельними блоками яких виступають металорганічні макроцикли $\{Cu_{18}(amtd)_6\}$. При цьому вздовж осі c утворюються пори з діаметром 1,98 Å (враховуючи вандервальсові радіуси) (рис. 1.5) [30].

Таблиця 1.5

Основні довжини зв'язків та валентні кути у структурі



Зв'язок	d, Å	Кут	ω, градусів
Cu(1)–S(1)	2,321(2)	S(1)Cu(1)N(4)	105,7(1)
Cu(1)–Br(1)	2,419(2)	S(1)Cu(1)Br(1)	112,7(1)
Cu(1)–N(4)	1,999(3)	N(4)Cu(1)Br(1)	109,9(2)
Cu(2)–N(1)	1,996(5)	S(1)Cu(2)N(1)	114,6(2)
Cu(2)–N(2)	1,995(6)	S(1)Cu(2)Br(2)	103,4(1)
Cu(2)–S(1)	2,335(2)	N(1)Cu(2)Br(2)	108,4(2)
Cu(2)–Br(2)	2,679(1)	N(2)Cu(2)Br(2)	102,3(2)
Cu(3)–S(1)	2,244(2)	S(1)Cu(3)S(1)	119,82(1)

1.6 Кристалічна структура комплексів купруму(I) з 5-метил-2-(8-хінолінметилсульфаніл)-1,3,4-тіадіазолом (*mqtd*)

1.6.1 Структура сполуки $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{mqtd})_2]_n$

Пр. гр. $P\bar{1}$, $Z = 2$, $a = 8,169(3)$, $b = 14,708(5)$, $c = 15,701(5)$ Å,
 $\alpha = 84,412(5)$, $\beta = 75,395(5)$, $\gamma = 77,426(5)^\circ$, $V = 1780(1)$ Å³ [31].

Структура комплексу $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{mqtd})_2]_n$ (*mqtd* - 5-метил-2-(8-хінолінметилсульфаніл)-1,3,4-тіадіазол) представляє собою подвійні полімерні «зигзаги» $((\text{CuI})_2)_n$, що лежать вздовж осі *a* (рис. 1.6).

Усі атоми купруму формують викривлене тетраедричне оточення з трьох атомів йоду та одного нітрогену тіадіазольного циклу. Довжини зв'язків Cu–I та Cu–N є у діапазонах 2,624(2)–2,772(2) Å та 2,048(7)–2,063(7) Å, відповідно (табл. 1.6).

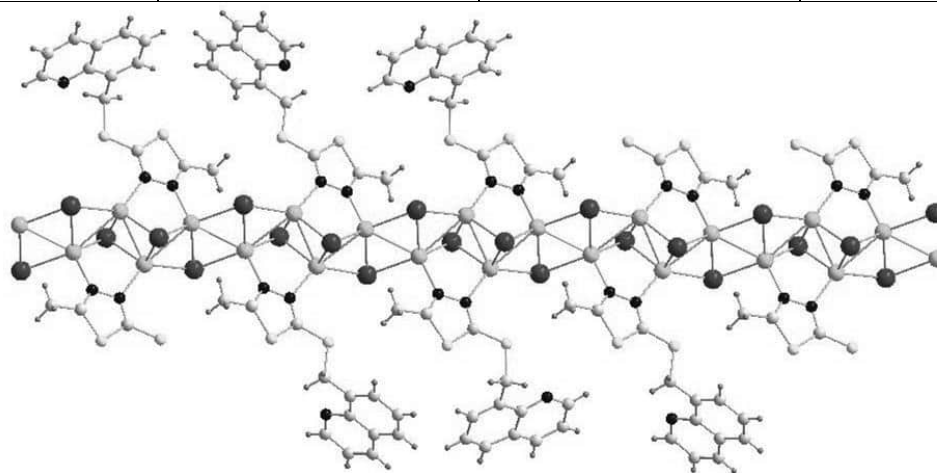
Таблиця 1.6

Основні довжини зв'язків та валентні кути у структурі $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{mqtd})_2]_n$

Зв'язок	d, Å	Кут	ω, градусів
Cu(1)–N(2)	2,048(7)	N(2)–Cu(1)–I(2)	126,1(2)

Продовження таблиці 1.6

Cu(1)–I(2)	2,624(2)	N(2)–Cu(1)–I(1)	98,0(2)
Cu(1)–I(1)	2,663(2)	I(2)–Cu(1)–I(1)	106,14(5)
Cu(1)–I(1)	2,739(2)	Cu(3)–Cu(2)–Cu(1)	110,95(6)
Cu(1)–Cu(1)	2,741(3)	I(3)–Cu(3)–I(4)	108,11(5)
Cu(1)–Cu(2)	2,835(2)	I(2)–Cu(2)–I(1)	108,24(5)
Cu(2)–N(1)	2,063(7)	I(3)–Cu(3)–I(2)	118,65(5)
Cu(2)–I(2)	2,632(2)	I(4)–Cu(3)–I(2)	104,83(5)
Cu(2)–I(1)	2,660(2)	I(2)–Cu(2)–I(3)	117,03(5)
Cu(2)–I(3)	2,753(2)	I(1)–Cu(2)–I(3)	103,49(5)
Cu(2)–Cu(3)	2,770(2)	I(3)–Cu(3)–Cu(2)	61,26(4)
Cu(3)–N(4)	2,060(7)	I(4)–Cu(3)–Cu(2)	123,23(6)
Cu(3)–I(2)	2,711(2)	I(2)–Cu(2)–Cu(3)	60,18(4)
Cu(3)–I(3)	2,629(2)	N(5)–Cu(4)–Cu(3)	146,4(2)
Cu(3)–I(4)	2,664(2)	I(1)–Cu(2)–Cu(3)	121,82(6)
Cu(3)–Cu(4)	2,809(2)	I(3)–Cu(3)–Cu(4)	57,62(4)
Cu(4)–N(5)	2,050(7)	I(4)–Cu(4)–Cu(3)	57,03(4)
Cu(4)–I(3)	2,625(2)	I(4)–Cu(3)–Cu(4)	60,78(4)
Cu(4)–I(4)	2,649(2)	I(2)–Cu(3)–Cu(4)	157,68(6)
Cu(4)–Cu(4)	2,764(3)	Cu(2)–Cu(3)–Cu(4)	114,06(6)
Cu(4)–I(4)	2,772(2)	N(5)–Cu(4)–I(3)	126,4(2)

Рис. 1.6. Неорганічні полімерні ланцюги у структурі комплексу $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{mqtd})_2]_n$

1.7 Кристалічна структура комплексу купруму(I) з 2,2'-(1,4-феніленбіс(метиленсульфанедііл)біс(5-метил-1,3,4-тіадіазолом)) (*bmtd*)

1.7.1 Структура сполуки $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{bmtd})(\text{CH}_3\text{CN})_2]$

Пр. гр. $P2_1/n$, $Z = 2$, $a = 10,289(2)$, $b = 13,785(3)$, $c = 11,148(2)$ Å,
 $\beta = 95,81(3)^\circ$, $V = 1573,1(5)$ Å³ [32].

Просторову будову комплексу $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{bmtd})(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (*bmtd* - 2,2'-(1,4-феніленбіс(метиленсульфанедііл)біс(5-метил-1,3,4-тіадіазол)) можна інтерпретувати як нескінченні координаційні «драбинки», що утворені кластерами (Cu_4I_4) (викривлена конформація крісла), які зв'язані між собою молекулами органічного ліганду; такі полімерні металкоординаційні ланцюги, в свою чергу, зв'язуються між собою завдяки $\pi \cdots \pi$ стекингу тіадіазольних кілець [33] (рис. 1.7).

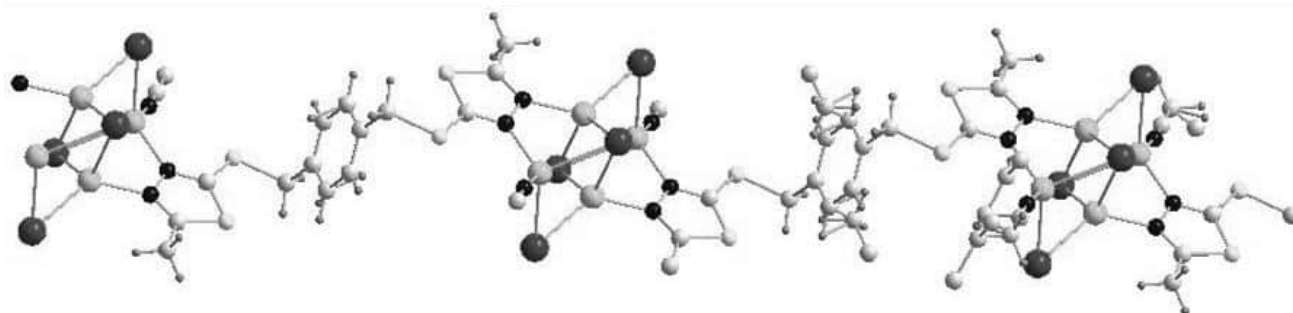


Рис. 1.7. Металорганічні ланцюги у структурі комплексу $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{bmtd})(\text{CH}_3\text{CN})_2]$.

У структурі наявні два кристалографічно відмінні атоми купруму. Координаційним поліедром першого виступає тетраедр, вершинами якого є два йодид йони, один нітроген тіадіазольного ядра та іще один від молекули ацетонітрилу; для другого характерне викривлене тетраедричне оточення із трьох йодид іонів, один з яких суттєво ближчий за інші, а також нітроген тіадіазольного циклу (табл. 1.7).

Основні довжини зв'язків та валентні кути у структурі



Зв'язок	d, Å	Кут	ω, градусів
Cu(1)–N(3)	1,978(4)	N(3)–Cu(1)–N(1)	115,3(1)
Cu(1)–N(1)	2,055(3)	N(3)–Cu(1)–I(1)	110,7(1)
Cu(1)–I(1)	2,665(1)	N(1)–Cu(1)–I(1)	101,3(1)
Cu(1)–I(2)	2,678(1)	N(3)–Cu(1)–I(2)	103,0(1)
Cu(1)–Cu(2)	2,818(1)	N(1)–Cu(1)–I(2)	115,6(1)
Cu(2)–N(2)	2,061(3)	I(1)–Cu(1)–I(2)	111,2(1)
Cu(2)–I(2)	2,569(1)	N(2)–Cu(2)–I(1)	100,4(1)
Cu(2)–Cu(2)	2,621(1)		
Cu(2)–I(1)	2,761(1)		
Cu(2)–I(1)	2,814(1)		

1.8 Кристалічна структура комплексів купруму(I) з 1-аліл-бензотриазолом (*abtr*)

1.8.1 Структура сполуки $[\text{CuCl}(\text{abtr})]$

Пр. гр. $P2_1/n$, $Z = 4$, $a = 12,395(4)$, $b = 10,466(3)$, $c = 7,194(2)$ Å, $\gamma = 90,48(2)^\circ$, $V = 933,2(8)$ Å³ [34].

У структурі комплексу $[\text{CuCl}(\text{abtr})]$ (*abtr* - 1-аліл-бензотриазол) ліганд поводить себе як містковий π, σ -ліганд, будучи координованим одночасно до двох атомів купруму(I) завдяки зв'язку C=C алільної групи та атому N(3) триазольного кільця. Два атоми хлору доповнюють координаційний поліедр атома металу до тригональної піраміди (Рис. 1.8.). Відстань Cu–*m* становить 1,965(1) Å, а подвійний зв'язок C=C видовжений до 1,36(1) Å, що вказує на ефективну Cu(I)–(C=C) взаємодію. Разом з тим, віддаленість атома хлору в апікальному положенні (2,673(3) Å) говорить, що π -дативна компонента

взаємодії Cu(I)–(C=C) дещо подавлена через присутність в координаційному полієдрі атома нітрогену (табл. 1.8.).

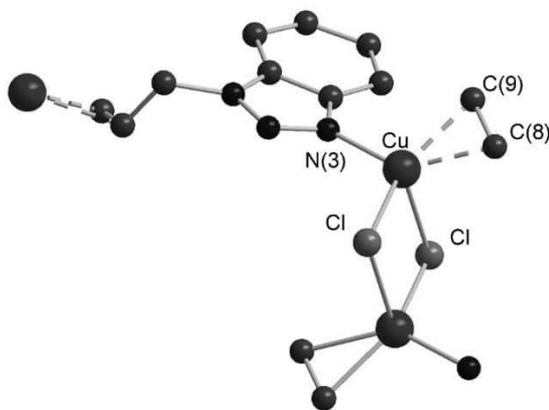


Рис. 1.8. Координаційні вузли атомів купруму у структурі комплексу [CuCl(abtr)].

Таблиця 1.8

Основні довжини зв'язків та валентні кути у структурі [CuCl(abtr)]

Зв'язок	d, Å	Кут	ω, градусів
Cu–Cl	2,673(3)	Cl–Cu–Cl*	95,74(7)
Cu–Cl*	2,283(2)	Cl–Cu–m	103,27(6)
Cu–N(3)	2,010(5)	Cl*–Cu–m	120,76(7)
Cu–m	1,965(1)	Cl–Cu–N(3)	94,6(2)
Cu–C(8)	2,092(7)	Cl*–Cu–N(3)	111,7(2)
Cu–C(9)	2,067(8)	m–Cu–N(3)	121,7(2)
C(7)–C(8)	1,47(1)	C(7)–C(8)=C(9)	124,4(7)
C(8)=C(9)	1,36(1)		

1.9 Кристалічна структура комплексів купруму(I) з 2-(алілтіо)-бензімідазолом (atbid)

1.9.1 Структура сполуки [CuCl(atbid)]

Пр. гр. *Pbcn*, Z=8, a=16,799(2) Å, b=7,302(2) Å, c=18,214(2) Å, V=2234,1(9) Å³ [35].

Молекула 2-(алілтіо)-бензімідазолу у структурі сполуки $[\text{CuCl}(\text{atbid})]$ (*atbid* - 2-(алілтіо)-бензімідазол) проявляє себе хелатним π, σ -лігандом завдяки $\text{C}=\text{C}$ зв'язку алільної групи та одному з атомів нітрогену імідазольного циклу. Атом хлору займає третю позицію в базальній площині координаційного поліедра атома купруму. Атоми купруму, хлору та сульфуру копланарні із бензімідазольною частиною. Інший атом хлору теж можна включати в координаційне оточення металу ($\text{Cu}-\text{Cl}'$ 3,034(5) Å), але його розташування в апікальній позиції вкупі з невеликим виходом атома купруму з базальної площини ($\Delta = 0,16$ Å) свідчать про слабкість $\text{Cu}-\text{Cl}'$ взаємодії (табл. 1.9). Значення кута $\text{C}-\text{Cu}-\text{C}$ ($38,0(8)^\circ$), відстань $\text{Cu}-m$ рівна 1,95(2) Å, та невелике видовження $\text{C}=\text{C}$ зв'язку (1,35(2) Å) свідчать про помірну ефективність взаємодії $\text{Cu}(\text{I})-(\text{C}=\text{C})$.

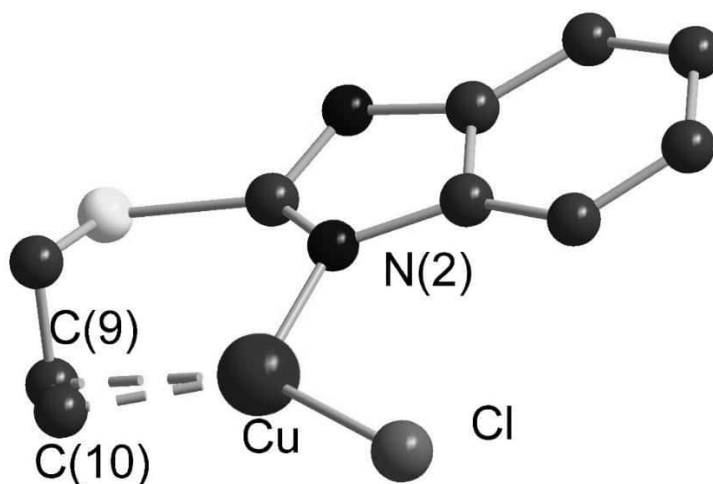


Рис. 1.9. Координаційний вузол атома купруму у структурі комплексу $[\text{CuCl}(\text{atbid})]$.

Таблиця 1.9

Основні довжини зв'язків та валентні кути у структурі $[\text{CuCl}(\text{atbid})]$

Зв'язок	d, Å	Кут	ω , градусів
$\text{Cu}-\text{Cl}$	2,227(4)	$\text{Cl}-\text{Cu}-\text{Cl}'$	94,1(1)
$\text{Cu}-\text{Cl}'$	3,031(4)	$\text{Cl}-\text{Cu}-\text{N}(2)$	114,9(3)
$\text{Cu}-m$	1,96(2)	$\text{Cl}'-\text{Cu}-\text{N}(2)$	86,2(3)

Продовження таблиці 1.9

Cu–N(2)	1,954(9)	C(9)–Cu–C(10)	38,0(8)
Cu–C(9)	2,07(2)	Cl–Cu–m	126,31
Cu–C(10)	2,07(2)	Cl'–Cu–m	100,74
C(8)–C(9)	1,42(3)	N(2)–Cu–m	117,3
C(9)=C(10)	1,35(3)	C(8)–C(9)=C(10)	127(2)

1.9.2 Структура сполуки [Cu(atbid)]₂Br₂

Пр. гр. P2₁/n, Z = 4, $a = 7,4439(5)$, $b = 17,6952(3)$, $c = 17,0420(7)$ Å,
 $\beta = 94,662(2)^\circ$, $V = 2237,4(2)$ Å³ [35].

У структурі [Cu(atbid)]₂Br₂ ліганд координований до атома металу завдяки атому нітрогену та С=C зв'язку алільної групи, так як і в попередньому комплексі [CuCl(atbid)]. Але завдяки формуванню видовжених зв'язків Cu–Br утворюються псевдоцентросиметричні димери Cu₂Br₂L₂ (Рис. 1.10.). Відповідно, кожен атом купруму формує тетраедрично викривлене тригонально-пірамідальне координаційне оточення, з олефінового зв'язку С=C, атомів нітрогену та бром у базальній площині, та ще одного атому бром у – в апікальній позиції (табл. 1.10.).

Значення кута С–Cu–С (38,1(2) °), відстань Cu–m рівна 1,961(4) Å, та невелике видовження С=C зв'язку (1,354(5) Å), разом із виходом атома купруму з базальної площини ($\Delta = 0,316$ Å) свідчать про відчутну ефективність взаємодії Cu(I)–(С=C), хоча такий аналіз дещо втрачає точність через розупорядкування алільної групи.

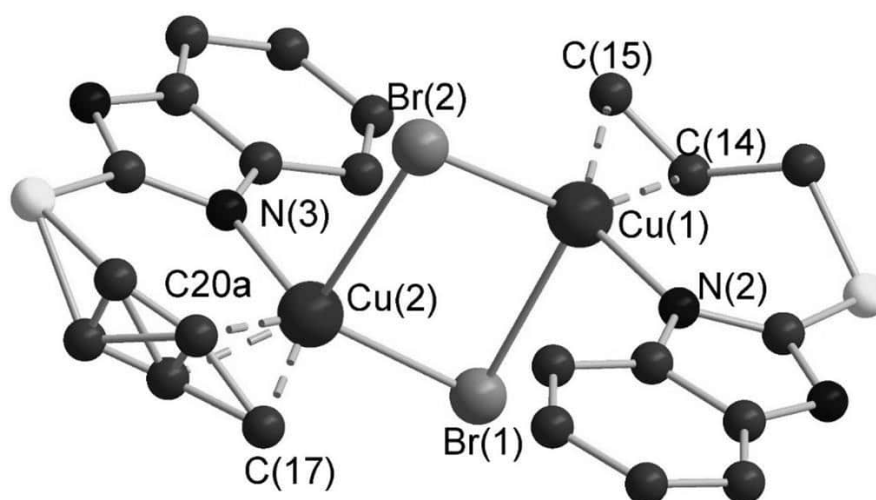
Таблиця 1.10

Основні довжини зв'язків та валентні кути у структурі**[Cu(atbid)]₂Br₂**

Зв'язок	d, Å	Кут	ω, градусів
Cu1–Br1	2,875(1)	Br1–Cu1–Br2	99,17(2)
Cu1–Br2	2,407(1)	Br1–Cu1–N2	96,08(9)

Продовження таблиці 1.10

Cu1–N2	1,989(3)	Br1–Cu1–C14	94,76(11)
Cu1–C14	2,079(4)	Br1–Cu1–C15	105,41(12)
Cu1–C15	2,070(4)	Br2–Cu1–N2	112,67(9)
		Br2–Cu1–C14	142,82(11)
		Br2–Cu1–C15	104,75(12)
		C14–Cu1–C15	38,1(2)
Cu2–Br1	2,397(1)	Br1–Cu2–Br2	96,40(3)
Cu2–Br2	2,986(1)	Br1–Cu2–N3	118,71(9)
Cu2–N3	1,987(3)	Br1–Cu2–C17	102,16(14)
Cu2–C17	2,080(5)	Br1–Cu2–C20	133,9(3)
Cu2–C20	2,099(10)	Br1–Cu2–C20a	139,6(2)
Cu2–C20a	2,098(6)	Br2–Cu2–N3	98,59(9)
		Br2–Cu2–C17	97,84(14)
		Br2–Cu2–C20	110,1(3)
C14=C15	1,354(5)	Br2–Cu2–C20a	85,9(2)
C17=C20	1,398(14)	N3–Cu2–C17	133,5(2)
C17=C20a	1,363(9)	C17–Cu2–C20	39,1(4)
		C17–C20–C19	124,7(10)

Рис. 1.10. Фрагмент структури комплексу $[Cu(atbid)]_2Br_2$.

1.10 Кристалічна структура комплексів купруму(I) з 2-іміно-3-аліл-бензотіазолом (*iabt*)

1.10.1 Структура сполуки [CuCl(*iabt*)]

Пр. гр. $P2_1/n$, $Z=4$, $a = 13,789(6)$, $b = 6,297(3)$, $c = 13,830(6)$ Å,
 $\beta = 112,975(4)^\circ$, $V = 1105,6(9)$ Å³ [36].

У структурі комплексу [CuCl(*iabt*)] (*iabt* – 2-іміно-3-аліл-бензотіазол) ліганд, перебуваючи в молекулярній формі, проявляє хелатну функцію, координуючись до атому купруму (I) за допомогою подвійного зв'язку C=C та атома нітрогену іміно-групи. Близько розташований атом хлору (Cu–Cl 2,195(2) Å) завершує плоско-тригональне оточення атома металу (рис. 1.11.). Завдяки сильним водневим зв'язкам NH \cdots Cl (H \cdots Cl 2.33 Å, кут N–H–Cl 177°) окремі блоки [CuCl(*iabt*)] об'єднані в нескінченні спіралевидні ланцюги.

Значення кута C–Cu–C (39,4(2)°), відстань Cu–*m* рівна 1,920(5) Å, та видовження C=C зв'язку (1,374(7) Å порівняно із 1,33 Å у молекулі вільного ліганду), разом із кутом між C=C зв'язком та базальною площиною ($\tau = 15^\circ$) є ознаками сильної взаємодії Cu(I)–(C=C) (табл. 1.11.).

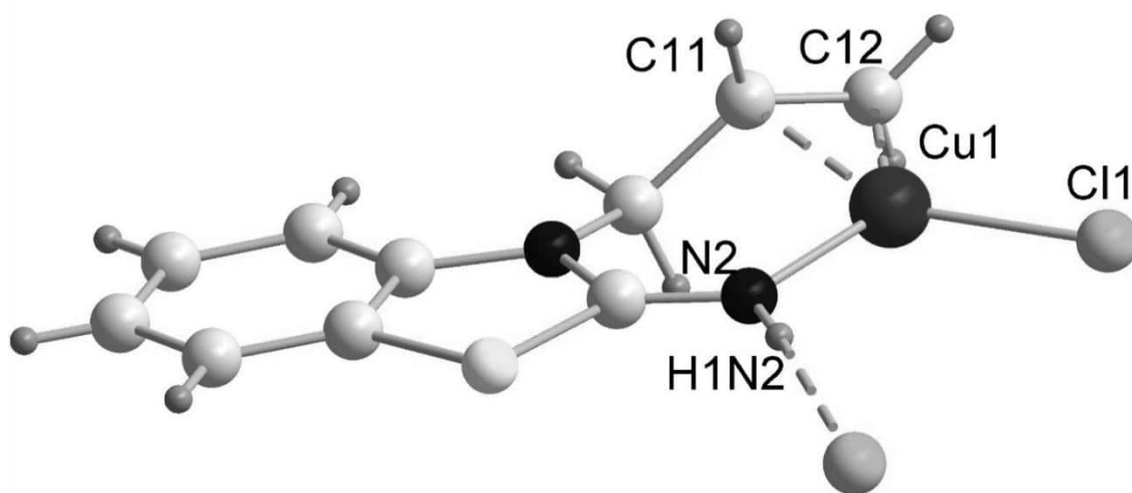


Рис. 1.11. Фрагмент структури [CuCl(*iabt*)].

Таблиця 1.11

**Основні довжини зв'язків та валентні кути у структурі
[CuCl(iabt)]**

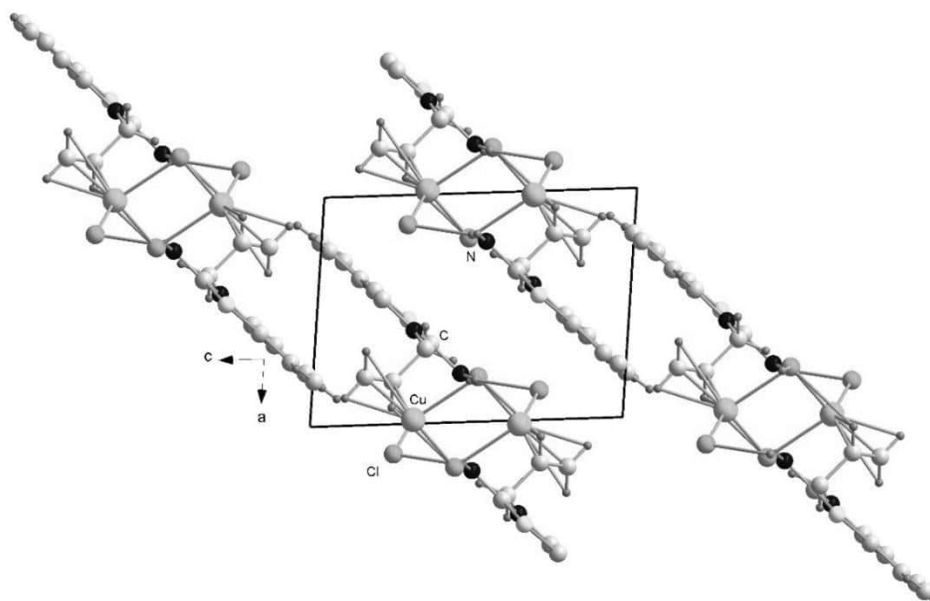
Зв'язок	d, Å	Кут	ω, градусів
Cu1–N2	1,947(4)	Cl–Cu1–m	133,1
Cu1–C11	2,029(5)	N2–Cu1–m	113,3
Cu1–C12	2,050(5)	N2–Cu1–C11	113,3
Cu1–C11	2,195(2)		
Cu–m	1,920(5)		
C11=C12	1,374(7)		

1.10.2 Структура сполуки (iabtH⁺)₂[Cu₂Cl₄]

Пр. гр. $P\bar{1}$, $Z=1$, $a=7,377(3)$, $b=8,506(3)$, $c=9,998(4)$ Å, $\alpha=79,892(10)$,
 $\beta=82,704(13)$, $\gamma=78,206(12)^\circ$, $V=601,9(4)$ Å³ [36].

У цвіттер-йонному комплексі (iabtH⁺)₂[Cu₂Cl₄] атоми купруму та хлору формують центросиметричні комплексні аніони [Cu₂Cl₄²⁻]. Координаційна сфера атома металу включає два місткові та один термінальний атоми хлору. Четверту позицію в оточенні купруму(I) посідає С=C зв'язок алільної групи (табл. 1.12.). Таким чином координаційним поліедром металу є тригональна піраміда із невеликим тетраедричним викривленням. Обидва атоми гідрогену імінієвої групи формують водневі зв'язки. Завдяки ним кожен з катіонів ліганду зв'язаний із двома аніонами [Cu₂Cl₄²⁻], кожен із яких, в свою чергу, має контакти із чотирма катіонами, внаслідок чого формується нескінченний метеликоподібний мотив вздовж напрямку [010] (рис. 1.12.). Найближчі імідазолні ядра сусідніх ланцюгів орієнтовані голова-до-хвоста і знаходяться на відстані 3,607 Å, що говорить про π-π стекінг.

Взаємодія Cu(I)–(C=C) у (iabtH⁺)₂[Cu₂Cl₄] помірна, про що свідчать кут С–Cu–С, що дорівнює 37,9(3)°, відстань Cu–m рівна 1,983(8) Å, та видовження С=C зв'язку (1,361(10) Å) (табл. 1.12.).

Рис. 1.12. Метеликоподібний мотив у $(iabtH^+)_2[Cu_2Cl_4]$.

Таблиця 1.12

**Основні довжини зв'язків та валентні кути у структурі
 $(iabtH^+)_2[Cu_2Cl_4]$**

Зв'язок	d, Å	Кут	ω, градусів
Cu1–C12	2,092(8)	m–Cu1–Cl1	127,5
Cu1–C11	2,101(6)	Cl2–Cu1–m	105,1
Cu1–Cl1	2,296(2)	m–Cu1–Cl2	113,7
Cu1–Cl2	2,372(2)	Cl2–Cu1–Cl1	101,6
Cu1–Cl2	2,577(2)	Cl1–Cu1–Cl2	108,4
Cu–m	1,983(8)	Cl2–Cu1–Cl2	93,6
C11=C12	1,361(10)		

1.10.3 Структура сполуки $(iabtH^+)_2[Cu_2Br_4]$

Пр. гр. $P\bar{1}$, $Z=1$, $a = 7.329(2)$, $b = 8.766(3)$, $c = 10.265(3)$ Å, $\alpha = 79.253(9)$,
 $\beta = 82.625(9)$, $\gamma = 77.963(9)^\circ$, $V = 630.9(3)$ Å³ [36].

Структура комплексу $(iabtH^+)_2[Cu_2Br_4]$ дуже схожа на будову попереднього комплексу $(iabtH^+)_2[Cu_2Cl_4]$. Атоми купруму та бромю формують центросиметричні комплексні аніони $[Cu_2Br_4^{2-}]$. Координаційна сфера атома металу включає два місткові та один термінальний атоми бромю. Четверту

позицію в оточенні купруму(I) посідає С=C зв'язок алільної групи (табл. 1.13). Таким чином координаційним поліедром металу є тригональна піраміда із значним тетраедричним викривленням (рис. 1.13).

Взаємодія Cu(I)–(C=C) у $(iabtH^+)_2[Cu_2Br_4]$ слабка, про що свідчать кут С–Cu–С, що дорівнює всього $36,9(3)^\circ$, відстань Cu–m становить $2,013(7)$ Å, а видовження С=C зв'язку ($1,34(1)$ Å); вихід металу з базальної площини $\Delta = 0,45$ Å (табл. 1.13.).

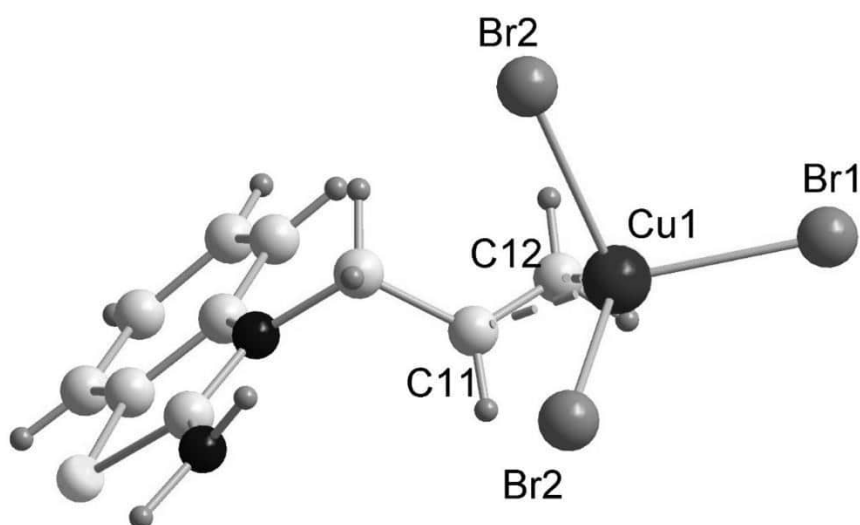


Рис. 1.13. Координаційний вузол атома купруму у структурі комплексу $(iabtH^+)_2[Cu_2Br_4]$.

Таблиця 1.13

Основні довжини зв'язків та валентні кути у структурі

$(iabtH^+)_2[Cu_2Br_4]$

Зв'язок	d, Å	Кут	ω , градусів
Cu1–C12	2,112(7)	m–Cu1–Br1	125,1
Cu1–C11	2,130(6)	Br2–Cu1–m	106,0
Cu1–Br1	2,4055(12)	m–Cu1–Br2	113,6
Cu1–Br2	2,4952(12)	Br2–Cu1–Br1	101,9
Cu1–Br2	2,6773(13)	Br1–Cu1–Br2	109,6
Cu–m	2,013(7)	Br2–Cu1–Br2	95,0
C11=C12	1,341(10)		

1.11 Кристалічна структура комплексів купруму(I) з 3-алілсульфаніл-4-аліл-5-феніл-4Н-1,2,4-тріазолом (*asatr*)

1.11.1 Структура сполуки $[\text{Cu}_2(\text{asatr})_2\text{Cl}_2]$

Пр. гр. $P2_1/n$, $Z = 2$, $a = 12,330(4)$, $b = 8,750(3)$, $c = 13,874(4)$ Å,
 $\beta = 90,27(3)^\circ$, $V = 1496,8(8)$ Å³ [37].

У структурі комплексу $[\text{Cu}_2(\text{asatr})_2\text{Cl}_2]$ (*asatr* - 3-алілсульфаніл-4-аліл-5-феніл-4Н-1,2,4-тріазол) молекула ліганду проявляє хелатно-місткову роль, внаслідок чого формуються димерні мотиви, котрі містять шестичленні кільця, що побудовані з двох пар триазольних атомів нітрогену та двох атомів купруму(I) (рис. 1.14). У структурі наявний один кристалографічно незалежний атом металу, котрий формує тригонально-пірамідальне оточення з двох атомів нітрогену, подвійного С=С звязку та апікального атома хлору. Взаємодія $\text{Cu(I)}-\text{(C=C)}$ досить сильна, незважаючи на значний вихід атома металу з базальної площини (табл. 1.14).

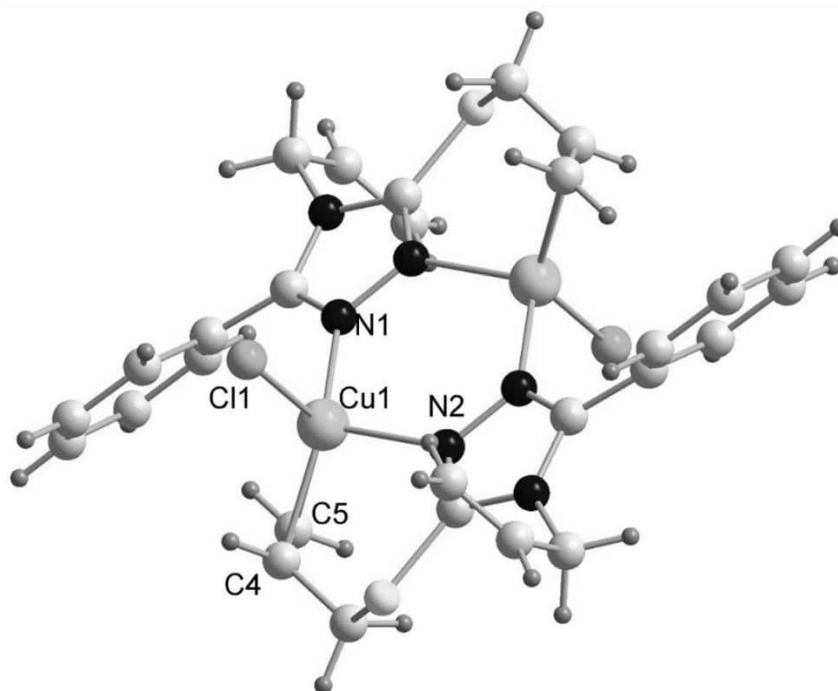


Рис. 1.14. Координаційний димер у структурі комплексу $[\text{Cu}_2(\text{asatr})_2\text{Cl}_2]$.

Таблиця 1.14

Основні довжини зв'язків та валентні кути у структурі

 $[\text{Cu}_2(\text{asatr})_2\text{Cl}_2]$

Зв'язок	d, Å	Кут	ω , градусів
Cu1–N1	2,0044(9)	N1–Cu1–N2	107,97(4)
Cu1–N2	2,1288(9)	N1–Cu1– <i>m</i>	123,33(3)
Cu1–C4	2,1008(10)	N2–Cu1– <i>m</i>	104,56(3)
Cu1–C5	2,0759(12)	N2–Cu1–Cl1	96,25(3)
Cu1– <i>m</i>	1,9729(6)	N1–Cu1–Cl1	100,91(3)
Cu1–Cl1	2,3294(7)	<i>m</i> –Cu1–Cl1	120,19(2)
C4=C5	1,3698(14)	C4–Cu1–C5	38,29(4)
Δ	0,5809(3)	τ	40,9(1)

1.11.2 Структура сполуку $[\text{Cu}_2(\text{asatr})_2\text{Br}_2]$

Пр. гр. $P2_1/n$, $Z=2$, $a = 11,400(4)$, $b = 9,069(3)$, $c = 15,071(5)$ Å,
 $\beta = 90,42(3)^\circ$, $V = 1558,1(9)$ Å³ [37].

Комплексу $[\text{Cu}_2(\text{asatr})_2\text{Br}_2]$ є ізотипним до попереднього ($[\text{Cu}_2(\text{asatr})_2\text{Cl}_2]$). У ньому також молекула ліганду проявляє хелатно-місткову роль, внаслідок чого формуються димерні мотиви, котрі містять шестичленні кільця, що побудовані з двох пар триазольних атомів нітрогену та двох атомів купруму(I) (рис. 1.15). Тригонально-пірамідальне оточення металічного центру ідентичне, складається з двох атомів нітрогену, подвійного C=C зв'язку та апікального атома хлору. Взаємодія Cu(I)–(C=C) середньої ефективності (табл. 1.15).

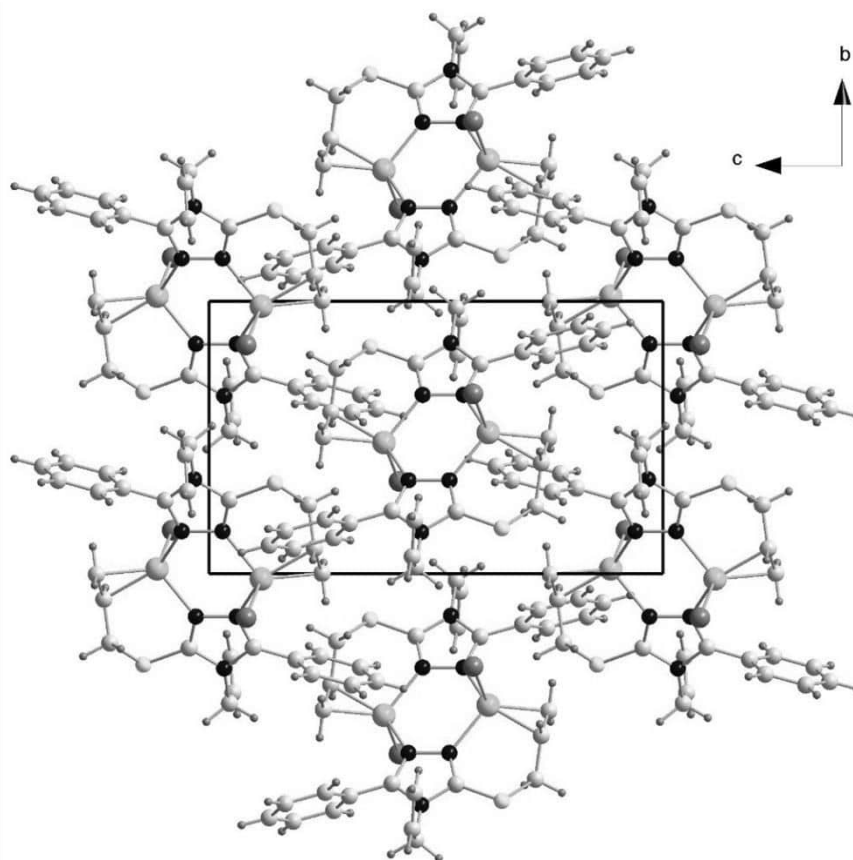


Рис. 1.15. $[\text{Cu}_2(\text{asatr})_2\text{Br}_2]$, вигляд вздовж $[100]$.

Таблиця 1.15

**Основні довжини зв'язків та валентні кути у структурі
 $[\text{Cu}_2(\text{asatr})_2\text{Br}_2]$**

Зв'язок	$d, \text{Å}$	Кут	ω , градусів
Cu1–N1	1,998(2)	N1–Cu1–N2	107,71(8)
Cu1–N2	2,059(2)	N1–Cu1– m	125,28(6)
Cu1–C4	2,100(2)	N2–Cu1– m	111,34(6)
Cu1–C5	2,091(3)	N2–Cu1–Br1	99,84(7)
Cu1– m	1,982(1)	N1–Cu1–Br1	98,84(7)
Cu1–Br1	2,5283(8)	m –Cu1–Br1	110,32(2)
C4=C5	1,357(4)	C4–Cu1–C5	37,79(11)
Δ	0,463(1)	τ	22,8(1)

1.11.3 Структура сполуки $[\text{Cu}_2(\text{asatr})_2\text{I}_2]$

Пр. гр. $P2_1/n$, $Z=2$, $a = 11,720(4)$, $b = 9,196(3)$, $c = 15,262(5)$ Å,
 $\beta = 90,10(3)^\circ$, $V = 1644,9(9)$ Å³ [37].

Комплекс $[\text{Cu}_2(\text{asatr})_2\text{I}_2]$ є ізотипним до двох попередніх ($[\text{Cu}_2(\text{asatr})_2\text{Cl}_2]$ та $[\text{Cu}_2(\text{asatr})_2\text{Br}_2]$, більш схожий на бромідний). Координаційне оточення металу – тригонально-пірамідальне та складається з двох атомів нітрогену, подвійного C=C звязку та апікального атома хлору (рис. 1.16). Взаємодія Cu(I)–(C=C) середньої ефективності (табл. 1.16).

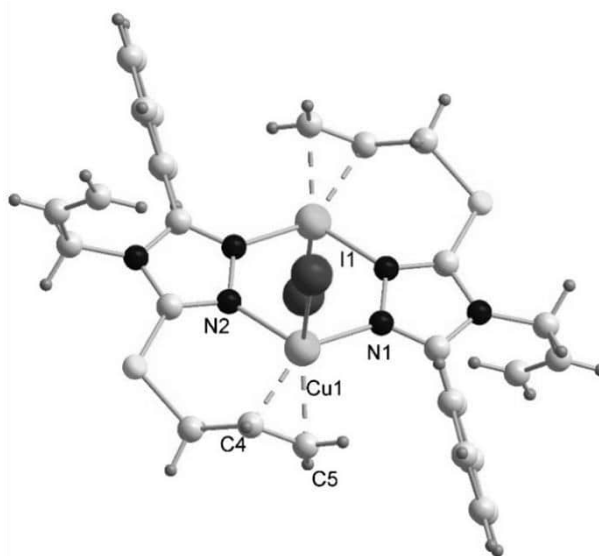


Рис. 1.16. Координаційний вузол у структурі комплексу $[\text{Cu}_2(\text{asatr})_2\text{I}_2]$.

Таблиця 1.16

Основні довжини зв'язків та валентні кути у структурі $[\text{Cu}_2(\text{asatr})_2\text{I}_2]$

Зв'язок	d, Å	Кут	ω , градусів
Cu1–N1	1,9967(17)	N1–Cu1–N2	108,00(7)
Cu1–N2	2,0610(17)	N1–Cu1– <i>m</i>	125,39(5)
Cu1–C4	2,104(2)	N2–Cu1– <i>m</i>	110,94(5)
Cu1–C5	2,100(2)	N2–Cu1–I1	97,52(5)
Cu1– <i>m</i>	1,9907(7)	N1–Cu1–I1	99,31(5)

Продовження Таблиці 1.16

Cu1–I1	2,6997(8)	<i>m</i> –Cu1–I1	111,67(2)
C4=C5	1,348(3)	C4–Cu1–C5	37,41(8)
Δ	0,463(1)	τ	23,8(1)

1.11.4 Структура сполуки [Cu₂(asatr)₂(CuCl₂)₂]

Пр. гр. $P\bar{1}$, $Z=2$, $a = 9,991(3)$, $b = 9,596(3)$, $c = 17,802(5)$ Å, $\beta = 96,46(3)^\circ$, $V = 1695,9(9)$ Å³ [37].

У випадку сполуки [Cu₂(asatr)₂(CuCl₂)₂] бачимо формування структури, що складається з двох субчастинок: катіонного органометалічного ядра та аніонного неорганічного фрагменту (рис. 1.17.). Ці дві частинки з'єднані під кутом 101,58(3)° (Cu1–Cl1–Cu2). Варто зазначити, що вихід атома Cu1 з площини основи на 0,37 Å менший, ніж у випадку [Cu₂(asatr)₂Cl₂] (табл. 1.17.). Координаційне оточення Cu1 – тригональна піраміда; для іншого атома металу - Cu2 – бачимо практично лінійне (Cl1–Cu2–Cl2 175,65(3)°) з практично ідентичними відстанями до обох атомів хлору (2,0989(8) і 2,0867(8) Å, відповідно) оточення.

Таблиця 1.17

Основні довжини зв'язків та валентні кути у структурі**[Cu₂(asatr)₂I₂]**

Зв'язок	d, Å	Кут	ω, градусів
Cu1–N1	1,9776(19)	N1–Cu1–N2	110,06(8)
Cu1–N2	2,0024(19)	N1–Cu1– <i>m</i>	131,45(6)
Cu1–C4	2,057(2)	N2–Cu1– <i>m</i>	115,12(6)
Cu1–C5	2,061(2)	N2–Cu1–Cl1	97,22(6)
Cu1– <i>m</i>	1,9447(3)	N1–Cu1–Cl1	92,48(6)
Cu1–Cl1	2,6305(10)	<i>m</i> –Cu1–Cl1	98,54(2)
C4=C5	1,355(3)	C4–Cu1–C5	38,41(9)
Δ	0,208(1)	τ	12,8(2)

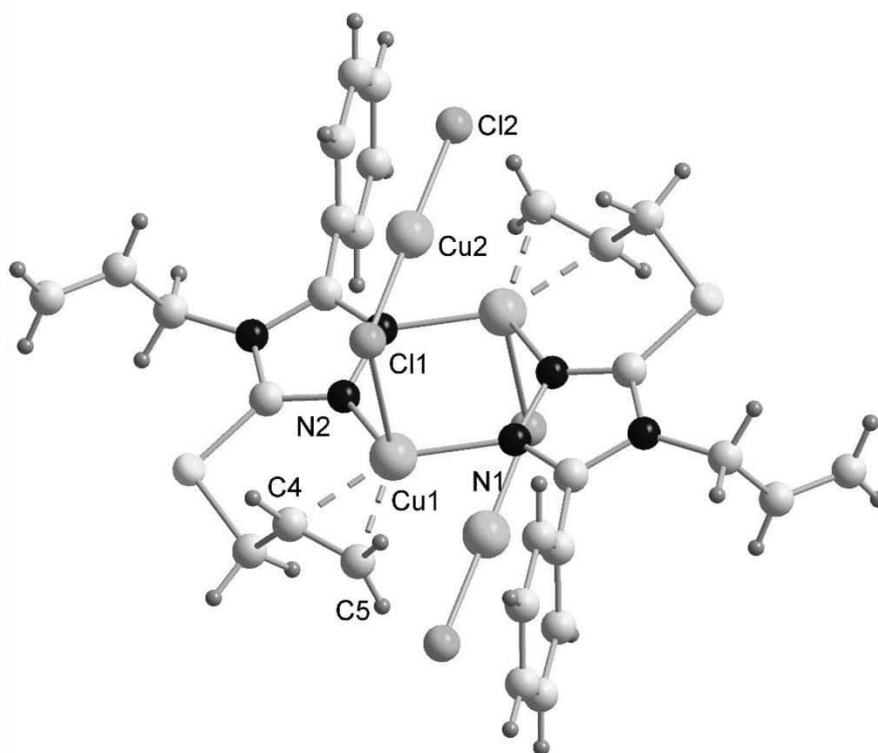


Рис. 1.17. Координаційний вузол у структурі комплексу $[\text{Cu}_2(\text{asatr})_2(\text{CuCl}_2)_2]$.

1.12 Висновки з огляду літератури

Підсумовуючи огляд літератури, можна стверджувати, що:

1. Досліджено більше сотні координаційних сполук купруму(II) з похідними 1,3,4-тіадіазолу, в той час як число структурно вивчених комплексів купруму(I) з цими лігандами є незначним і складає лише сім представників.

2. У більшості досліджених сполук можна побачити хелатну чи змішану хелатно-місткову поведінку лігандів.

3. Структури згаданих сполук вказують на те, що комплекси на основі тіадіазольних лігандів можуть будуватись як з дискретних фрагментів, так і формувати метал-неорганічні полімери

4. Раніше вже були досліджені π -комплекси Cu(I) з алільними похідними інших п'ятичленних гетероциклів з ароматичним характером ядра: триазолів, тіазолів, тетразолів та деяких інших схожих лігандів [38].

5. Незважаючи на численність досліджених координаційних сполук Cu(II), а також Cu(I) з похідними 1,3,4-тіадіазолу, купрокомплекси з алільними похідними не були відомі.

Таким чином, модифікація 1,3,4-тіадіазолу введенням алільного замісника (зв'язок C=C якого зумовлює появу напрямленої взаємодії Me-(C=C)) сприятиме реалізації нових способів координації, що дає сподівання отримати низку сполук з оригінальними із стереохімічної точки зору структурами.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Вивчення π -комплексів Cu(I) з N- та S-алільними похідними

1,3,4-тіадіазолу включало три основні етапи:

1. Синтез органічних лігандів;
2. Одержання комплексів у вигляді якісних монокристалів;
3. Рентгеноструктурний аналіз отриманих сполук, характеристика їхньої будови методами ІЧ- та КР-спектроскопії із залученням квантово-хімічних розрахунків.

2.1. Синтез лігандів

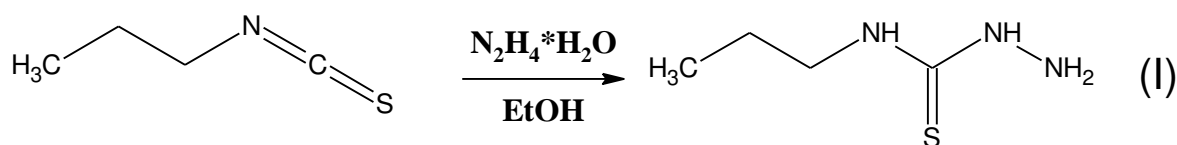
N-алільні похідні 1,3,4-тіадіазолу вперше були добуті понад століття тому Пульвермахером [39] вельми раціональною схемою, яку, після деякого удосконалення, цілком можна використовувати і тепер. Згідно запропонованої методики синтез проводиться у дві стадії; на першій одержують семікарбазид або тіосемікарбазид із необхідними замісниками, який, на другій стадії, циклізують дією водовіднімаючого агента (ацетилхлорид чи конц. сульфатна кислота). Більшість лігандів були отримані згідно вищевказаної загальної схеми*, окрім 2, 2,5-біс(алілтіо)-1,3,4-тіадіазолу (L5), який функціоналізували уже після циклізації.

Синтез 2-аліламіно-5-метил-1,3,4-тіадіазолу (L1)

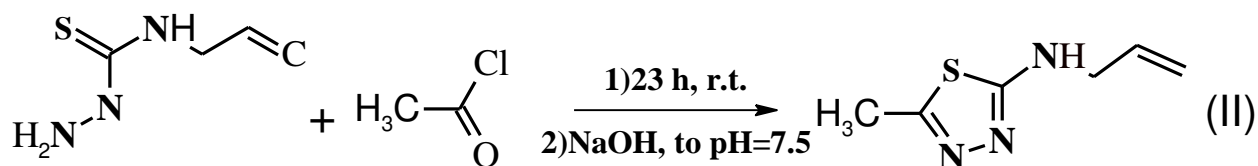
Розчин алілізотіоціанату (20,0 мл, 0,206 моль) в 20 мл етанолу повільно додавали через зворотній холодильник до охолоджуваного проточною водою гідразин гідрату (10,0 мл, 0,206 моль) в 10 мл етанолу (схема I). Отримана біла густа суспензія перемішувалась впродовж 10 хв, після чого була профільтрована під вакуумом, промита невеликою кількістю етанолу та

* 2-алілтіо-5-аміно-1,3,4-тіадіазол (L4) був синтезований у співпраці з науковим співробітником кафедри органічної хімії Шийкою О.Я.

висушена на повітрі. Перекристалізацією з ацетонітрилу отримано продукт – 4-алілтіосемікарбазид – у вигляді білих голок. Вихід: 17,3 г (64 %), $T_{\text{пл}} = 76^\circ\text{C}$ [40].



2-аліламіно-5-метил-1,3,4-тіадіазол (**LI**) був отриманий за допомогою класичного методу, реакцією 4-алілтіосемікарбазиду з ацетилхлоридом [41]. Надлишок ацетил хлориду (8,25 г, 0,105 моль) був доданий до подрібненого в порошок 4-алілтіосемікарбазиду (3,93 г, 0,03 моль) при кімнатній температурі (охолодження холодною водою). Суміш закоркували хлоркальцієвою трубкою та перемішували протягом 20 годин. Потім до суміші додали 20 мл льодяної води, нейтралізували 20 % розчином лугу (до $\text{pH} \approx 7,5$) (схема II). При цьому продукт повністю осадився. Сирий продукт відфільтрували, промили малою кількістю холодної води та перекристалізували з води з виходом 62% (2,89 г). ПМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.ч. 6,34 (с, 1H, NH), 5,97 – 5,87 (м, 1H, CH), 5,35 – 5,20 (дд, $J = 17,2, 10,4$, 2H, $-\text{CH}_2-$), 3,94 (д, $J = 5,6$ Гц, 2H, $\text{CH}_2=$), 2,57 (с, 3H, CH_3).

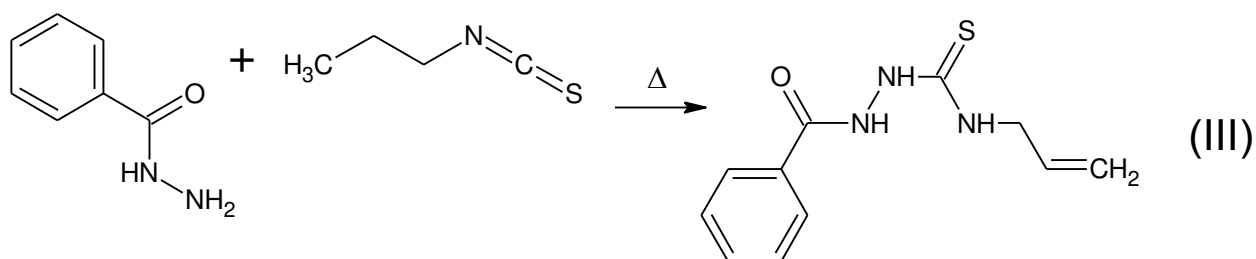


Синтез 2-аліламіно-5-феніл-1,3,4-тіадіазолу (**HL2**)

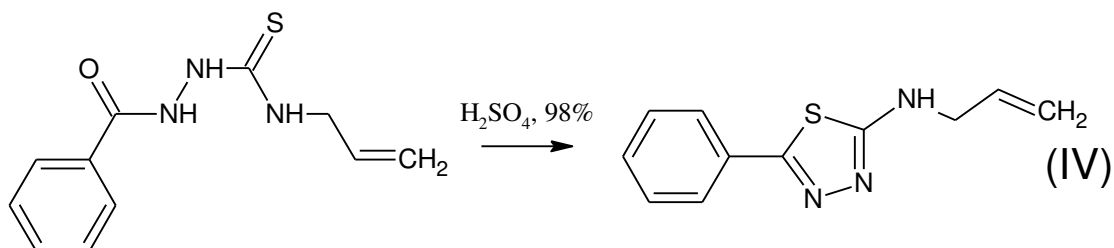
2-аліламіно-5-феніл-1,3,4-тіадіазол (**HL2**) був синтезований з комерційно доступних бензгідразиду та алілізотіоціанату в два етапи.

Розчин алілізотіоціанату (1,98 г, 20 ммоль) в 10 мл етанолу прикапували до гарячого розчину бензгідразиду (2,72 г, 20 ммоль) в 25 мл етанолу. Отримана суміш перемішувалась при нагріванні 4 години, тоді охолоджена

(схема III). Одержаний білий осад відфільтрований та перекристалізований з етанолу. N-аліл-2-бензоїлгідразинкарботіоамід отриманий у вигляді білих голок з виходом 85 % (4,0 г), $T_{пл} = 185^{\circ}C$.

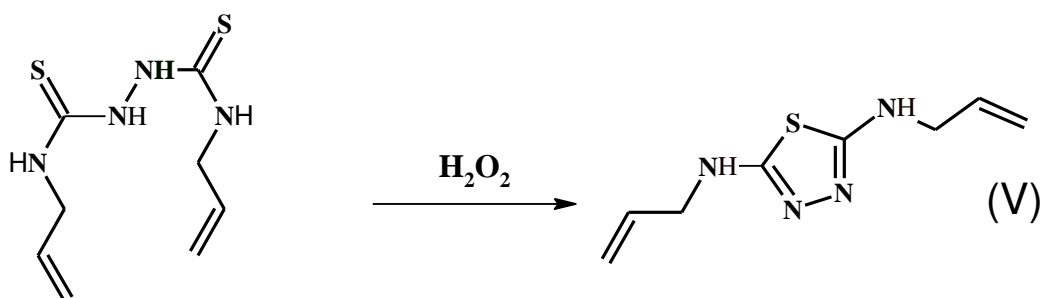


До одержаного бензоїлгідразинкарботіоаміду обережно додавалась 98% сульфатна кислота (10 мл) при охолодженні у льодяній бані та перемішуванні протягом 30 хв допоки гідразид не розчинився повністю [41]. Отримана суміш перемішувалась 3 години при кімнатній температурі. Далі в колбу обережно був доданий подрібнений лід (50 г), після чого отримана суміш була нейтралізована водним розчином амоніаку (25 %) до $pH \approx 7,5$. Затверділий продукт екстрагували з утвореної суміші за допомогою двох порцій етилацетату (2×30 мл). Отриманий екстракт висушили над безводним сульфатом натрію, розчинник відігнали при пониженному тиску. У результаті – отримано 2-аліламіно-5-феніл-1,3,4-тіадіазол (схема IV) . Вихід: 2,7 г (73 %), $T_{пл} = 112^{\circ}C$ (літ. 114-115 [42]). ПМР 1H (400 МГц, $CDCl_3$), δ м.ч. 7,73-7,40 (м, 6H), 5,98-5,88 (м, 1H), 5,47 (дд, $J = 17,2, 0,92, 1H$), 5,31 (дд, $J = 10,3, 0,94, 1H$), 4,24 (дт, $J = 5,5, 1,5, 2H$).



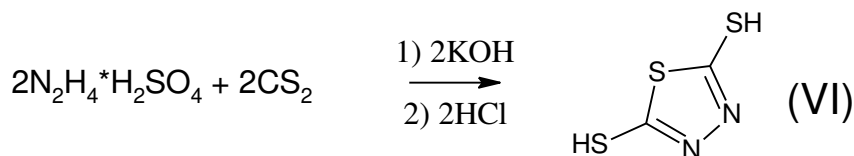
Синтез 2,5-біс(аліламіно)-1,3,4-тіадіазолу (L3)

До розчину N,N'-діалілтіосемікарбазиду (3,45г, 15 ммоль) в 15 мл води повільно прикапували 25 мл 3% розчину гідроген пероксиду, при цьому помітно виділялись бульбашки газу; отриману суміш перемішували впродовж 20 годин. При цьому утворився жовтуватий осад (схема V). Реакційну суміш нагріли до $t = 70\div 80^\circ\text{C}$, та профільтрували гарячою. До твердого залишку додали 20 мл етанолу, і, після перемішування, відфільтрували ще раз. Другий фільтрат упарили при кімнатній температурі. Вихід: 0,95 г (28 %), $T_{\text{пл}} = 95^\circ\text{C}$.



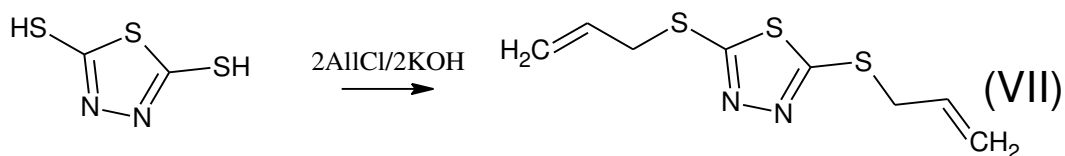
Синтез 2,5-біс(алілтїо)-1,3,4-тіадіазолу (L5)

У тригорлу колбу внесли суспензію гідразин-сульфату (20 г, 0,154 моль) в 45 г води; після цього додали розчин 31 мл (40 г, 0,54 моль, надлишок) дисульфїду карбону в 60 мл етанолу. Розчин 22 г калій гідроксиду (22 г, 0,39 моль, надлишок) в 100 мл етанолу прикапували впродовж 30 хв. Отриману суміш нагрівали на гліцериновій бані приблизно 3,5 год при $82\div 85^\circ\text{C}$. При цьому випав осад калій сульфату, розчин же став темно-жовтим. Після охолодження до кімнатної температури сіль відфільтрували, фільтрат обробили великим надлишком концентрованої (>35%) хлоридної кислоти (більше 100 мл) (схема VI). Осад жовтого кольору відфільтрували, промили невеликою кількістю води, а потім – петролейним ефіром (4×20 мл). Продукт після просушування - жовтий дрібнокристалічний. Вихід: 15,43 г (52,3%).



До розчину калій гідроксиду (5,27 г, 94 ммоль) в 50 мл спирту додали розчин алїлхлориду (6,96 г, 91 ммоль) та 2,5-дитїоло-1,3,4-тіадіазолу (6 г, 40

ммоль) в 25 мл етилового спирту. Утворився злегка мутний розчин із рН \approx 10 (схема VII). Після одногодинного перемішування з нагрівом утворилось багато густого осаду (KCl), проте нагрівання з перемішуванням продовжили ще приблизно на 1 добу (кінцеве рН \approx 7). Після фільтрування суміші з одержаного фільтрату відігнали спирт. Утворений продукт - жовта рідина. Вихід: 96,1%.



2.2. Синтез комплексів

Якісні монокристали більшості сполук були одержані методом зміннострумного електрохімічного синтезу [43,44].

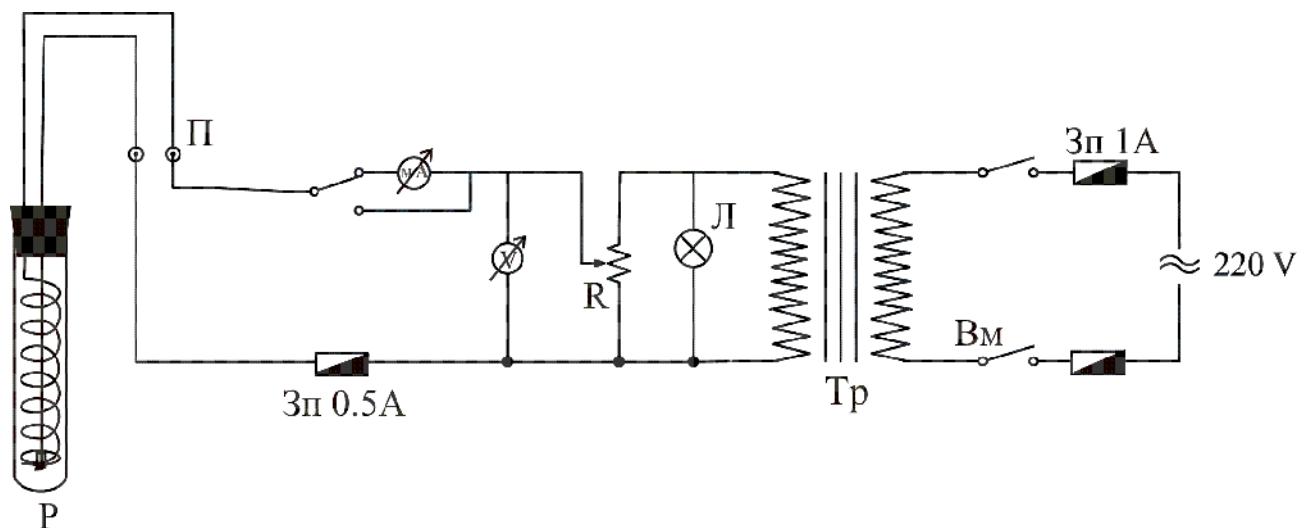


Рис. 2.1. Принципова схема приладу для зміннострумного електрохімічного синтезу комплексів Cu(I).

R – змінний опір для зміни напруги 0–3,0 В; Л – індикаторна лампочка;

– міліамперметр для змінного струму; – вольтметр для змінного

струму; Зп – запобіжник; П – перемикач; Вм – вимикач; Р – реактор для отримання кристалів комплексів; Tr – трансформатор 220/3 В

Вихідні розчини ліганду та відповідної солі купруму(II) поміщали в пробірку об'ємом 5 мл і щільно закривали гумовим корком зі вставленими в нього двома мідними електродами, виготовленими з дроту діаметром 1.2 мм, - зовнішнім спіральним та внутрішнім прямим, у вигляді стрижня, на кінець якого з метою електроізоляції поміщали кварцовий кембрик. Електроди під'єднували до джерела змінного струму (частота струму 50 Гц) (рис. 2.1). При напрузі 0,4-0,8 В відбувалося відновлення Cu(II) до Cu(I), що, зазвичай, супроводжувалось повним або частковим знебарвленням розчину.

Монокристали купройодидного π -комплексу були отримані на мідному дроті із розчину органічного ліганду та йоду без накладання струму. Деякі характеристики кристалів наведені у табл. 2.1. Загальну схему утворення комплексів купруму(I) з N- та/чи S-алільними похідними 1,3,4-тіадіазолу (L) методом змінно-струмного електрохімічного синтезу можна представити так:



Таблиця 2.1

Фізичні характеристики кристалів комплексів Cu з алільними похідними 1,3,4-тіадіазолу

№	Сполука	Розчинник	Габітус	Колір	$\rho_{експ}$
1	[Cu ₂ (LI)Cl ₂]	етанол	голки	безбарвні	2,29
2	[Cu(LI)BF ₄]	етанол	пластинки	безбарвні	2,01
3	[Cu ₂ (LI) ₂ (ClO ₄) ₂]	етанол	призми	безбарвні	2,02
4	[Cu(LI)NO ₃]	етанол	пластинки	безбарвні	1,91
5	[Cu ₄ (LI) ₄ (H ₂ O) ₄]SiF ₆ ·4H ₂ O	ацетонітрил+вода	пластинки	безбарвні	1,92
6	[Cu(LI)(CF ₃ SO ₃) ₂] ₂	етанол	голки	безбарвні	1,93
7	[Cu ₂ (LI) ₂ (SO ₃ NH ₂) ₂]	н-пропанол	пластини	безбарвні	1,93
8	[Cu ₂ (LI) ₂ (H ₂ O)(SO ₄)]·H ₂ O	ацетонітрил+вода	пластини	безбарвні	2,04
9	[Cu ₂ (LI) ₂]SiF ₆ ·{C ₆ H ₆ }	ацетонітрил+вода +бензен	призми	безбарвні	1,93
10	[Cu ₂ (LI) ₂ (H ₂ O) ₂]SiF ₆ ·CH ₃ C(O)NH ₂ ·2H ₂ O	метанол+толуен	пластини	безбарвні	1,84
11	[Cu ₂ (LI) ₂ (CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃) ₂]	метанол+толуен	пластини	безбарвні	1,73

Продовження таблиці 2.1

12	$[\text{Cu}_2(\text{L1})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)_2]$	метанол+вода +бензен	призми	безбарвні	1,76
13	$[\text{Cu}_4(\text{L2})_4]$	ацетонітрил	голки	безбарвні	1,57
14	$[\text{Cu}_2(\text{L3})(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	н-пропанол+вода	пластини	безбарвні	2,04
15	$[\text{Cu}_2(\text{L4})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{SiF}_6)] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	ацетонітрил+вода	голки	безбарвні	1,96
16	$[\text{Cu}_2(\text{L4})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_2]$	ацетонітрил	пластини	безбарвні	2,00
17	$[\text{Cu}_2(\text{L4})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{BF}_4)](\text{BF}_4)$	етанол+i- пропанол	призми	безбарвні	2,02
18	$[\text{Cu}_2(\text{L4})\text{I}_2]_2$	етанол	призми	жовтуваті	2,33
19	$[\text{Cu}(\text{L4})(\text{SO}_3\text{NH}_2)]$	ацетонітрил+вода	пластини	безбарвні	2,16
20	$[\text{Cu}_3(\text{L5})\text{Cl}(\text{CF}_3\text{COO})]$	етанол	призми	безбарвні	2,07
21	$[\text{Cu}_3(\text{L5})\text{Cl}_3]$	етанол	голки	жовтуваті	2,38
22	$[\text{Cu}_2(\text{L5})\text{Cl}_2]$	толуен+етанол	призми	жовтуваті	2,16

Синтез кристалів π -комплексу $[\text{Cu}_2(\text{L1})\text{Cl}_2]$ (1)

Безбарвні кристали π -комплексу $[\text{Cu}_2(\text{L1})\text{Cl}_2]$, утворились протягом місяця на електродах реактора ($U_0 = 0,4$ В), що містив етанольний розчин 0,342 г (0,002 моль) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та 0,33 г (0,002 моль) L1 (одразу після змішування компонентів – трав'янисто-зелений, прозорий розчин).

Синтез кристалів π -комплексу $[\text{Cu}(\text{L1})\text{BF}_4]$ (2)

Безбарвні кристали π -комплексу $[\text{Cu}(\text{L1})\text{BF}_4]$ отримані протягом доби методом зміннострумного електрохімічного синтезу ($U_0 = 0,42$ В), виходячи із спиртового розчину, що містив 0,692 г (0,002 моль) $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та 0,33 г (0,002 моль) L1 (одразу після змішування компонентів – трав'янисто-зелений, прозорий розчин).

Синтез кристалів π -комплексу $[\text{Cu}_2(\text{L1})_2(\text{ClO}_4)_2]$ (3)

Безбарвні кристали π -комплексу $[\text{Cu}_2(\text{L1})_2(\text{ClO}_4)_2]$ отримані протягом трьох тижнів методом зміннострумного електрохімічного синтезу ($U_0 = 0,5$ В),

виходячи із спиртового розчину, що містив 0,371 г (0,001 моль) $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та 0,155 г (0,001 моль) $L1$ (одразу після змішування компонентів – темно-зелений, прозорий розчин).

Синтез кристалів π -комплексу $[\text{Cu}(L1)\text{NO}_3]$ (4)

Безбарвні кристали π -комплексу $[\text{Cu}(L1)\text{NO}_3]$ утворились протягом семи днів на мідних електродах реактора ($U_0 = 0,45$ В), що містив етанольний розчин 0,484 г (0,002 моль) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ та 0,33 г (0,002 моль) $L1$ (одразу після змішування компонентів – блідо-смарагдовий прозорий розчин).

Синтез кристалів π -комплексу $[\text{Cu}_4(L1)_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SiF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (5)

Безбарвні кристали π -комплексу $[\text{Cu}_4(L1)_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SiF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ утворились протягом десяти днів на мідних електродах реактора ($U_0 = 0,6$ В), що містив водно-ацетонітрильний розчин 0,628 г (0,002 моль) $\text{CuSiF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ та 0,33 г (0,002 моль) $L1$ (з невеликою добавкою етанолу) (при змішуванні водного розчину солі та ацетонітрильного розчину ліганду утворилась двофазна суміш (нижній шар – темно-зелений, прозорий, верхній – практично чорний), яка гомогенізувалась через 7 днів).

Синтез кристалів π -комплексу $[\text{Cu}(L1)(\text{CF}_3\text{SO}_3)]$ (6)

Безбарвні кристали π -комплексу $[\text{Cu}(L1)(\text{CF}_3\text{SO}_3)]$ отримані протягом шести днів методом зміннострумного електрохімічного синтезу ($U_0 = 0,55$ В), виходячи із спиртового розчину, що містив 0,362 г (0,001 моль) $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ та 0,155 г (0,001 моль) $L1$ (одразу після змішування компонентів – темно-зелений, прозорий).

Синтез кристалів π -комплексу $[\text{Cu}_2(L1)_2(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2]$ (7)

Безбарвні дуже дрібні кристали π -комплексу $[\text{Cu}_2(L1)_2(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2]$ отримані протягом 10 днів методом зміннострумного електрохімічного синтезу

($U_0 = 0,58$ В), виходячи із спиртового розчину, що містив 0,304 г (0,001 моль) $\text{Cu}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ та 0,155 г (0,001 моль) $L1$.

Синтез кристалів π -комплексу $[\text{Cu}_2(L1)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{SO}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (8)

Безбарвні кристали π -комплексу $[\text{Cu}_2(L1)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{SO}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ утворились протягом доби на мідних електродах реактора ($U_0 = 0,6$ В), що містив водно-ацетонітрильний розчин 0,500 г (0,002 моль) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ та 0,33 г (0,002 моль) $L1$ (при змішуванні водного розчину солі та ацетонітрильного – ліганду утворився жовто-зелений, прозорий розчин).

Синтез кристалів π -комплексу $[\text{Cu}_2(L1)_2]\text{SiF}_6 \cdot \{\text{C}_6\text{H}_6\}$ (9)

Безбарвні кристали π -комплексу $[\text{Cu}_2(L1)_2]\text{SiF}_6 \cdot \{\text{C}_6\text{H}_6\}$ утворились протягом двох днів на мідних електродах реактора ($U_0 = 0,6$ В), що містив водно-ацетонітрильний розчин 0,628 г (0,002 моль) $\text{CuSiF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ та 0,33 (0,002 моль) $L1$ (з невеликою добавкою бензену в якості висолювача) (при змішуванні водного розчину солі та ацетонітрильного розчину ліганду утворилась двофазна суміш, нижній шар – темно-зелений прозорий, верхній – темний). Ще за три дні кристали досягнули необхідного для РСА розміру.

Синтез кристалів π -комплексу $[\text{Cu}_4(L1)_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SiF}_6 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2$ (10)

Безбарвні кристали π -комплексу $[\text{Cu}_4(L1)_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SiF}_6 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2$ утворились на мідних дротах електрохімічного реактора внаслідок переродження кристалів сполуки $[\text{Cu}_2(L)_2]\text{SiF}_6 \cdot \{\text{C}_6\text{H}_6\}$ після їх перебування у покристалізаційному розчині впродовж тридцяти місяців.

Синтез кристалів π -комплексу $[\text{Cu}_2(L1)_2(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_2]$ (11)

Безбарвні кристали π -комплексу $[\text{Cu}_2(L1)_2(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_2]$ утворились протягом доби на мідних електродах реактора ($U_0 = 0,6$ В), виходячи з метанольно-толуенового розчину, що містив 0,514 г (0,001 моль)

$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та 0,155 (0,001 моль) *L1* (вихідна суміш - двофазна, нижній шар – темно-зелений, прозорий, верхній – безбарвний).

Синтез кристалів π -комплексу $[\text{Cu}_2(\text{L1})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)_2]$ (12)

Безбарвні кристали π -комплексу $[\text{Cu}_2(\text{L1})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)_2]$ утворились протягом п'яти днів на мідних електродах реактора ($U_0 = 0,6$ В), виходячи з метанольно-толуенового розчину, що містив 0,486 г (0,001 моль) $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та 0,155 г (0,001 моль) *L1* (вихідна суміш - двофазна, нижній шар – темно-зелений, прозорий, верхній – безбарвний).

Синтез кристалів π -комплексу $[\text{Cu}_4(\text{L2})_4]$ (13)

Безбарвні кристали комплексу $[\text{Cu}_4(\text{L2})_4]$ отримані протягом сімнадцяти днів методом зміннострумного електрохімічного синтезу ($U_0 = 0,5$ В), виходячи із ацетонітрильного розчину, що містив 0,484 г (0,002 моль) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ та 0,436 г (0,002 моль) *L2* (суміш після змішування – смарагдовий, прозорий розчин).

Синтез кристалів π -комплексу $[\text{Cu}_2(\text{L3})(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (14)

Безбарвні кристали π -комплексу $[\text{Cu}_2(\text{L3})(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ отримані протягом двадцяти днів методом зміннострумного електрохімічного синтезу ($U_0 = 0,6$ В), виходячи із *n*-пропанольного розчину 0,098 г (0,0005 моль) *L3* та трикратного надлишку $\text{Cu}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Синтез кристалів π -комплексу $[\text{Cu}_2(\text{L4})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_2]$ (15)

Безбарвні кристали π -комплексу $[\text{Cu}_2(\text{L4})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_2]$ отримані протягом доби методом зміннострумного електрохімічного синтезу ($U_0 = 0,5$ В), виходячи із ацетонітрильного розчину, що містив 0,484 г (0,002 моль) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ та 0,346 г (0,002 моль) *L4* (суміш після змішування – темно-смарагдовий, прозорий розчин). Ще чотири дні знадобилось, аби вони досягнули розміру, достатнього для РСА.

Синтез кристалів π -комплексу $[Cu_2(L4)_2(H_2O)(SiF_6)] \cdot CH_3CN$ (16)

Безбарвні кристали π -комплексу $[Cu_2(L4)_2(H_2O)(SiF_6)] \cdot CH_3CN$ утворились протягом п'яти діб на мідних електродах реактора ($U_0 = 0,45$ В), що містив водно-ацетонітрильний розчин 0,314 г (0,001 моль) $CuSiF_6 \cdot 4H_2O$ та 0,173 (0,001 моль) $L4$ (вихідна суміш після змішування – двофазна, нижній шар – зелений, прозорий; верхній – темний, прозорий).

Синтез кристалів π -комплексу $[Cu_2(L4)_2(H_2O)(BF_4)](BF_4)$ (17)

Безбарвні кристали π -комплексу $[Cu_2(L4)_2(H_2O)(BF_4)](BF_4)$ отримані протягом дев'яти днів методом зміннострумного електрохімічного синтезу ($U_0 = 0,5$ В), виходячи із етанол-*i*-пропільного розчину, що містив 0,346 г (0,001 моль) $Cu(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ та 0,173 г (0,001 моль) $L4$, титрованого водним розчином NBF_4 до рН = 4 (суміш після змішування – зелений, прозорий розчин).

Синтез кристалів комплексу $[Cu_2(L4)I_2]_2$ (18)

Жовтуваті кристали π -комплексу $[Cu_2(L4)I_2]_2$ отримано за добу на мідних дротах, виходячи із темночервоного ацетонітрил-етанольного (4:1) розчину, що містив 0,346 г (0,002 моль) $L4$ та 0,254 г I_2 (0,001 моль) [45].

Синтез кристалів π -комплексу $[Cu(L4)(SO_3NH_2)]$ (19)

Безбарвні кристали π -комплексу $[Cu(L4)(SO_3NH_2)]$ утворились протягом восьми днів на мідних електродах реактора ($U_0 = 0,5$ В), що містив водно-ацетонітрильний розчин 0,304 г (0,001 моль) $Cu(SO_3NH_2)_2 \cdot 3H_2O$ та 0,173 (0,001 моль) $L4$ (при змішуванні водного розчину солі та ацетонітрильного розчину – ліганду утворилась двофазна суміш, нижній шар зелено-синій, мутний, верхній – темно-зелений, прозорий).

Синтез кристалів π -комплексу $[Cu_3(L5)Cl(CF_3COO)]$ (20)

Безбарвні кристали π -комплексу $[Cu_3(L5)Cl(CF_3COO)]$ отримані протягом семи днів методом зміннострумного електрохімічного синтезу ($U_0 = 0,5$ В), виходячи із етанол-толуєнового розчину, що містив 0,398 г $Cu(CF_3COO)_2 \cdot xH_2O$ та 0,230 г (0,001 моль) $L5$ (вихідний розчин – двошаровий, нижній шар – темно-зелений, мутний, верхній – світло-жовтий, прозорий). Ще два тижні знадобилось, аби вони досягнули розміру достатнього для РСА.

Синтез кристалів π -комплексу $[Cu_3(L5)Cl_3]$ (21)

Жовтуваті кристали π -комплексу $[Cu_3(L5)Cl_3]$ отримані протягом 5 днів методом зміннострумного електрохімічного синтезу ($U_0 = 0,6$ В), виходячи із етанольного розчину, що містив 0,220 г (0,0013 моль) $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ та 0,250 г (0,0011 моль) $L5$.

Синтез кристалів π -комплексу $[Cu_2(L5)Cl_2]$ (22)

Жовтуваті кристали π -комплексу $[Cu_2(L5)Cl_2]$ отримані на дні електролізера шляхом відстоювання в морозилці при $-18^\circ C$ протягом двох тижнів реакційної суміші з кристалами $[Cu_3Cl_3(L5)]$ (21).

Експериментальне визначення густини кристалів

Густину кристалів визначали флотаційним методом в суміші хлороформ-бромформ. Досліджуваний кристал розміром до 1 мм поміщали у вузьку пробірку з налитим у неї бромформом. Якщо його густина менша, ніж густина бромформу (що спостерігається у більшості випадків), він плаває на поверхні рідини. Тоді в пробірку поступово (піпеткою) додають хлороформ до того моменту, коли кристалик зависне у врівноваженому стані в об'ємі суміші. Якщо він тоне, тоді забагато додано хлороформу – і потрібно додавати бромформ. Густина кристалу близька до густини суміші рідин.

$$\rho_{експ} = (\rho_{хл} \cdot V_{хл} + \rho_{бр} \cdot V_{бр}) / (V_{хл} + V_{бр}),$$

де $\rho_{хл}$, $\rho_{бр}$, $V_{хл}$, $V_{бр}$ - відповідно густини хлороформу (1.49 г/см³) і бромформу (2.89 г/см³) та їх об'єми.

Характеристика лігандів та деяких одержаних сполук з допомогою ІЧ- та КР- спектроскопії

ІЧ-спектри поглинання комплексів та органічних лігандів в діапазоні 4000-400 см^{-1} одержані на спектрометрах Bruker Vertex 70 FTIR та Bruker IFS-88 в таблетках КВг.

КР-спектри реєструвалися в аналогічному діапазоні 4000-400 см^{-1} на дисперсійному КР спектрометрі Horiba Jobin–Yvon LabRAM HR, як джерело збудження використовувалось випромінювання He-Ne лазера (довжина хвилі 632.81 нм) потужністю 17 мВт, яка додатково послаблювалась, аби запобігти розкладанню зразка під час зйомки.

Для сполук **9**, **10** та **13** також було проведено DFT розрахунки, використовуючи B3LYP функціонал [46, 47] та базисний сет cc-PVDZ, імplementовані в пакет програм GAMESS(US) [48]. До атомів купруму були додатково прикладені ефективні ядерні потенціали. Вихідні геометрії одержані з рентгеноструктурного експерименту, були оптимізовані використовуючи C2v симетрію, а результуюча рівноважна геометрія використовувалась для розрахунків матриці силових констант. Далі був розрахований тензор поляризованості, а результуючі Раманівські активності (S_i) були переведені в Раманівські інтенсивності (I_i), використовуючи наступне співвідношення з теорії Раманівського розсіювання [49-51]:

$$I_i = \frac{f(v_0 - v_i)^4 S_i}{v_i \left[1 - \exp\left(-\frac{hcv_i}{kT}\right) \right]}$$

де v_0 – частота збудження (см^{-1}) і v_i – коливальне хвильове число i -го нормального моду (см^{-1}). Для симульованих спектрів використане доплерівське розширення з шириною смуги на піввисоті піку у 15 см^{-1} .

Одержана структура використовувалась для порівняння з результатом розрахунків. Таблиці експериментальних і розрахункових частот-

інтенсивностей, а також рисунки порівняння відповідних варіантів геометрій наведені в додатку В.

Нижче наведено ІЧ спектри для низки лігандів та комплексів, графічний варіант спектрів наведено в додатку Б.

2-(N-аліл)аміно-5-метил-1,3,4-тіадіазол (L1)

IR (KBr, cm^{-1}): 3179(vs), 3076(m), 2978(vs), 2915(s), 2855(m), 2768(m), 2357(m), 2334(w), 1643(m), 1566(vs), 1491(vs), 1456(s), 1435(m), 1417(s), 1336(m), 1267(m), 1214(s), 1187(m), 1145(w), 1084(m), 1008(w), 992(m), 960(m), 925(s), 814(w), 756(m), 650(m), 617(w), 522(w).

2-(S-аліл)тіоло-5-аміно -1,3,4-тіадіазол (L4)

IR (KBr, cm^{-1}): 3279(vs), 3093(vs), 2959(vs), 2923(vs), 2785(m), 2686(m), 2337(w), 1845(w), 1643(s), 1518(vs), 1464(s), 1424(s), 1398(m), 1376(m), 1329(m), 1233(m), 1198(w), 1141(m), 1098(m), 1062(s), 1050(s), 987(s), 922(vs), 867(m), 779(w), 729(m), 686(m), 617(m), 580(m), 545(w).

[Cu(L1)BF₄] (2)

IR (KBr, cm^{-1}): 3338(s), 3094(w), 3036(m), 2926(w), 2367(m), 2337(m), 1565(vs), 1522(s), 1503(s), 1445(s), 1420(m), 1387(m), 1333(s), 1284(s), 1262(m), 1246(w), 1224(s), 1068(vs), 1012(vs), 978(vs), 946(s), 903(m), 786(m), 703(w), 683(w), 599(w), 546(m), 519(m).

[Cu(L1)NO₃] (4).

IR (nujol, cm^{-1}): 3450(m), 3215(m), 2996(m), 2392(w), 1576(m), 1509(w), 1384(vs), 1220(m), 1043(w), 976(w), 942(w), 898(w), 826(w), 785(w), 717(w), 676(w), 620(w), 544(w), 514(w).

[Cu₂(L4)₂(H₂O)(NO₃)₂] (16)

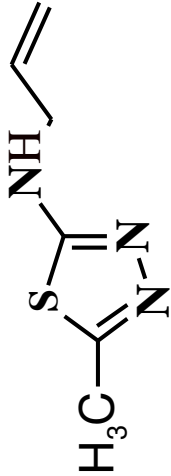
IR (KBr, cm^{-1}): 2955(vs), 2922(vs), 2852(vs), 1463(s), 1377(s), 1342(m), 1153(w), 1044(w), 723(m), 511(w).

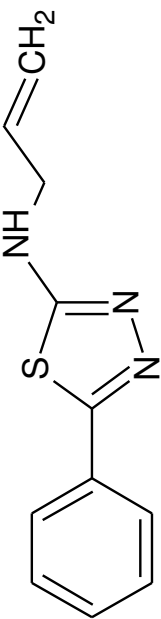
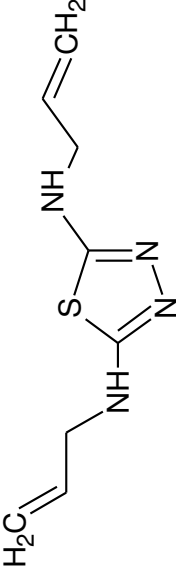
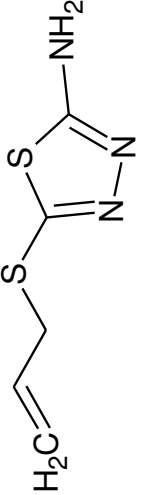
2.3 Рентгеноструктурне дослідження монокристалів π -комплексів

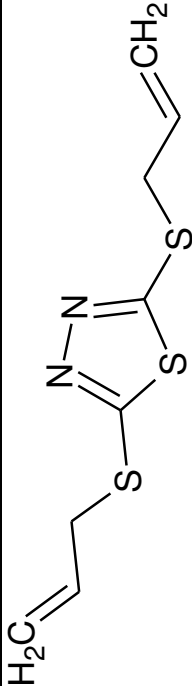
Масиви експериментальних інтегральних інтенсивностей відбиттів одержували на дифрактометрах Rigaku AFC7 CCD (з детектором Mercury CCD), Agilent Xcalibur (з детектор Onyx CCD або детектором Atlas CCD) та Kuma KM-4 CCD. Зібрані дифракційні масиви були оброблені за допомогою програм CrysAlis PRO [52,53] чи Rigaku CrystalClear [54]. Всі структури розв'язані та уточнені за допомогою програм SHELXS, SHELXT та SHELXL [55,56] з використанням інтерфейсів OLEX² [57] чи WinGX [58]. Координати та параметри теплових зміщень більшості атомів (виключення складають розвпорядковані фрагменти) уточнені в анізотропному наближенні повноматричним методом найменших квадратів з використанням F^2 . Позиції більшості атомів гідрогену знайдені із геометричних міркувань і уточнені в моделі “вершника”[59]. Деякі характеристики рентгеноструктурного експерименту досліджених сполук наведені в таблиці 2.2.

Поверхні Хіршвельда [60] та відповідні графіки «відбитків пальців» [61] побудовані за допомогою програми CrystalExplorer [60].

Характеристики рентгеноструктурного експерименту отриманих сполук

№	Склад ліганд	Пр.гр.	T, K	N _{вим} ^a	N _{незал} ^b	N _{викор} ^c	P ^d	R ^e	S ^f	ρ _{обч} ^g	K _α ^h
 <p style="text-align: center;">H₃C NH CH=CH₂</p>											
<i>2-аліламіно-5-метил-1,3,4-тіадіазол, L1</i>											
1	[Cu ₂ (L1)Cl ₂]	P $\bar{1}$	200	4934	2164	1921	127	0.0558	1.07	2.276	Mo, R
2	[Cu(L1)BF ₄]	P $\bar{1}$	100	6709	4784	4163	149	0.0269	1.065	2.011	Mo, X
3	[Cu ₂ (L1) ₂ (ClO ₄) ₂]	P $\bar{1}$	200	5123	2210	1993	145	0.0438	1.078	2.013	Mo, R
4	[Cu(L1)NO ₃]	P $\bar{1}$	100	8459	6900	6900	141	0.0466	1.056	1.934	Mo, X
5	[Cu ₄ (L1) ₄ (H ₂ O) ₄][SiF ₆ ·4H ₂ O]	P $\bar{1}$	200	15081	14123	14123	623	0.0936	1.198	1.896	Mo, R
6	[Cu(L1)(CF ₃ SO ₃) ₂]	P $\bar{1}$	200	5591	2874	1887	172	0.0537	1.009	1.923	Mo, R
7	[Cu ₂ (L1) ₂ (SO ₃ NH ₂) ₂]	P $\bar{1}$	200	5263	2255	2052	145	0.0556	1.116	1.954	Mo, R
8	[Cu ₂ (L1) ₂ (H ₂ O)(SO ₄)]·H ₂ O	P $\bar{1}$	100	15534	7722	5745	328	0.0292	1.022	2.014	Mo, R
9	[Cu ₂ (L1) ₂][SiF ₆ ·{C ₆ H ₆ }]	P $\bar{1}$	200	5683	2553	2091	161	0.0527	1.111	1.917	Mo, R
10	[Cu ₂ (L1) ₂ (H ₂ O) ₂][SiF ₆ ·CH ₃ C(O)NH ₂ ·2H ₂ O]	P2 ₁ /n	150	38479	7037	6174	380	0.0332	1.062	1.8606	Mo, R

№	Склад ліганд	Пр. гр.	T, K	$N_{\text{вим}}^a$	$N_{\text{незал}}^b$	$N_{\text{викор}}^c$	P^d	R^e	S^f	$\rho_{\text{обч}}^g$	K_α^h
11	$[\text{Cu}_2(L1)_2(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_2]$	$P\bar{1}$	200	6657	3464	2673	199	0.0679	1.13	1.715	Mo, R
12	$[\text{Cu}_2(L1)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)_2]$	$P2_1$	293	14735	10071	9516	751	0.0800	0.2309	1.739	Cu, K
 <p>2-аліламіно-5-феніл-1,3,4-тіадіазол, HL2</p>											
13	$[\text{Cu}_4(L2)_4]$	$I4_1/a$	150	8593	2802	2141	145	0.0486	1.228	1.589	Mo, R
 <p>2,5-біс(аліламіно)-1,3,4-тіадіазол, L3</p>											
14	$[\text{Cu}_2(L3)(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$P\bar{1}$	150	8829	3994	2671	250	0.1239	1.086	2.050	Mo, R
 <p>2-алілітіо-5-аміно-1,3,4-тіадіазол, L4</p>											
15	$[\text{Cu}_2(L4)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{SiF}_6)] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	$P2_1/n$	260	24572	5649	3717	412	0.0369	1.049	1.942	Mo, X
16	$[\text{Cu}_2(L4)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_2]$	$P2_1/c$	100	11883	6647	4618	346	0.0750	1.008	2.014	Mo, X
17	$[\text{Cu}_2(L4)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{BF}_4)](\text{BF}_4)$	$P\bar{1}$	293	9878	5186	2433	319	0.1224	1.024	2.006	Mo, X

№	Склад ліганд	Пр. гр.	T, К	N _{вим} ^a	N _{незал} ^b	N _{викор} ^c	P ^d	R ^e	S ^f	ρ _{обч} ^g	K _α ^h
18	[Cu ₂ (L4)I ₂] ₂	P2 _{1/n}	100	13796	3066	2647	127	0.0248	1.085	2.319	Mo, X
19	[Cu(L4)(SO ₃ NH ₂)]	P1	100	11453	2610	2375	157	0.0232	1.053	2.135	Mo, X
 <p style="text-align: center;">2,5-біс(алілію)-1,3,4-тіадіазол, L5</p>											
20	[Cu ₃ (L5)Cl(CF ₃ COO)]	Fdd2	293	17620	4259	4065	216	0.0487	1.247	2.057	Mo, X
21	[Cu ₃ (L5)Cl ₃]	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	293	10209	3262	3016	171	0.0510	1.026	2,40	Mo, X
22	[Cu ₂ (L5)Cl ₂]	Pca2 ₁	293	12053	3981	3751	172	0.0412	1.037	2.143	Mo, K

^aкількість зареєстрованих відбить;^bкількість незалежних відбить;^cкількість використаних відбить (з $I \geq 2\sigma(I)$);^dкількість уточнюваних параметрів;^eфактор розбіжності (R_F);^f“Goodness of fit”, добротність

визначення структури;

^gобчислена питома густина, г·см⁻³;^hрентгеновське випромінювання (Mo –MoK_α, Cu–CuK_α) та тип приладу (R –

Rigaku AFC7, X – Agilent Xcalibur, K

- Kuma KM-4-CCD).

РОЗДІЛ 3

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ

У структурах досліджених сполук алільні похідні 1,3,4-тіадіазолу переважно проявляють π, σ -містково-хелатну тридентатну функцію, координуючись до купруму(I) двома атомами нітрогену тіадіазольного циклу та олефіновим зв'язком алільної групи. Використовуючи 5 лігандів – алільних похідних 1,3,4-тіадіазолу (наведених у таблиці 2.2) – добуто 22 раніше невідомих купрокомплексів, з них 21 – π -комплекс та 1 σ -комплекс купруму(I). За допомогою рентгеноструктурного аналізу встановлено їхню будову та проаналізовано стереохімічні особливості в структурах отриманих сполук. Важливу роль у стабілізації цих сполук відіграють водневі зв'язки (N)H \cdots F, (O)H \cdots F, (N)H \cdots O та деякі інші. В ряді сполук проявляється $\pi \cdots \pi$ -стекінг.

Опис кристалічних структур комплексів

3.1. Комплекси купруму(I) з 2-аліламіно-5-метил-1,3,4-тіадіазолом (L1)

3.1.1. Кристалічна структура π -комплексу $[Cu_2(L1)Cl_2]$ (1) [62]

Пр. гр. $P-1$, $Z = 2$, $a = 7,548(3)$; $b = 8,761(5)$; $c = 8,862(5)$ Å;
 $\alpha = 104,668(16)$; $\beta = 112,473(14)$; $\gamma = 93,630(9)$ °; $V = 515,4(5)$ Å³.

У структурі сполуки **1** наявні два кристалографічно відмінні атоми купруму. Один з них (Cu(2)) формує практично плоскі аніонні фрагменти $\{Cu_2Cl_4\}^{2-}$, в яких атом металу має тригональне координаційне оточення з трьох атомів хлору; інший ж – Cu(1) – формує катіонний димер $\{CuL\}_2^{2+}$ (рис. 3.1), в якому атом металу знаходиться в тригонально-пірамідальному оточенні (табл. 3.1).

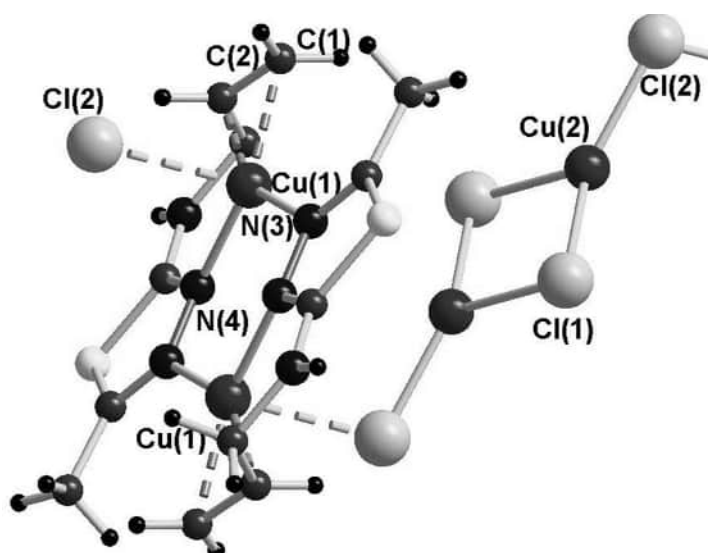


Рис. 3.1. Координаційне оточення купруму(I) в структурі **1**.

Апікальні положення координаційних поліедрів металу катіонних фрагментів займають атоми Cl(2) з аніонних фрагментів, внаслідок чого можна спостерігати послідовно–паралельне катіон–аніонне укладання у металонеорганічний полімерний ланцюг уздовж напрямку [010] (рис. 3.2).

Таблиця 3.1

Основні довжини зв'язків та валентні кути у структурі [Cu₂(LI)Cl₂] (1)

Зв'язок	d , Å	Кут	ω , градусів
Cu(1)–N(3)	1,983(4)	N(4)–Cu(1)–N(3)	113,5(2)
Cu(1)–N(4)	2,007(4)	N(3)–Cu(1)–C(1)	152,9(2)
Cu(1)–C(1)	2,046(6)	N(4)–Cu(1)–C(1)	92,4(2)
Cu(1)–C(2)	2,088(6)	N(3)–Cu(1)–C(2)	114,5(2)
Cu(1)–Cl(2)	2,772(3)	Cl(1)–Cu(2)–Cl(2)	138,73(7)
Cu(1)– m	1,952(4)	Cl(1)–Cu(2)–Cl(2)	120,02(7)
Cu(2)–Cl(2)	2,183(2)	Cl(1)–Cu(2)–Cl(1)	99,66(6)
Cu(2)–Cl(1)	2,254(2)		
Cu(2)–Cl(1)	2,395(2)		

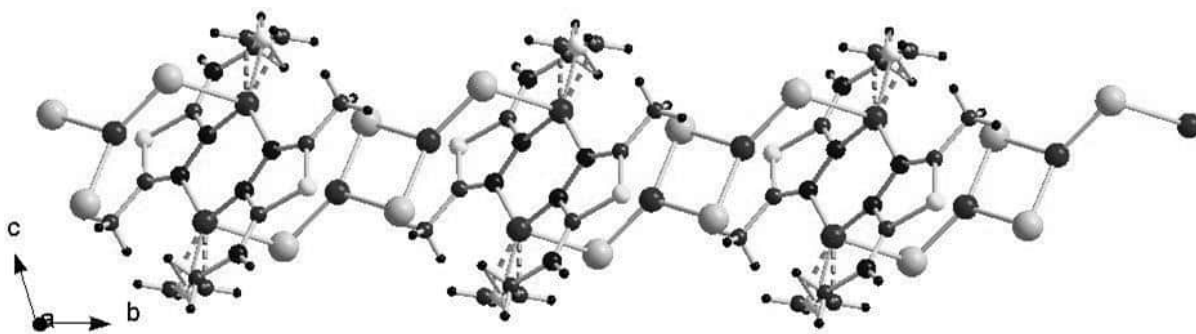


Рис. 3.2. Металонеорганічна полімерна стрічка в структурі **1**.

3.1.2. Кристалічна структура π -комплексу $[\text{Cu}(\text{L1})\text{BF}_4]$ (**2**)

Пр. гр. $P-1$, $Z = 2$, $a = 7,754$ (3), $b = 7,965$ (3), $c = 10,372$ (4) Å, $\alpha = 67,57$ (3)°, $\beta = 89,99$ (3)°, $\gamma = 61,07$ (3)°, $V = 504,6$ (4) Å³ [63].

Асиметричний фрагмент містить атом Cu(I), одну молекулу ліганду (*L1*) та один аніон BF_4^- . Ліганд координований до металу двома атомами нітрогену тіадіазольного ядра та алільним зв'язком $\text{C}=\text{C}$, формуючи тригонально-пірамідальне оточення. Базову площину формують два атоми нітрогену різних молекул ліганду та алільний зв'язок; апікальне положення посідає слабо координований атом флюору тетрафлюороборат-аніону (рис. 3.3). Таким чином, формуються центросиметричні димери $[\text{Cu}(\text{L1})\text{BF}_4]_2$. Найближча відстань $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ складає 3,488(2) Å, що надто багато як для купрофільної взаємодії [64]. Два тіадіазольні кільця димеру повністю копланарні.

Ефективність взаємодії $\text{Cu}(\text{I})-(\text{C}=\text{C})$ підтверджується фактом невеликого видовження олефінового зв'язку до 1,371(2) Å (**2**) (в порівнянні з номінальними 1,33 Å та знайденими 1,340(7) у молекулі ліганду) та виходом Cu(I) з площини основи тригональної піраміди на $\Delta = 0,062(2)$ Å, в той час як кут між олефіновим зв'язком та цією площиною становить $\tau = 12,5(1)^\circ$. Досить коротка відстань $\text{Cu}-t$ та досить великі кути $\text{C}-\text{Cu}-\text{C}$ (табл. 3.2) теж є доказами ефективності цієї метал-олефінової взаємодії.

Таблиця 3.2

Основні довжини зв'язків та валентні кути у структурі $[Cu(L1)BF_4] (2)$

Зв'язок	$d, \text{Å}$	Кут	$\omega, \text{градусів}$
Cu(1)—N(3)	2,004(2)	N(4) ⁱ —Cu(1)—N(3)	114,54(5)
Cu(1)—N(4) ⁱ	1,965(1)	C(1)—Cu(1)—C(2)	38,80(5)
Cu(1)—C(2)	2,045(1)	F(1)—Cu— <i>m</i>	95,51(3)
Cu(1)—C(1)	2,080(2)	C(1)—C(2)—C(3)	123,8(1)
Cu(1)— <i>m</i>	1,9454(9)		
Cu(1)—F(1)	2,667(2)		
C(1)=C(2)	1,371(2)		

^{*}(i) $x, y-1, z$

Завдяки водневим зв'язкам N—H···F (табл. 3.3) між атомами Н аміногрупи одного ліганду та аніоном, що координований до сусіднього димеру, формуються водневозв'язані «східці», що простягаються в напрямку [010] (рис. 3.4).

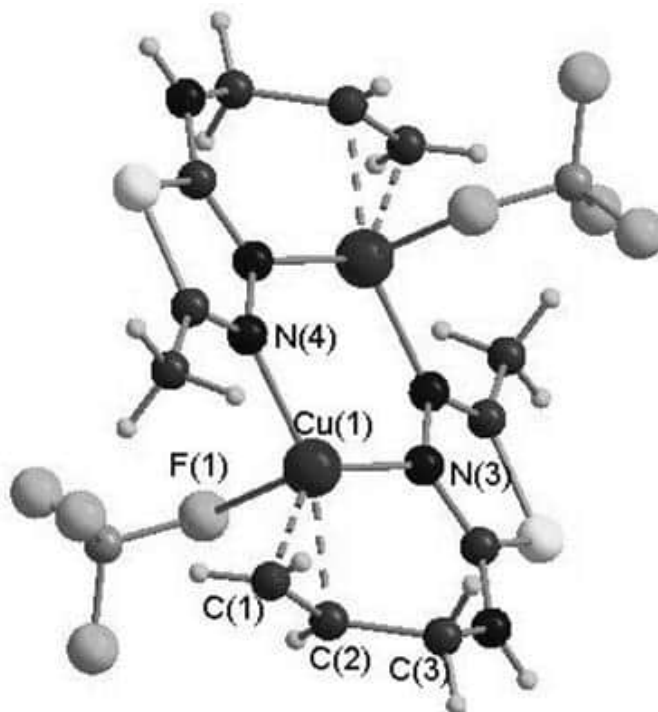


Рис. 3.3. Координаційний димер у структурі комплексу 2.

^{*} Тут і далі наведені коди симетрії

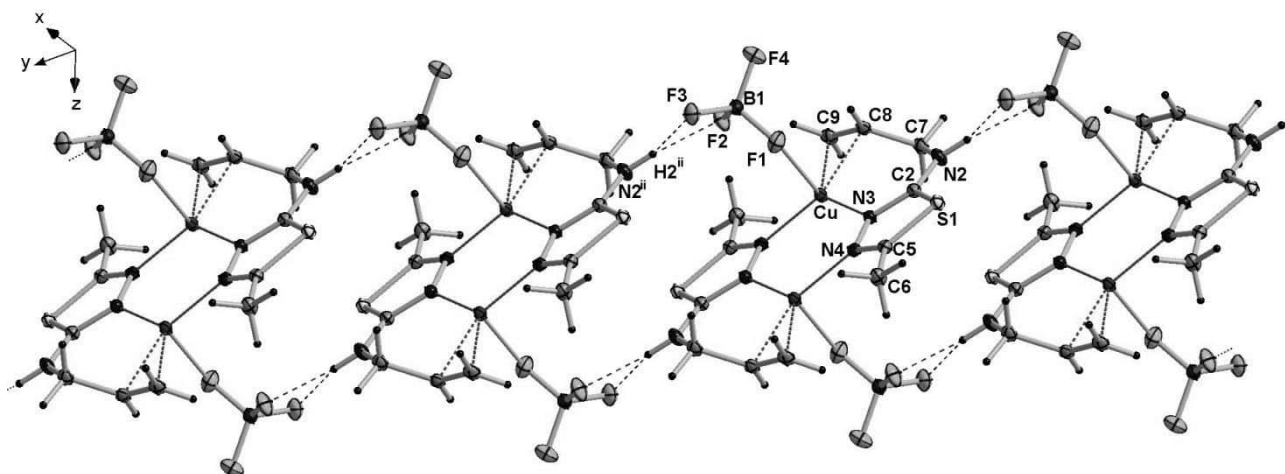


Рис. 3.4. Водневі зв'язки у структурі 2.

Таблиця 3.3

Геометрія водневих зв'язків в структурі 2

Атоми	Симетрія	Відстані			Кути
		D···H	H···A	D···A	
D—H···A					D—H···A
N2—H2···F2	$x, y-1, z,$	0,87 (2)	1,95 (2)	2,787 (2)	160
N2—H2···F3	$x, y-1, z,$	0,87 (2)	2,53 (2)	3,242 (2)	140
C3—H3B···F4	$1-x, 1-y, -z$	0,99 (2)	2,53 (2)	3,490 (2)	162

3.1.3. Кристалічна структура π -комплексу $[\text{Cu}_2(\text{L1})_2(\text{ClO}_4)_2]$ (3)

Пр. гр. $P -1$; $Z = 1$, $a = 7,8911(7)$; $b = 8,0996(9)$; $c = 10,4198(10)$ Å;
 $\alpha = 112,483(3)$; $\beta = 90,2844(19)$; $\gamma = 118,682(2)^\circ$; $V = 525,05(9)$ Å³ [65]

Молекула ліганду в структурі 3 виступає тридентатним хелатно-містковим лігандом, координований до атома металу двома атомами нітрогену тіадіазольного ядра та алільним зв'язком C=C, формуючи екваторіальну площину тригонально-пірамідального координаційного оточення; апікальне положення займає оксиген перхлорат-аніону (рис. 3.5. табл. 3.4). Таким чином формуються центросиметричні димери $[\text{Cu}(\text{L1})\text{ClO}_4]_2$. Два тіадіазольні кільця димеру повністю копланарні. Взаємодія Cu(I)—(C=C) помірна, олефіновий зв'язок видовжений до 1,355(2) Å (1,340(7) у молекулі ліганду), вихід Cu(I) з площини основи тригональної піраміди становить $\Delta = 0,081(2)$ Å.

Таблиця 3.4

Основні довжини зв'язків та валентні кути у структурі $[Cu_2(L1)_2(ClO_4)_2]$ (3)

Зв'язок	d , Å	Кут	ω , градусів
Cu(1)—N(3)	1,972(3)	N(4) ⁱ —Cu(1)—N(3)	114,56(11)
Cu(1)—N(4) ⁱ	2,014(3)	C(1)—Cu(1)—C(2)	38,19(15)
Cu(1)—C(1)	2,057(3)	O(1)—Cu— m	97,59(18)
Cu(1)—C(2)	2,084(3)	C(1)—C(2)—C(3)	124,30(20)
Cu(1)— m	1,952(4)		
Cu(1)—O(1)	2,662(4)		
C(1)=C(2)	1,355(3)		

(i) $x, y-1, z$

Також у структурі наявні ряд водневих зв'язків між атомами оксигену перхлорат аніону та атомами Н аміногруп органічного ліганду, внаслідок чого формується водневозв'язаний 3-D каркас (рис. 3.6, табл. 3.5).

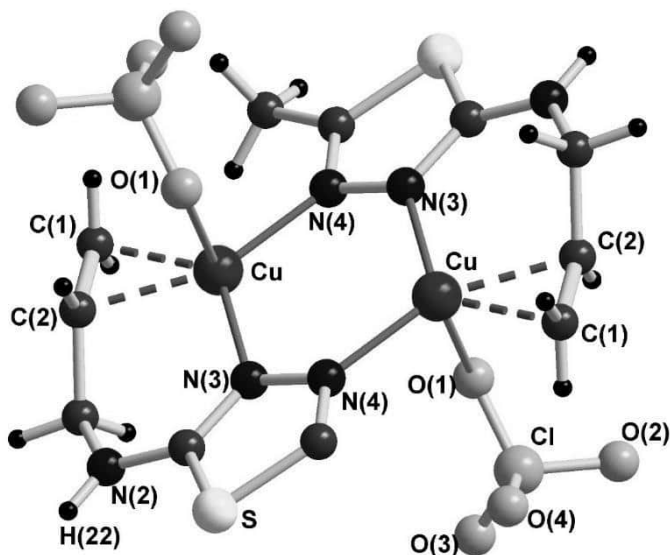


Рис. 3.5. Координаційний вузол в структурі 3.

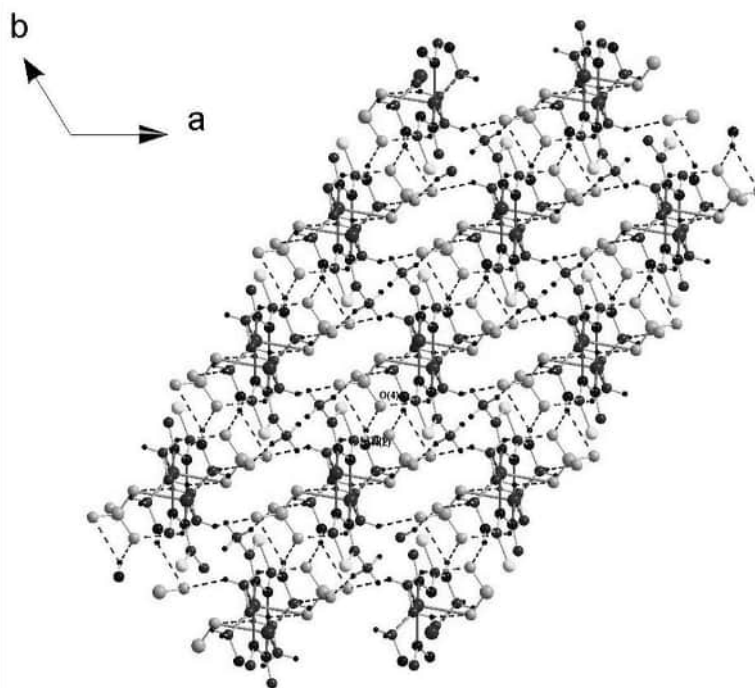


Рис.3.6. Водневозв'язані шари в структурі 3.

Таблиця 3.5

Геометрія водневих зв'язків в структурі 3

Атоми	Симетрія	Відстані			Кути
		D···H	H···A	D···A	D–H···A
N2—H22···O4 ⁱ	1-x, 1-y, -z	0,87 (2)	2,04 (2)	2,863 (2)	159
N2—H22···O3 ⁱ	1-x, 1-y, -z	0,87 (2)	2,68 (2)	3,406 (2)	143

3.1.4. Кристалічна структура π -комплексу [Cu(L1)NO₃] (4)

Пр. гр. *P-1*, $Z = 2$, $a = 7,235$ (3), $b = 7,548$ (3), $c = 10,297$ (4) Å, $\alpha = 105,42$ (3)°, $\beta = 98,15$ (3)°, $\gamma = 112,43$ (3)°, $V = 482,0$ (4) Å³ [63].

Будова сполуки **4** доволі схожа на будову сполуки **2**. У ній також асиметричний фрагмент містить атом Cu(I), один ліганд (L1) та один аніон NO₃⁻. Ліганд координований до металу двома атомами нітрогену тіадіазольного ядра та алільним зв'язком C=C, формуючи тригонально-пірамідальне оточення. Базову площину (тобто основу піраміди) формують два атоми нітрогену різних молекул ліганду та група C=C алільного зв'язку; в апікальному положенні знаходиться атом кисню нітрат-аніону (рис. 3.7). Відстань Cu···Cu складає 3,472(2) Å, що забагато для купрофільної взаємодії [64].

Ефективність взаємодії $\text{Cu(I)}\text{---}(\text{C}=\text{C})$ підтверджується фактом видовження олефінового зв'язку до $1,360(3) \text{ \AA}$ (в порівнянні з номінальними $1,33 \text{ \AA}$ та знайденими $1,340(7)$ у молекулі ліганду) та виходом Cu(I) з площини основи тригональної піраміди на $\Delta=0,132(3) \text{ \AA}$, в той час як кут між олефіновим зв'язком та цією площиною (τ) становить $11,3(1)^\circ$. З цим узгоджується і коротка відстань $\text{Cu---}m$ та досить великі кути C---Cu---C (табл. 3.6).

Таблиця 3.6

Основні довжини зв'язків та валентні кути у структурі $[\text{Cu(L1)NO}_3]$ (4)

Зв'язок	$d, \text{ \AA}$	Кут	$\omega, \text{ градусів}$
Cu(1)---N(3)	$1,994(2)$	$\text{N(4)}^i\text{---Cu(1)---N(3)}$	$114,48(7)$
Cu(1)---N(4)^i	$1,969(2)$	$\text{C(1)---Cu(1)---C(2)}$	$38,62(8)$
Cu(1)---C(2)	$2,038(2)$	$\text{O(1)---Cu---}m$	$97,76(5)$
Cu(1)---C(1)	$2,073(2)$	$\text{C(1)---C(2)---C(3)}$	$122,8(2)$
$\text{Cu(1)---}m$	$1,940(1)$		
Cu(1)---O(1)	$2,473(3)$		
C(1)=C(2)	$1,360(3)$		

(i) $x, y-1, z$

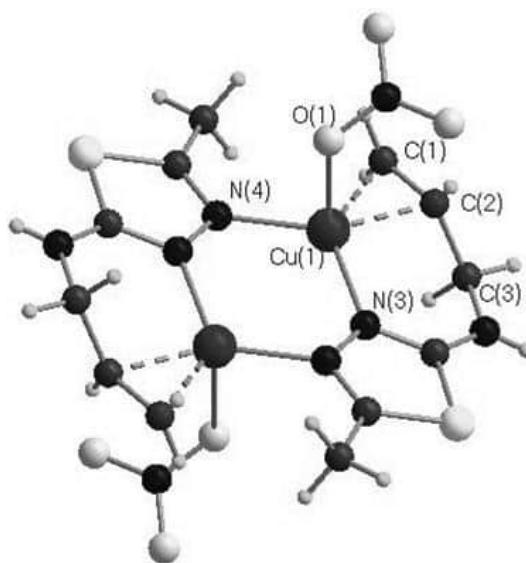


Рис. 3.7. Координаційний вузол у структурі 4.

Завдяки водневим зв'язкам (табл. 3.7) димерні фрагменти $[\text{Cu}(\text{L1})\text{NO}_3]_2$ об'єднуються у просторову сітку (рис. 3.8).

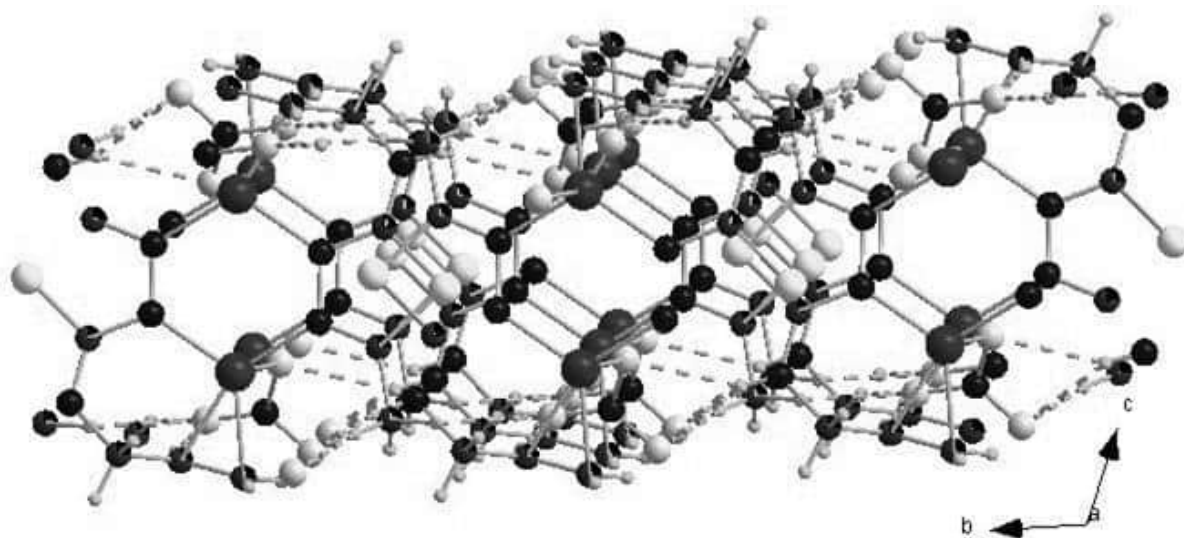


Рис. 3.8. Сіткоподібна водневозв'язана структура у 4.

Таблиця 3.7

Геометрія водневих зв'язків в структурі 4

Атоми	Симетрія	Відстані			Кути
		D···H	H···A	D···A	D–H···A
N2—H2···O1	$x, y-1, z,$	0,80 (3)	2,32 (3)	3,034 (3)	150
N2—H2···O2	$x, y-1, z,$	0,80 (3)	2,24 (3)	2,970 (3)	152

3.1.5. Кристалічна структура π -комплексу $[\text{Cu}_4(\text{L1})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SiF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (5)

Пр. гр. $P-1$, $Z = 2$, $a = 13,0493(10)$, $b = 13,3386(6)$, $c = 15,0976(8)$ Å,
 $\alpha = 71,95(7)^\circ$, $\beta = 68,93(6)^\circ$, $\gamma = 77,39(7)^\circ$, $V = 2314,6(2)$ Å³ [66,67].

У структурі комплексу $[\text{Cu}_4(\text{L1})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SiF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ молекула органічного ліганду L1 відіграє вже звичну роль тридентатного хелатно-місткового ліганду, котрий зв'язаний з атомом $\text{Cu}(\text{I})$ через два атоми N3 та N4 тіадіазольного ядра та зв'язком $\text{C}=\text{C}$ алільної групи. Як наслідок, купрум(I) має тригонально-пірамідальне координаційне оточення, але у апікальній позиції

координаційного поліедра замість атома F гексафлюоросилікат-аніону знаходиться оксиген молекули води. Варто зауважити, що дві апікальні молекули води розташовані з одного боку Cu_2N_4 кільця, внаслідок чого в структурі формуються два кристалографічно незалежні нецентросиметричні катіонні димери $[\{\text{Cu}(L1)(\text{H}_2\text{O})\}_2]^{2+}$, що розташовані під кутом 78° один відносно одного (Рис. 3.9).

Ефективність взаємодії $\text{Cu(I)}-(\text{C}=\text{C})$ підтверджується незначною величиною виходу атому Cu(I) з основи (Δ , Å) тригональної піраміди, а також кутом (τ , °) між зв'язком $\text{C}=\text{C}$ та тією ж площиною, які становлять: $0,27\text{Å}$ ($8,28^\circ$), $0,33\text{Å}$ (7°), $0,29\text{Å}$ ($15,54^\circ$) і $0,21\text{Å}$ ($8,56^\circ$) відповідно для атомів Cu(1) , Cu(2) , Cu(3) та Cu(4) . Коротка $\text{Cu}-m$ (m – середина $\text{C}=\text{C}$ зв'язку) відстань і доволі великі $\text{C}-\text{Cu}-\text{C}$ кути (Табл. 3.8) також підтверджують ефективність цієї взаємодії.

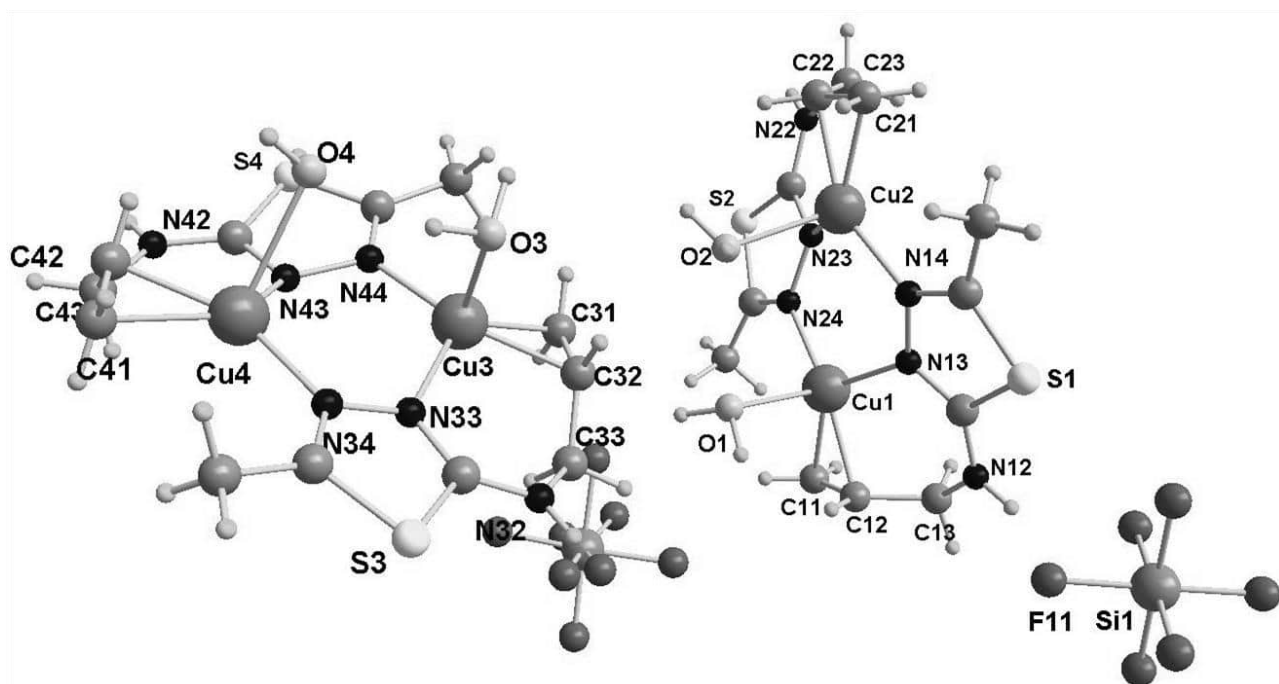
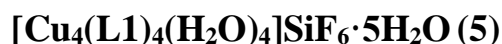


Рис. 3.9. Координаційні вузли у структурі 5.

Основні довжини зв'язків та валентні кути у структурі



Зв'язок	<i>d</i> , Å	Кут	<i>ω</i> , градусів
Cu(1)–C(11)	2,076(8)	N(13)–Cu(1)– <i>m1</i>	112,1(3)
Cu(1)–C(12)	2,047(8)	N(24)–Cu(1)– <i>m1</i>	132,3(3)
Cu(1)– <i>m1</i> ^[a]	1,948(8)	O(1)–Cu(1)– <i>m1</i>	98,6(3)
Cu(1)–N(13)	1,994(6)	N(13)–Cu(1)–N(24)	110,1(2)
Cu(1)–N(24)	1,987(6)	N(13)–Cu(1)–O(1)	92,3(2)
Cu(1)–O(1)	2,483(5)	N(24)–Cu(1)–O(1)	101,0(2)
C(11)=C(12)	1,36(1)	C(11)–Cu(1)–C(12)	38,4(3)
		C(11)=C(12)–C(13)	123,2(7)
Cu(2)–C(21)	2,071(7)	N(14)–Cu(2)– <i>m2</i>	132,8(3)
Cu(2)–C(22)	2,041(8)	N(23)–Cu(2)– <i>m2</i>	111,3(3)
Cu(2)– <i>m2</i> ^[a]	1,944(7)	O(2)–Cu(2)– <i>m2</i>	104,2(3)
Cu(2)–N(14)	1,987(6)	N(14)–Cu(2)–N(23)	107,5(2)
Cu(2)–N(23)	2,012(5)	N(14)–Cu(2)–O(2)	99,1(2)
Cu(2)–O(2)	2,218(5)	N(23)–Cu(2)–O(2)	93,5(2)
C(21)=C(22)	1,34(1)	C(21)–Cu(2)–C(22)	37,9(3)
		C(21)=C(22)–C(23)	122,0(7)
Cu(3)–C(31)	2,045(7)	N(33)–Cu(3)– <i>m3</i>	112,5(3)
Cu(3)–C(32)	2,040(8)	N(44)–Cu(3)– <i>m3</i>	129,9(3)
Cu(3)– <i>m3</i> ^[a]	1,928(7)	O(3)–Cu(3)– <i>m3</i>	104,2(3)
Cu(3)–N(33)	2,008(6)	N(33)–Cu(3)–N(44)	111,1(2)
Cu(3)–N(44)	1,966(6)	N(33)–Cu(3)–O(3)	86,1(2)
Cu(3)–O(3)	2,273(5)	N(44)–Cu(3)–O(3)	102,0(2)
C(31)=C(32)	1,35(1)	C(31)–Cu(3)–C(32)	38,6(3)
		C(31)=C(32)–C(33)	125,6(9)

Продовження таблиці 3.9

Cu(4)–C(41)	2,072(7)	N(34)–Cu(4)– <i>m4</i>	134,7(3)
Cu(4)–C(42)	2,027(7)	N(43)–Cu(4)– <i>m4</i>	111,6(3)
Cu(4)– <i>m4</i> ^[a]	1,936(7)	O(4)–Cu(4)– <i>m4</i>	101,8(3)
Cu(4)–N(34)	1,971(6)	N(34)–Cu(4)–N(43)	110,2(2)
Cu(4)–N(43)	2,017(6)	N(34)–Cu(4)–O(4)	85,1(2)
Cu(4)–O(4)	2,457(6)	N(43)–Cu(4)–O(4)	98,4(2)
C(41)=C(42)	1,35(1)	C(41)–Cu(4)–C(42)	38,3(3)
		C(41)=C(42)–C(43)	122,3(8)

[a] *m1*, *m2*, *m3* та *m4* – середини зв'язків C11=C12, C21=C22, C31=C32 та C41=C42.

Надзвичайно важливу роль у побудові даної структури відіграють водневі зв'язки [68, 69]. Координовані молекули води відіграють роль «містків» між димерами $[\{\text{Cu}(\text{LI})\}_2]^{2+}$ та аніонами SiF_6^{2-} , в той час як кристалізаційна вода зв'язує гексафлюоросилікат-аніони в тривимірну сітку (рис. 3.10, табл. 3.9).

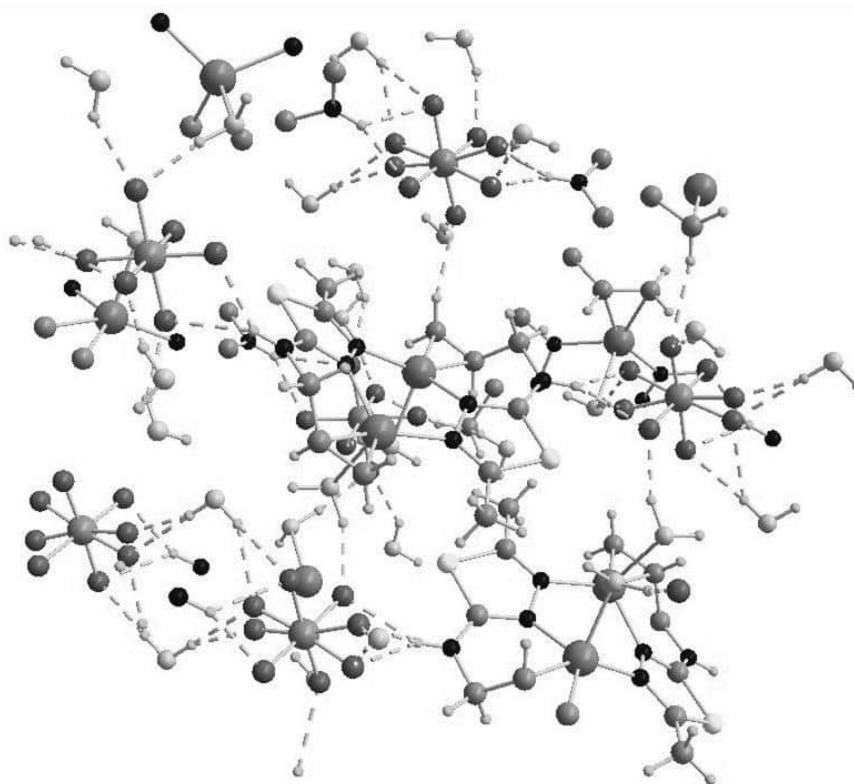


Рис 3.10. 3-D воднево–зв'язана сітка у структурі 5.

Таблиця 3.9

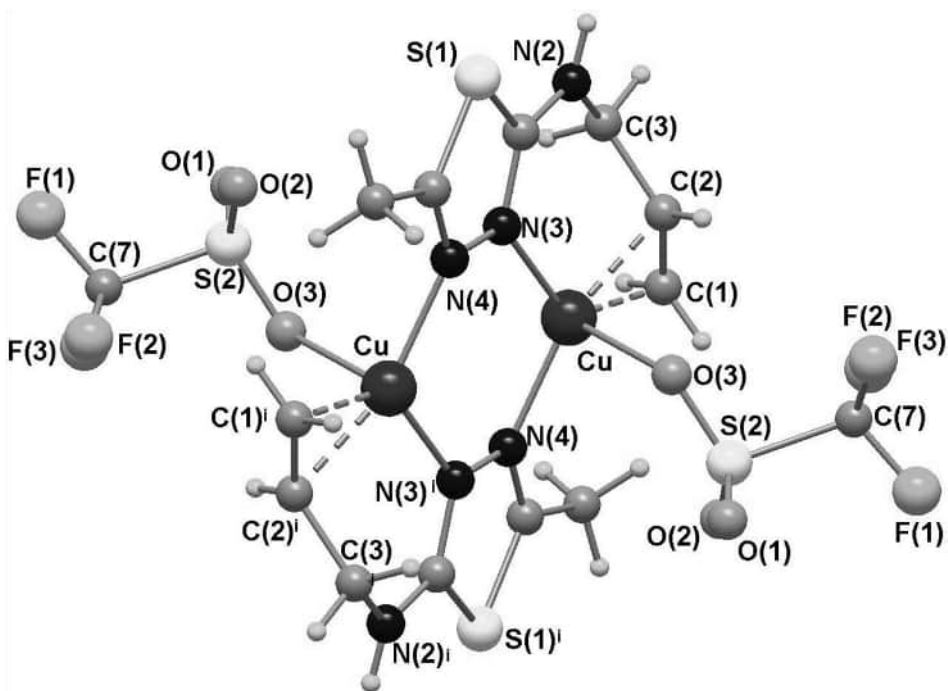
Геометрія водневих зв'язків в структурі 5

Атоми	Симетрія	Відстані			Кути
		D...H	H...A	D...A	
D-H...A					D-H...A
O(1)-H(1A)...O(7)		0,96	2,07	3,022(8)	169
O(1)-H(1B)...F(25)		0,97	1,85	2,777(8)	160
O(2)-H(2B)...F(13)	1-x, 1-y, 1-z	0,96	1,94	2,737(8)	138
O(3)-H(3A)...O(4)		0,96	1,99	2,736(8)	133
O(3)-H(3B)...F(14)	1-x, 1-y, 1-z	0,97	1,87	2,806(8)	164
O(4)-H(1O4)...F(24)	x, 1+y, z	0,86	1,79	2,63(2)	166
O(4)-H(1O4)...F(27)	x, 1+y, z	0,86	2,11	2,94(3)	162
O(5)-H(1O5)...F(14)	1-x, -y, 1-z	0,86	2,06	2,784(8)	142
O(7)-H(1O7)...F(21)	-x, 1-y, 1-z	0,86	1,89	2,74(3)	165
O(7)-H(1O7)...F(28)	-x, 1-y, 1-z	0,86	2,20	3,06(2)	177
O(8)-H(1O8)...F(23)	-x, 1-y, 1-z	0,85	1,96	2,79(1)	166
O(9)-H(1O9)...F(16)	1-x, -y, 1-z	0,87	1,90	2,720(10)	156
O(5)-H(2O5)...F(12)	x, y, -1+z	0,86	1,86	2,690(7)	161
O(6)-H(2O6)...F(11)		0,85	1,99	2,751(9)	148
O(7)-H(2O7)...F(26)		0,86	2,18	3,016(10)	163
O(7)-H(2O7)...F(28)		0,86	2,18	2,87(2)	138

3.1.6. Кристалічна структура π -комплексу $[\text{Cu}(\text{L})(\text{CF}_3\text{SO}_3)]_2$ (6)

Пр. гр. $P2_1/n$, $Z = 2$, $a = 7,6412(10)$, $b = 20,7907(18)$, $c = 8,6997(11)$ Å,
 $\beta = 113,168(5)^\circ$, $V = 1270,6(3)$ Å³ [66].

У структурі сполуки $[\text{Cu}(\text{L})\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ (6) атом Cu(I) очікувано формує тригонально-пірамідальне координаційне оточення з двох атомів N(3) та N(4) двох сусідніх молекул органічного ліганду та олефінового C=C зв'язку, що доповнюється киснем трифлюорометансульфонат-аніону в апікальній позиції (рис. 3.11). Внаслідок цього формуються стабільні димери $\{\text{Cu}(\text{L})\text{CF}_3\text{SO}_3\}_2$, що містять два шестичленні цикли $\{\text{Cu}(\text{C}_2)\text{C}_2\text{N}_2\}$ та один – $\{\text{Cu}_2\text{N}_4\}$.

Рис. 3.11. Координаційний димер у структурі **6**.

Таблиця 3.10

Основні довжини зв'язків та валентні кути у структурі

 $[\text{Cu}(\text{L})\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ (**6**)

Зв'язок	$d, \text{Å}$	Кут	ω , градусів
$\text{Cu}-\text{C}(1)^i$	2,087(6)	$\text{N}(3)-\text{Cu}-m$	111,3(2)
$\text{Cu}-\text{C}(2)^i$	2,060(5)	$\text{N}(4)-\text{Cu}-m$	132,6(2)
$\text{Cu}-m$	1,959(6)	$\text{O}(3)-\text{Cu}-m$	101,2(2)
$\text{Cu}-\text{N}(3)^i$	2,015(4)	$\text{N}(3)-\text{Cu}-\text{N}(4)$	114,5(2)
$\text{Cu}-\text{N}(4)$	1,981(4)	$\text{N}(3)-\text{Cu}-\text{O}(3)$	89,8(2)
$\text{Cu}-\text{O}(3)$	2,442(5)	$\text{N}(4)-\text{Cu}-\text{O}(3)$	90,4(2)
$\text{C}(1)=\text{C}(2)$	1,360(8)	$\text{C}(1)-\text{Cu}-\text{C}(2)$	38,3(2)
		$\text{C}(1)=\text{C}(2)-\text{C}(3)$	123,3(6)

(i) $-x+2, -y, -z+1$

Ефективність взаємодії $\text{Cu}(\text{I})-(\text{C}=\text{C})$ підтверджується фактами незначного виходу атому $\text{Cu}(\text{I})$ з основи ($\Delta, \text{Å}$) тригональної піраміди, а також кутом ($\tau, ^\circ$) між зв'язком $\text{C}=\text{C}$ та тією ж площиною, що становлять: $\Delta=0.14$ та $\tau=13^\circ$,

відповідно. Доволі коротка Cu–*m* відстань і доволі великі C–Cu–C кути (табл. 3.10) також підтверджують цей факт.

Як і в попередніх структурах, важливу роль відіграють водневі зв'язки. Так, за допомогою взаємодій N–H···O(S) сусідні димери {Cu(L)CF₃SO₃}₂ об'єднуються у нескінченні ланцюги, котрі, в свою чергу, завдяки слабким водневим контактам C–H···F(C), з'єднані в шари, що лежать у площині (101) (рис.3.12, табл. 3.11).

Таблиця 3.11

Геометрія водневих зв'язків в структурі 6

Атоми	Симетрія	Відстані			Кути
		D···H	H···A	D···A	
D–H···A		D···H	H···A	D···A	D–H···A
N(2)–H(1N2)···O(1)	1–x, –y, –z	0,86	2,42	3,232(7)	158
N(2)–H(1N2)···O(2)	1–x, –y, –z	0,86	2,29	2,993(6)	139

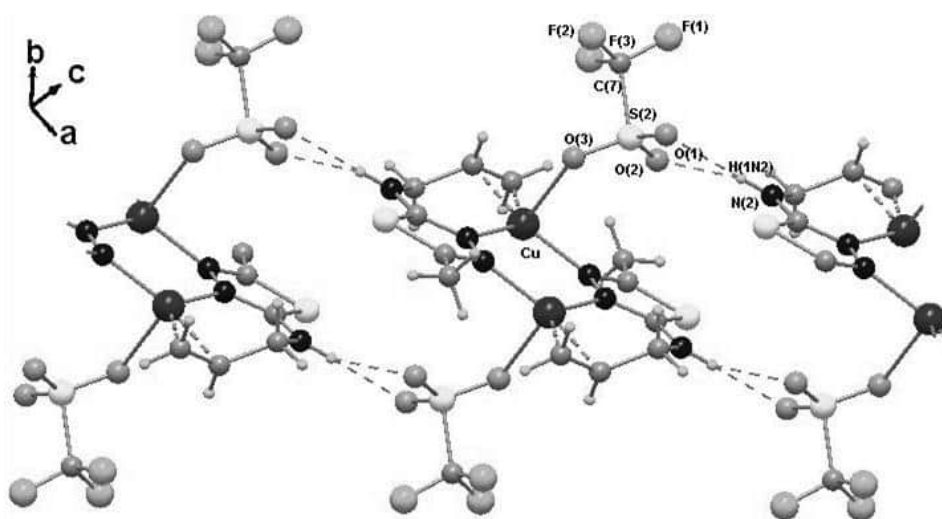


Рис. 3.12. Водневі зв'язки у структурі 6.

3.1.7. Кристалічна структура π-комплексу [Cu₂(L1)₂(SO₃NH₂)₂] (7)

Пр. гр. *P*-1, *Z* = 1, *a* = 7,7994(18); *b* = 8,054(3); *c* = 10,165(2) Å;

$\alpha = 96,003(7)$; $\beta = 109,168(4)$; $\gamma = 112,949(5)^\circ$; $V = 535,2(3) \text{ \AA}^3$ [70].

У випадку структури комплексу [Cu₂(L1)₂(SO₃NH₂)₂] (7) ми бачимо типову поведінку молекули 2-(*N*-аліл)-аміно-5-метил-1,3,4-тіадіазолу, котра

виступає тридентатним містково-хелатним лігандом, сприяючи формуванню координаційних димерних фрагментів $[\text{Cu}_2(\text{L1})_2]^{2+}$. Разом з тим, сульфамат аніон координований до атома металу не оксигеном, а більш нуклеофільним нітрогеном, що наближає пірамідальне оточення купруму до тетраедра (рис. 3.13, табл. 3.12).

Вихід атома металу з площини основи (Δ , Å), а також кут (τ , °) між зв'язком C=C та тією ж площиною складають: $\Delta = 0,308$ Å та $\tau = 17,9^\circ$, що дозволяє відмітити помірну ефективність Cu(I)–(C=C) взаємодії.

Таблиця 3.12

Основні довжини зв'язків та валентні кути у структурі



Зв'язок	d, Å	Кут	ω , градусів
Cu(1)—N(3)	1,998(4)	N(4)—Cu(1)—N(3)	112,8(1)
Cu(1)—N(4)	2,092(3)	C(1)—Cu(1)—C(2)	38,0(2)
Cu(1)—C(1)	2,088(4)	O(1)—Cu— <i>m</i>	111,7(3)
Cu(1)—C(2)	2,069(4)	C(1)—C(2)—C(3)	71,7(3)
Cu(1)— <i>m</i>	1,965(2)		
Cu(1)—N(a)	2,267(4)		
C(1)=C(2)	1,355(7)		

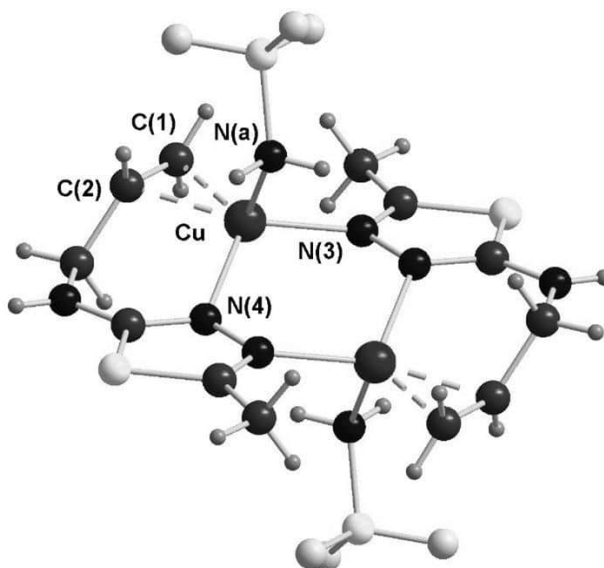


Рис. 3.13. Координаційний димер у 7.

Завдяки кільком водневим контактам (табл. 3.13) у структурі можна спостерігати утворення 2-D водневозв'язаних шарів (рис. 3.14).

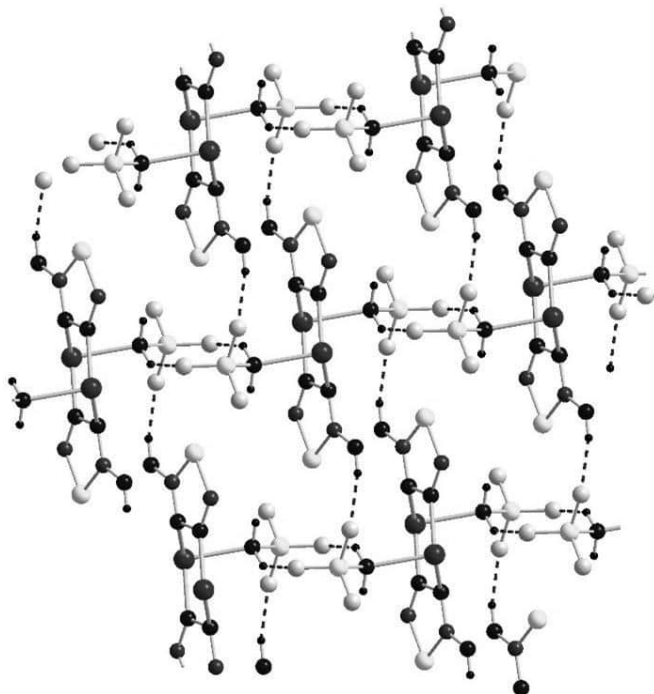


Рис. 3.14. Шарувата водневозв'язана структура у 7.

Таблиця 3.13

Геометрія водневих зв'язків в структурі 7

Атоми	Симетрія	Відстані			Кути
		D···H	H···A	D···A	D–H···A
N(a)–H(1Na)···O(1)	1–x, –y, 1–z	0,86	1,91	2,738(6)	161
N(2)–H(1N2)···O(2)	x, 1+y, z	0,90	2,19	2,923(6)	138

3.1.8. Кристалічна структура π -комплексу $[Cu_2(L1)_2(H_2O)(SO_4)] \cdot H_2O$ (8)

Пр. гр. $P-1$, $Z = 2$, $a = 8,917(3)$; $b = 10,554(3)$; $c = 10,968(3)$ Å;

$\alpha = 82,13(3)$; $\beta = 88,38(3)$; $\gamma = 66,80(4)^\circ$; $V = 939,4(5)$ Å³ [71].

У структурі комплексу $[Cu_2(L1)_2(H_2O)(SO_4)] \cdot H_2O$ (8) молекула органічного ліганду $L1$ відіграє роль тридентатного хелатно-місткового

ліганду, будучи зв'язаною з атомом купруму через два атоми N(3) та N(4) тіадіазольного ядра та зв'язком C=C N-алільної групи. Як наслідок, атом купруму(I) має близьке до тетраедричного координаційне оточення. Проте, в апікальних позиціях в координаційних поліедрах Cu(I), внаслідок конкуренції між атомами O молекул H₂O та аніону SO₄²⁻, два незалежні атоми Cu(I) оточені атомами кисню різного походження: один від молекули води, інший – від сульфат-аніону (табл. 3.14). Внаслідок цього димерні фрагменти (Cu₂(L1)₂(H₂O)(SO₄)) містять два кристалографічно відмінні атоми металу (рис. 3.15).

Ефективність взаємодії Cu(I)–(C=C) підтверджується малим значенням виходу атому Cu(I) з основи (Δ , Å) тригональної піраміди, а також кутом (τ , °) між зв'язком C=C та площиною основи, що становлять: 0.31 Å (15.46°), 0.28 Å (16.61°) для атомів Cu(1), Cu(2), відповідно. Коротка відстань Cu–*m* і доволі великі кути C–Cu–C (табл. 3.15) узгоджуються з твердженням про ефективність метал-олефінової взаємодії.

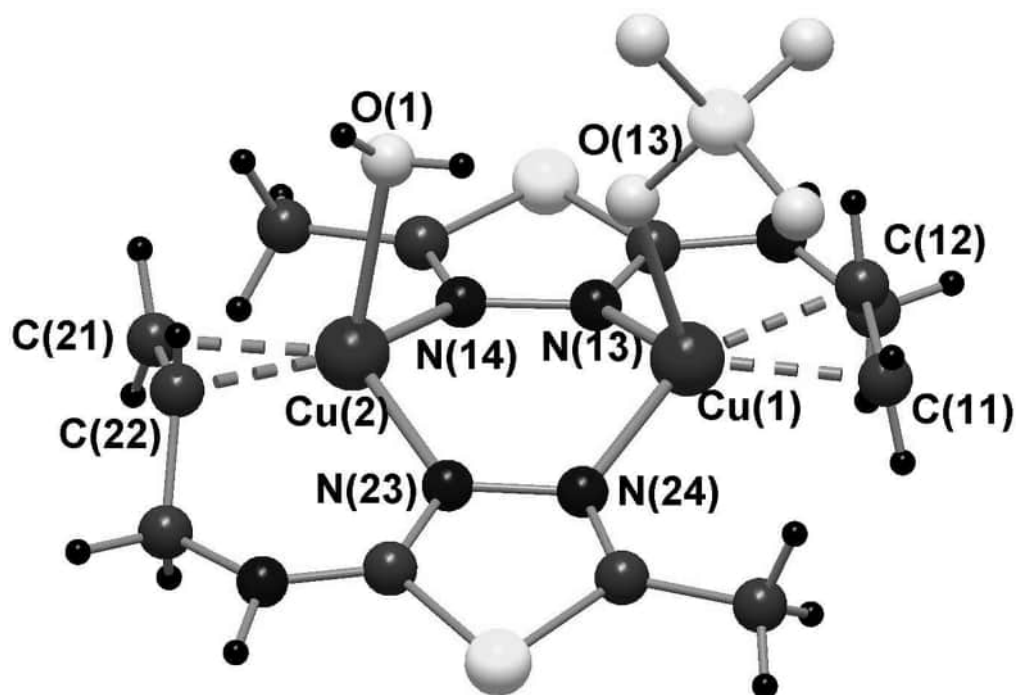


Рис. 3.15. Фрагмент структури 8.

Таблиця 3.14

Основні довжини зв'язків та валентні кути у структурі

 $[\text{Cu}_2(\text{L1})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{SO}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (8)

Зв'язок	d , Å	Кут	ω , градусів
Cu(1)—N(13)	1,993(2)	N(23)—Cu(1)—N(13)	109,9(6)
Cu(1)—N(24)	2,029(2)	C(11)—Cu(1)—C(12)	38,43(8)
Cu(1)—C(11)	2,079(2)	O(13)—Cu(1)— $m1$	101,53(2)
Cu(1)—C(12)	2,052(2)	C(11)—C(12)—C(13)	122,5(2)
Cu(1)— $m1$	1,950(3)		
Cu(1)—O(13)	2,248(2)		
C(11)=C(12)	1,360(3)		
Cu(2)—N(14)	2,004(2)	N(24)—Cu(2)—N(14)	109,70(6)
Cu(2)—N(23)	2,013(2)	C(21)—Cu(2)—C(22)	38,68(7)
Cu(2)—C(21)	2,082(2)	O(1)—Cu(2)— $m2$	98,77(2)
Cu(2)—C(22)	2,054(2)	C(21)—C(22)—C(23)	121,5(2)
Cu(1)— $m2$	1,952(2)		
Cu(2)—O(1)	2,256(2)		
C(21)=C(22)	1,370(2)		

Доволі сильні водневі зв'язки (табл. 3.15) призводять до формування 2-D водневозв'язаної сітки (рис. 3.16).

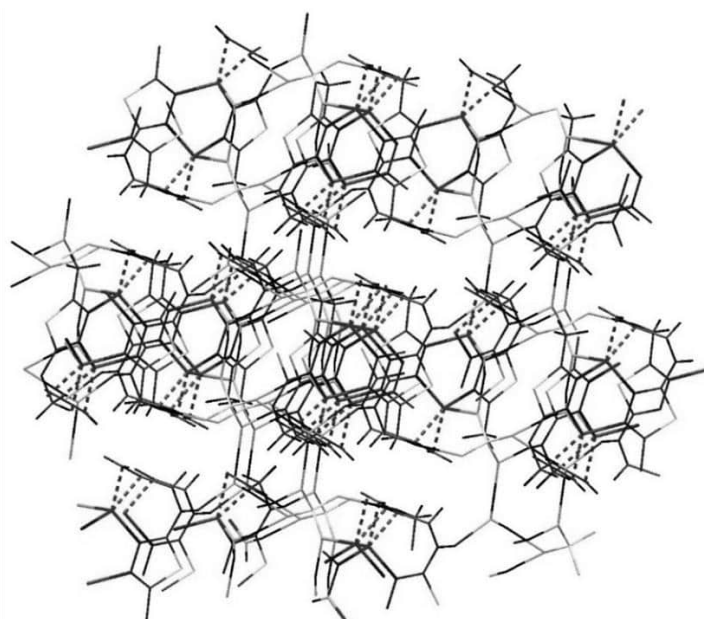


Рис. 3.16. Пориста водневозв'язана структура 8.

Таблиця 3.15

Геометрія водневих зв'язків в структурі 8

Атоми	Симетрія	Відстані			Кути
		D...H	H...A	D...A	
D–H...A		D...H	H...A	D...A	D–H...A
O(1)–H(1)...O(3)	x, y–1, z	0,83	1,843	2,657(6)	167
O(1)–H(2)...O(4)	x, y–1, z	0,77	2,043	2,805(6)	167
O(2)–H(22)...O(4)	1–x, –y, 1–z	0,79	2,151	2,939(5)	172
O(2)–H(21)...O(6)	1–x, –y, 1–z	0,81	1,935	2,740(8)	173

3.1.9. Кристалічна структура π -комплексу $[Cu_2(L1)_2]SiF_6 \cdot \{C_6H_6\}$ (9)

Пр. гр. $P-1$, $Z = 1$, $a = 7,8716(10)$; $b = 8,1709(10)$; $c = 10,3149(14)$ Å;
 $\alpha = 111,591(3)$; $\beta = 110,158(4)$; $\gamma = 91,756(2)^\circ$; $V = 569,59(13)$ Å³ [72].

У структурі сполуки **9** органічна молекула *L1* відіграє роль N,N,(N-C₃H₅) хелатно-місткового ліганду, зв'язуючи два йони Cu⁺ в центросиметричний димер $[Cu_2(L1)_2]^{2+}$ (Рис. 3.17, табл. 3.16), що містить три шестичленні кільця: два CuC₄N₂ (вважаючи C=C зв'язок однією координаційною позицією) та одне Cu₂N₄. Йон купрум(I) в **9** також знаходиться у тригонально-пірамідальному оточенні із N3 та N4 атомів тіадіазольного ядра та C=C зв'язку N-алільної групи ліганду в основі піраміди (Табл. 3.16). Особливістю структури є присутність атома флуору з аніону SiF₆²⁻ в апікальній позиції координаційної сфери купруму. Довжина зв'язку Cu–F становить 2.729(3) Å, що відчутно більше, ніж значення 2.439(2) Å, що спостерігалось раніше у π -комплексі $[Cu_2(C_6H_4N_3(C_3H_5))_2(H_2O)_2SiF_6] \cdot 2H_2O$ (C₆H₄N₃(C₃H₅) – 1-алілбензотриазол) [38], але все ж коротше за суму відповідних вандервальсових радіусів (2.87 Å) [73]. Таким чином, структура **9** є лише другим відомим винятком з загальної тенденції, коли твердий атом F SiF₆²⁻ не координується до м'якого Cu(I). Головною причиною формування такого зв'язку в **9** є відсутність води в шарі бензену реакційної суміші [72] і, відповідно, відсутність молекул води в координаційній сфері купруму(I), що уможливорює участь гексафлуорсилікат-

аніона у координації купруму(I). Кожен аніон SiF_6^{2-} виступає в ролі містка, будучи зв'язаним з двома металічними центрами з різних димерів, що призводить до утворення нескінченних ланцюгів $\{\text{Cu}_2(\text{LI})_2\text{SiF}_6\}_n$.

Цікавим є присутність у структурі молекул бензену, які «включені» між згадуваними ланцюгами. Кожне бензенове кільце знаходиться між двома циклами Cu_2N_4 з відстанями між їх площинами $d \approx 3.5 \text{ \AA}$, що вказує на присутність $\pi \cdots \pi$ стекінгу. Нещодавно авторами [74] отримано значення $3.757(4) \text{ \AA}$ для $\pi \cdots \pi$ -стекінгу між бенzenом та імідазотіадіазольною системою. Окрім стекінгу, молекулу бензену в міждимерному просторі утримують і слабкі водневі контакти $\text{C}—\text{H} \cdots \text{F}$ (табл. 3.17).

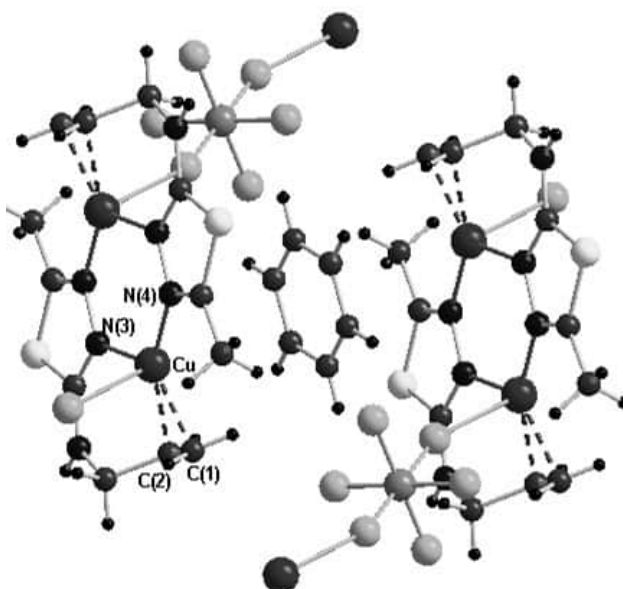


Рис. 3.17. Координаційний вузол у структурі **9**.

Отже, взаємодія $\text{Cu}^+-(\text{C}=\text{C})$ в сполучі **9** демонструє середню ефективність. Кут $\text{C}—\text{Cu}—\text{C}$ становить $38,4(1)^\circ$, що є доволі звичним для таких сполук, а відстань $\text{Cu}—\text{C}—\text{m}—1,957(3) \text{ \AA}$ є дещо довшою, ніж у попередньо досліджених π -комплексах на основі Cu_2SiF_6 ($1,920(5)$ і $1,935(5) \text{ \AA}$, $1,948(8) \text{ \AA}$). Зв'язок $\text{C}=\text{C}$ дещо видовжений до $1,363(3) \text{ \AA}$, порівняно із $1,34 \text{ \AA}$ у вільних олефінах [75]. Атом металу знаходиться в основі тригональної піраміди, а

зв'язок C=C є дещо нахиленим (на 11°) відносно площини основи, що є типовим для доволі ефективної взаємодії $\text{Cu}^+-(\text{C}=\text{C})$.

Таблиця 3.16

Основні довжини зв'язків та валентні кути у структурі

$[\text{Cu}_2(\text{L1})_2]\text{SiF}_6 \cdot \{\text{C}_6\text{H}_6\}$ (9)

Зв'язок	d, Å	Кут	ω , градусів
Cu(1)—N(3)	1,973(3)	N(4) ⁱ —Cu(1)—N(3)	114,5(1)
Cu(1)—N(4) ⁱ	1,987(2)	C(1)—Cu(1)—C(2)	38,3(1)
Cu(1)—C(1)	2,051(3)	F(1)—Cu(1)— <i>m</i> l	84,4(2)
Cu(1)—C(2)	2,094(3)	C(1)=C(2)—C(3)	124,0(3)
Cu(1)— <i>m</i> l	1,957(2)		
Cu(1)—F(1)	2,720(3)		
C(1)=C(2)	1,363(4)		

(i) $-x+2, -y+1, -z+1$.

Таблиця 3.17

Геометрія водневих зв'язків в структурі 9

Атоми	Симетрія	Відстані			Кути
		D...H	H...A	D...A	
D—H...A		D...H	H...A	D...A	D—H...A
C9—H9...F1	$I+x, I+y, z$	0,93	2,46	3,171 (3)	133
N2—H1N2...F2		0,86	2,11	2,855 (4)	145
N2—H1N2...F3		0,86	2,12	2,865 (4)	145

3.1.10. Кристалічна структура π -комплексу

$[\text{Cu}_2(\text{L1})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SiF}_6 \cdot \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NH}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (10)

Пр. гр. $P2_1/n$, $Z = 4$, $a = 8,0729$ (2), $b = 19,7500$ (5), $c = 16,3139$ (5) Å,
 $\beta = 102,739$ (3)°, $V = 2537,08$ (12) Å³ [72].

Структура **10** являє собою продукт гідролізу комплексу **9** і, відповідно, містить значну кількість води (4 молекули води на одну формульну одиницю, а також одну молекулу ацетаміду). З них дві молекули входять у координаційне оточення йонів купруму(I), сприяючи формуванню ацентричних катіонних фрагментів $[\text{Cu}_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, обидві молекули води знаходяться з одного боку площини кільця $\{\text{Cu}_2\text{N}_4\}$ (рис. 3.18). Решта молекул «гостей» не входять у координаційне оточення металу, але стабілізують кристалічну структуру завдяки мережі водневих зв'язків.

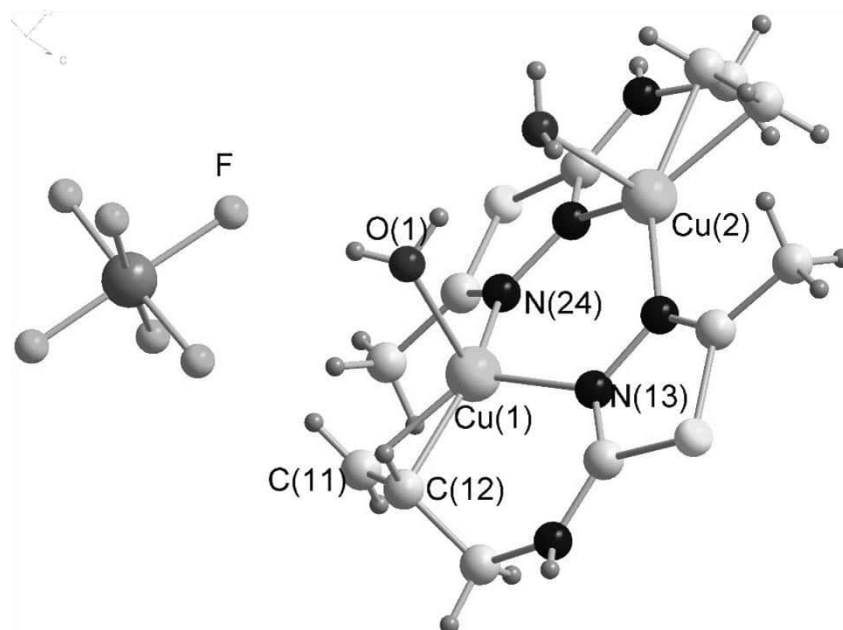


Рис. 3.18. Фрагмент структури **10**.

Взаємодія $\text{Cu}^+-(\text{C}=\text{C})$ у сполучі **10** демонструє середню ефективність. Кут $\text{C}-\text{Cu}-\text{C}$ становить $38,4(2)^\circ$, що є доволі звичним для таких сполук, а відстань $\text{Cu}-\text{C}$ 1,951(2) та 1,952(2) Å (табл. 3.18) є дещо довшою, ніж у попередньо досліджених π -комплексах на основі Cu_2SiF_6 (1,920(5) і 1,935(5) Å, 1,948(8) Å). Зв'язок $\text{C}=\text{C}$ дещо видовжений до 1,360(3) Å, порівняно із 1,34 Å у вільних олефінах. Вихід атома металу з площини основи координаційного поліедра становить (Δ , Å) становить, відповідно, 0,25 та 0,28 Å, що є типовим для доволі ефективної $\text{Cu}^+-(\text{C}=\text{C})$ взаємодії.

Таблиця 3.18

Основні довжини зв'язків та валентні кути у структурі



Зв'язок	$d, \text{Å}$	Кут	$\omega, \text{градусів}$
Cu(1)—N(13)	2,032(2)	N(13)—Cu(1)— $m1$	112,2(9)
Cu(1)—N(24)	1,986(2)	N(24)—Cu(1)— $m1$	131,4(4)
Cu(1)—C(11)	2,077(2)	C(11)—Cu(1)—C(12)	38,4(1)
Cu(1)—C(12)	2,057(2)	O(1)—Cu(1)— $m1$	99,4(5)
Cu(1)— $m1$	1,951(2)	C(11)=C(12)—C(13)	123,0(3)
Cu(1)—O(1)	2,234(2)		
C(11)=C(12)	1,360(3)		
Cu(2)—N(14)	1,993(2)	N(14)—Cu(2)— $m2$	112,0(9)
Cu(2)—N(23)	2,015(2)	N(23)—Cu(2)— $m2$	131,4(5)
Cu(2)—C(21)	2,080(2)	C(21)—Cu(2)—C(22)	38,4(1)
Cu(2)—C(22)	2,058(2)	O(2)—Cu(2)— $m2$	97,6(4)
Cu(2)— $m2$	1,952(2)	C(21)=C(22)—C(23)	122,5(3)
Cu(2)—O(2)	2,394(2)		
C(21)=C(22)	1,360(3)		

Таблиця 3.19

Геометрія водневих зв'язків в структурі 10

Атоми	Симетрія	Відстані			Кути
		D...H	H...A	D...A	D—H...A
O1—H1B...O2		0,79(3)	1,91(3)	2,671(2)	164(3)
O1—H1A...F6		0,76(3)	1,93(3)	2,684(2)	173(3)
O2—H2A...O3	$3/2-x, 1/2+y, 1/2-z$	0,81(3)	1,89(3)	2,702(2)	178(3)
O2—H2B...O5	$1/2-x, 1/2+y, 1/2-z$	0,78(4)	2,06(4)	2,824(2)	169(3)
O3—H3B...F1		0,73(3)	2,08(4)	2,804(2)	172(4)
O3—H3A...O4		0,83(4)	1,97(4)	2,797(3)	175(3)

Продовження таблиці 3.19

O4—H4A···O5		0,81(4)	2,08(4)	2,890(3)	177(4)
N13—H13···F5	$x-1,y,z$	0,77(3)	2,18(3)	2,860(2)	148(3)
N23—H23···F2	$x+1/2,3/2-y,1/2+z$	0,79(3)	2,10(3)	2,853(2)	159(3)
N1—H1D···O1	$1/2-x,y-1/2,1/2-z$	0,84 (3)	2,13 (3)	2,970 (3)	178(3)

3.1.11. Кристалічна структура π -комплексу $[\text{Cu}_2(\text{L1})_2(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_2]$ (11)

Пр. гр. $P2_1/c$; $Z = 2$; $a = 8,4229(5)$; $b = 20,5199(13)$; $c = 8,7247(5)$ Å;
 $\beta = 92,332(4)^\circ$; $V = 1506,7(2)$ Å³ [76]

Молекула ліганду *L1* в структурі сполуки **11** виступає тридентатним хелатно-містковим лігандом, котрий координований до атома металу двома атомами нітрогену тіадіазольного ядра та алільним зв'язком C=C, формуючи основу тригонально-пірамідального координаційного оточення; апікальне положення займає атом оксигену аніону (рис. 3.19).

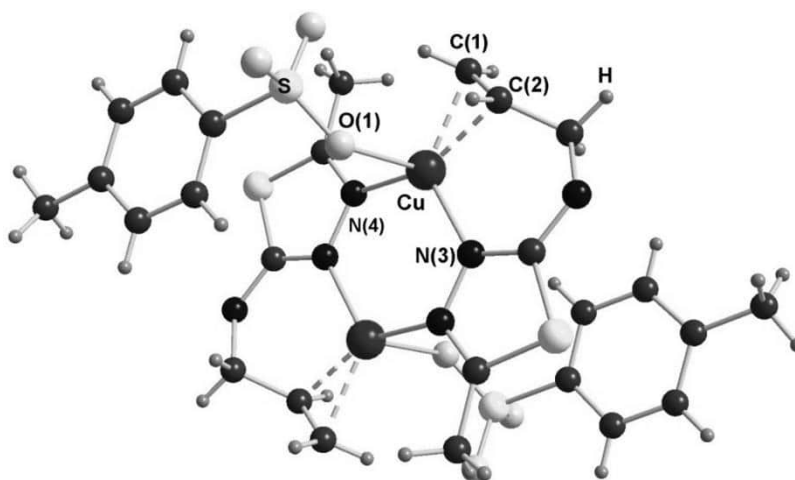


Рис. 3.19. Координаційний димер у структурі **11**.

Цікавим є факт практично повної копланарності ароматичних кілець толуенсульфонат-аніону та 1,3,4-тіадіазолу (кут між їхніми площинами $< 4^\circ$, відстань $d \approx 3.55$ Å), що є явною ознакою помітного $\pi \cdots \pi$ стекінгу, завдяки якому димерні фрагменти укладаються в колони вздовж напрямку $[100]$ (рис. 3.20).

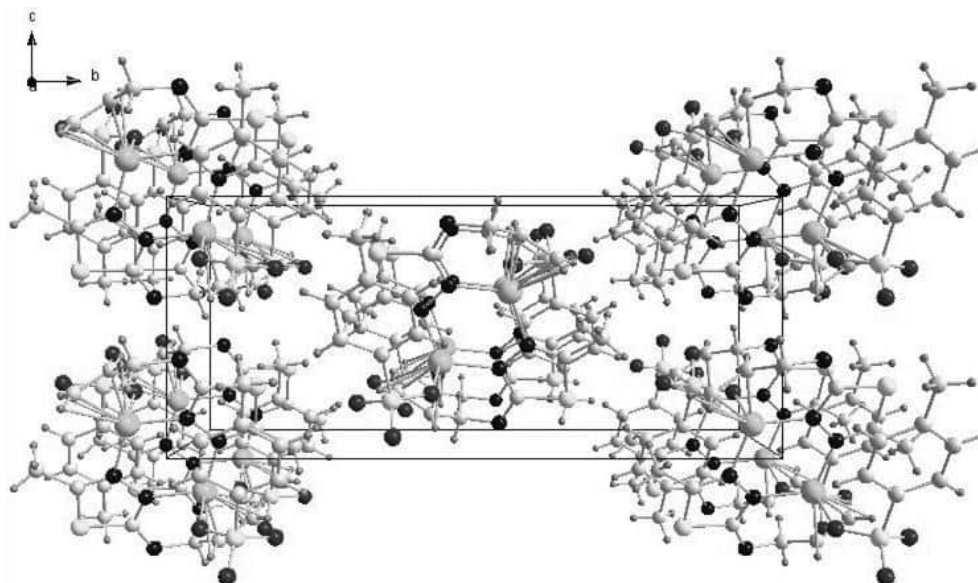


Рис. 3.20. π - π стекинг толуенових та тіадіазольних кілець у структурі **11**.

Взаємодія Cu(I)—(C=C) помірна, олефіновий зв'язок видовжений до 1,355(2) Å (табл. 3.20) (1,340(7) у молекулі ліганду), вихід Cu(I) з площини основи тригональної піраміди становить $\Delta=0,166(2)$ Å.

Таблиця 3.20

Основні довжини зв'язків та валентні кути у структурі



Зв'язок	d , Å	Кут	ω , градусів
Cu(1)—N(4)	1,994(4)	N(3) ⁱ —Cu(1)—N(4)	114,6(2)
Cu(1)—N(3) ⁱ	2,009(4)	C(1)—Cu(1)—C(2)	38,8(2)
Cu(1)—C(2) ⁱ	2,068(5)	O(1)—Cu(1)— $m1$	96,84(2)
Cu(1)—C(1) ⁱ	2,111(5)	C(1)=C(2)—C(1)	124,2(7)
Cu(1)— $m1$	1,971(5)		
Cu(1)—O(1)	2,343(4)		
C(1)=C(2)	1,355(2)		

(i) $-x, -y, -z+2$.

3.1.12. Кристалічна структура π -комплексу $[Cu_2(L1)_2(C_6H_5SO_3)_2]_2$ (12)

Пр. гр. $P2_1$; $Z = 2$; $a = 8,1972(12)$; $b = 20,2585(10)$; $c = 17,3042(10)$ Å;
 $\beta = 92,404(6)^\circ$; $V = 2871,0(5)$ Å³ [77]

У структурі сполуки **12** наявні чотири кристалографічно відмінні атоми купруму. Молекула органічного ліганду **L1** виступає тридентатним хелатно-містковим лігандом, котрий координований до атома металу двома атомами нітрогену тіадіазольного ядра та алільним зв'язком C=C, формуючи основу тригонально-пірамідального координаційного оточення; апікальне положення посідає атом кисню аніону (табл. 3.21).

Таблиця 3.21

Основні довжини зв'язків та валентні кути у структурі

$[Cu_2(L1)_2(C_6H_5SO_3)_2]_2$ (12)

Зв'язок	d , Å	Кут	ω , градусів
Cu(1)–C(11)	2,076(8)	N(13)–Cu(1)– <i>m1</i>	112,1(3)
Cu(1)–C(12)	2,047(8)	N(24)–Cu(1)– <i>m1</i>	132,3(3)
Cu(1)– <i>m1</i>	1,948(8)	O(1)–Cu(1)– <i>m1</i>	98,6(3)
Cu(1)–N(13)	1,994(6)	N(13)–Cu(1)–N(24)	110,1(2)
Cu(1)–N(24)	1,987(6)	N(13)–Cu(1)–O(1)	92,3(2)
Cu(1)–O(11)	2,483(5)	N(24)–Cu(1)–O(1)	101,0(2)
C(11)=C(12)	1,36(1)	C(11)–Cu(1)–C(12)	38,4(3)
		C(11)=C(12)–C(13)	123,2(7)
Cu(2)–C(21)	2,071(7)	N(14)–Cu(2)– <i>m2</i>	132,8(3)
Cu(2)–C(22)	2,041(8)	N(23)–Cu(2)– <i>m2</i>	111,3(3)
Cu(2)– <i>m2</i>	1,944(7)	O(2)–Cu(2)– <i>m2</i>	104,2(3)
Cu(2)–N(14)	1,987(6)	N(14)–Cu(2)–N(23)	107,5(2)
Cu(2)–N(23)	2,012(5)	N(14)–Cu(2)–O(2)	99,1(2)
Cu(2)–O(21)	2,218(5)	N(23)–Cu(2)–O(2)	93,5(2)
C(21)=C(22)	1,34(1)	C(21)–Cu(2)–C(22)	37,9(3)

Продовження таблиці 3.21

		C(21)=C(22)–C(23)	122,0(7)
Cu(3)–C(31)	2,045(7)	N(33)–Cu(3)–m3	112,5(3)
Cu(3)–C(32)	2,040(8)	N(44)–Cu(3)–m3	129,9(3)
Cu(3)–m3	1,928(7)	O(3)–Cu(3)–m3	104,2(3)
Cu(3)–N(33)	2,008(6)	N(33)–Cu(3)–N(44)	111,1(2)
Cu(3)–N(44)	1,966(6)	N(33)–Cu(3)–O(3)	86,1(2)
Cu(3)–O(31)	2,273(5)	N(44)–Cu(3)–O(3)	102,0(2)
C(31)=C(32)	1,35(1)	C(31)–Cu(3)–C(32)	38,6(3)
		C(31)=C(32)–C(33)	125,6(9)
Cu(4)–C(41)	2,072(7)	N(34)–Cu(4)–m4	134,7(3)
Cu(4)–C(42)	2,027(7)	N(43)–Cu(4)–m4	111,6(3)
Cu(4)–m4	1,936(7)	O(4)–Cu(4)–m4	101,8(3)
Cu(4)–N(34)	1,971(6)	N(34)–Cu(4)–N(43)	110,2(2)
Cu(4)–N(43)	2,017(6)	N(34)–Cu(4)–O(4)	85,1(2)
Cu(4)–O(41)	2,457(6)	N(43)–Cu(4)–O(4)	98,4(2)
C(41)=C(42)	1,35(1)	C(41)–Cu(4)–C(42)	38,3(3)
		C(41)=C(42)–C(43)	122,3(8)

Просторова упаковка фрагментів нагадує сполуку **11** – в комплексі **12** теж спостерігаються «колони» вздовж напрямку [100] (рис. 3.21), які зв'язані між собою завдяки доволі сильним водневим зв'язкам N–H \cdots O (табл. 3.22).

Таблиця 3.22

Геометрія водневих зв'язків в структурі **12**

Атоми	Симетрія	Відстані			Кути
		D \cdots H	H \cdots A	D \cdots A	
D–H \cdots A					D–H \cdots A
N42—H42 \cdots O12	<i>x,y,z-l</i>	0,86	1,97	2,818(2)	171
N32—H32 \cdots O22	<i>x+l,y,z</i>	0,86	2,14	2,980(3)	165
N22—H22 \cdots O43		0,86	1,96	2,801(2)	167
N12—H12 \cdots O33	<i>x-l,y,z-l</i>	0,86	2,18	3,027(3)	168

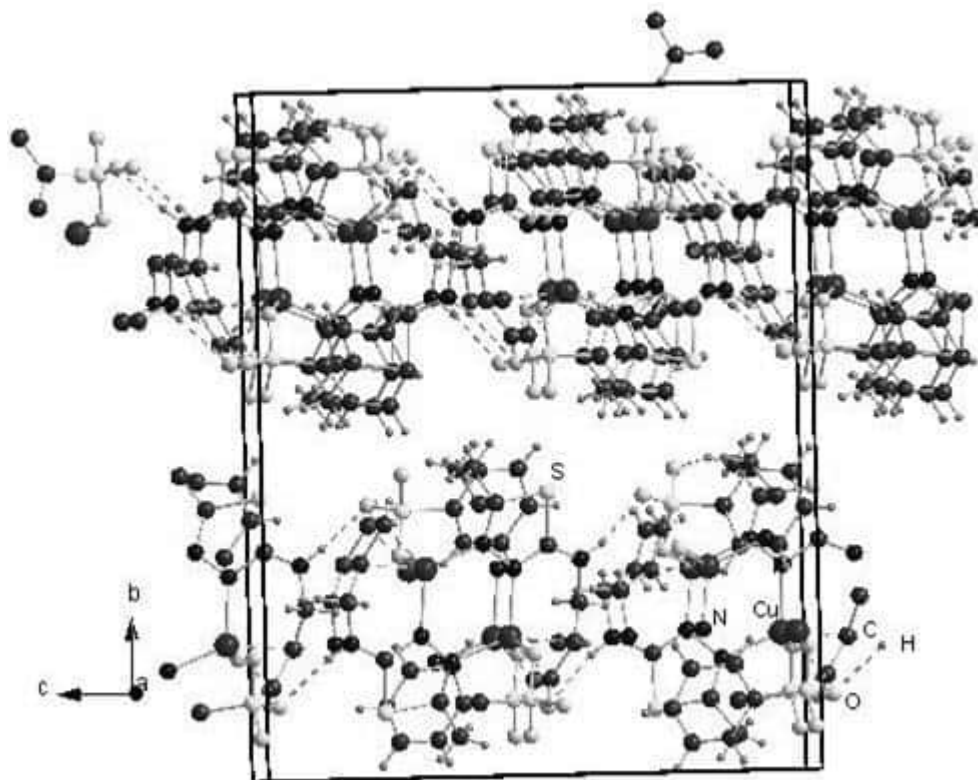


Рис. 3.21. Фрагмент структури комплексу $[\text{Cu}_2(\text{L1})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)_2]_2$.

3.2. Комплекси купруму(I) з 2-аліламіно-5-феніл-1,3,4-тіадіазолом (HL2)

3.2.1. Кристалічна структура комплексу $[\text{Cu}_4(\text{L2})_4]$ (13)

Пр. гр. $I4_1/a$, $Z = 4$, $a = 13,6319$ (5), $c = 25,1706$ (11) Å, $V = 4677,4$ (3) Å³

[78, 79].

У структурі σ -комплексу $[\text{Cu}_4(\text{L2})_4]$, який є першим прикладом тетрадерного азанідного комплексу, в якому присутня взаємодія $\text{Cu}(\text{I}) \cdots \text{Cu}(\text{I})$, немає звичного неорганічного аніона, а тому купруму(I) формує лінійне оточення, що складається з атома нітрогену тіадіазольного ядра одного з азанідного аніонів L2^- та атома нітрогену іншого аналогічного аніону (рис. 3.22). Обидві відстані $\text{Cu}-\text{N}$ у сполучі є практично ідентичні: відстань $\text{Cu}-\text{N}(3)$ становить $1,866(3)$ Å і $\text{Cu}-\text{N}(2) - 1,873(3)$ Å (табл. 3.19). У результаті чотири атоми купруму зв'язують чотири азанідні ліганди (L2^-) в тетрадерні кластери $[\text{Cu}_4(\text{L2})_4]$ з віддаллю $\text{Cu}(\text{I}) \cdots \text{Cu}(\text{I})$, рівною $2,7451(6)$ Å (рис. 3.22). Останнє значення є менше сум вандервальсових радіусів зазвичай прийнятих для

купруму ($r_{vdw}(\text{Cu})$ 1,4Å) [80], і є цілком порівнюваним із діапазоном відстаней $\text{Cu(I)} \cdots \text{Cu(I)}$ у 2,71–2,75 Å в купрум(I) бензоаті [81], та дещо більше, ніж 2,58–2,60Å в $[\text{Cu}_4(1,3\text{-Ph}_2\text{N}_3)_4]$ (1,3-Ph₂N₃ – 1,3-дифенілтриазенід) [82].

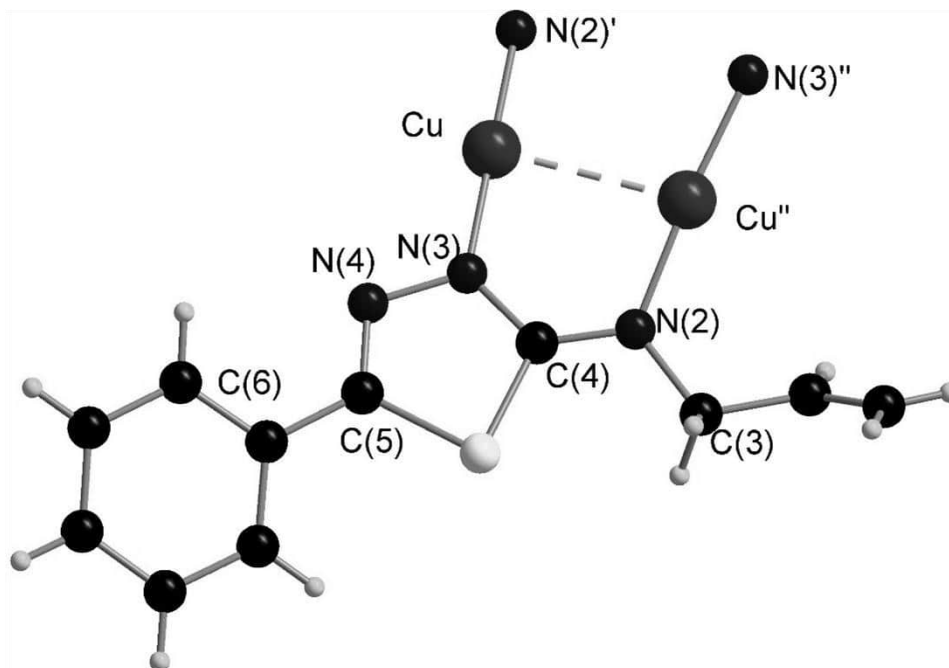
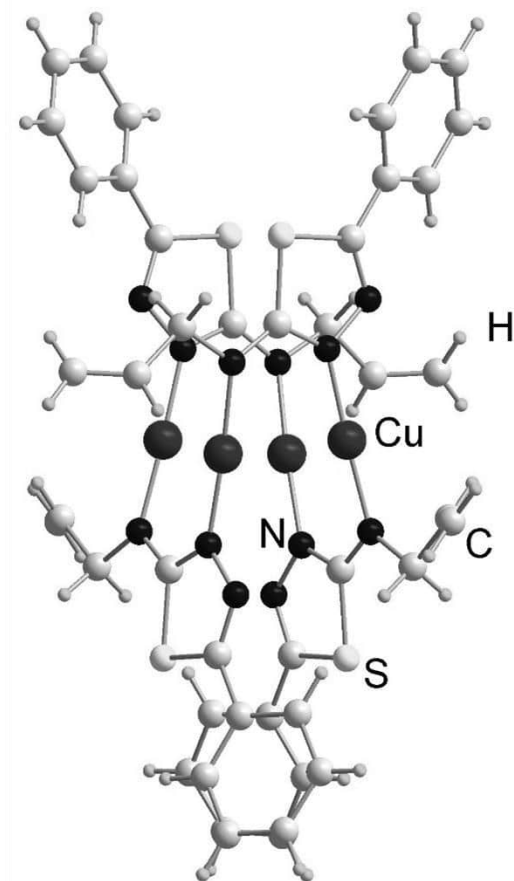


Рис. 3.22. Фрагмент структури комплексу $[\text{Cu}_4(\text{L}2)_4]$.

Фенільні групи в ліганді ($\text{L}2^-$) розташовані під кутом в $22,3^\circ$ стосовно площини 1,3,4-тіадіазольного циклу; разом із відстанню у 1,470(5) Å для зв'язку C(5)–C(6) (зв'язок між двома вищевказаними ароматичними кільцями) демонструє наявність майже виключно σ -компоненти у ньому (рис. 3.23). Через ефект кон'югації між гетероциклічним C=N та азанідним C–N зв'язками $\text{L}2^-$ відстані C(4)–N(3) та C(4)–N(2) є дуже близькими і становлять 1,354(5) Å та 1,315(4) Å відповідно (табл. 3.23) (в кристалічній структурі вільного $\text{HL}2$ відстані C(4)–N(2) та C(4)–N(3) рівні 1,315(6) та 1,335(7) Å, відповідно [83]).

Рис. 3.23. Тетрамерна структура **13**.

Таблиця 3.23

Основні довжини зв'язків та валентні кути у структурі

 $[Cu_4(L2)_4]$ (**13**)

Зв'язок	$d, \text{Å}$	Кут	$\omega, \text{градусів}$
Cu–N(3)	1,866(3)	N(3)–Cu–N(2) ⁱ	175,9(1)
Cu–N(2) ⁱ	1,873(3)	N(4)–N(3)–Cu	120,1(2)
Cu–Cu ⁱ	2,7451(6)	Cu ⁱ –Cu–Cu ⁱⁱ	89,38(4)
N(4)–C(5)	1,296(4)	C(4)–N(3)–Cu	125,9(2)
N(4)–N(3)	1,376(4)	C(4)–N(2)–Cu ⁱⁱ	120,6(2)
N(3)–C(4)	1,354(5)		
N(2)–C(4)	1,315(4)		

(i) $y-1/4, -x+1/4, -z+1/4$; (ii) $-y+1/4, x+1/4, -z+1/4$.

3.3. Комплекси купруму(І) з 2,5-біс(аліламіно)-1,3,4-тіадіазолом (L3)

3.3.1. Кристалічна структура π -комплексу $[\text{Cu}_2(\text{L3})(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (14)

Пр. гр. $P-1$, $Z = 2$, $a = 7,879(3)$, $b = 8,960(3)$, $c = 13,816(4)$ Å, $\alpha = 71,62(3)$, $\beta = 75,03(3)$, $\gamma = 83,53(3)^\circ$, $V = 893,7(6)$ Å³ [84, 85].

У структурі сполуки $[\text{Cu}_2(\text{L3})(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ наявні два кристалографічно відмінні атоми купруму, хоч і мають практично ідентичне координаційне оточення – тригональну піраміду. До його складу входять по одному нітрогену тіадіазольного ядра, олефіновому зв'язку алільної групи, а також нітроген та кисень двох різних сульфамат-аніонів (рис. 3.24, табл. 3.24). Таким чином, аніон проявляє місткову функцію, призводячи до утворення відносно ізольованих фрагментів $[\text{Cu}_2(\text{L3})(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2]$.

Взаємодія $\text{Cu}^+-(\text{C}=\text{C})$ в сполучі **14** демонструє середню ефективність. Кут $\text{C}-\text{Cu}-\text{C}$ становить $38,3(2)^\circ$ та $38,7(2)^\circ$, що є доволі звичним для таких сполук, а відстань $\text{Cu}-\pi$ 1,948(8) та 1,933(7) Å. Зв'язок $\text{C}=\text{C}$ злегка видовжений (табл. 3.24).

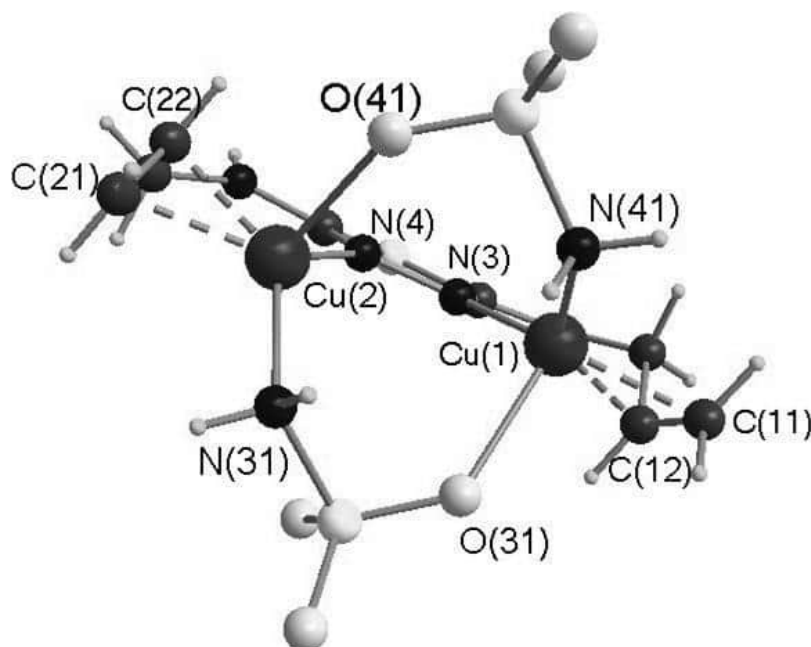


Рис. 3.24. Координаційні вузли у структурі $[\text{Cu}_2(\text{L3})(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

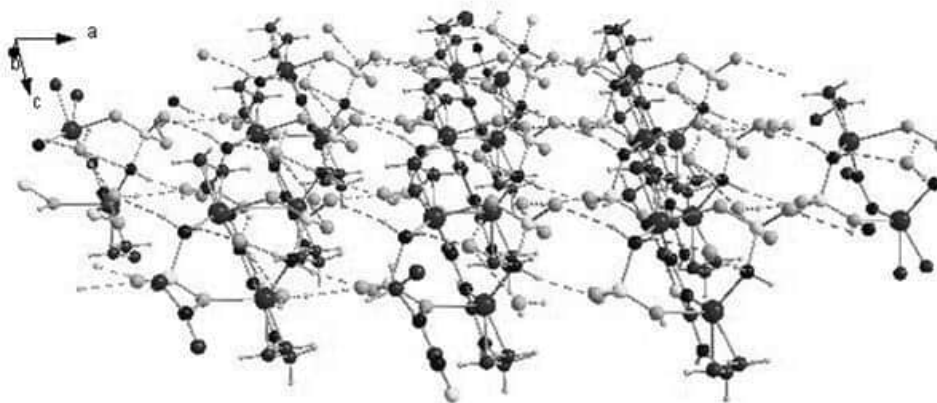
Таблиця 3.24

Основні довжини зв'язків та валентні кути у структурі

 $[Cu_2(L3)(SO_3NH_2)_2] \cdot 2H_2O$ (14)

Зв'язок	$d, \text{Å}$	Кут	$\omega, \text{градусів}$
Cu(1)–C(11)	2,069(8)	N(3)–Cu(1)– $m1$	112,3(3)
Cu(1)–C(12)	2,056(8)	N(41)–Cu(1)– $m1$	121,8(3)
Cu(1)– $m1$	1,948(8)	O(31)–Cu(1)– $m1$	97,8(3)
Cu(1)–N(3)	1,965(7)	C(11)–Cu(1)–C(12)	38,3(3)
Cu(1)–N(41)	2,041(7)	C(11)=C(12)–C(13)	121,7(8)
Cu(1)–O(31)	2,300(6)		
C(11)=C(12)	1,35(1)		
Cu(2)–C(21)	2,043(8)	N(4)–Cu(2)– $m2$	113,9(3)
Cu(2)–C(22)	2,054(9)	N(31)–Cu(2)– $m2$	119,7(3)
Cu(2)– $m2$	1,933(7)	O(41)–Cu(2)– $m2$	98,3(3)
Cu(2)–N(4)	1,944(7)	C(21)–Cu(2)–C(22)	38,7(3)
Cu(2)–N(31)	2,023(7)	C(21)=C(22)–C(23)	122,6(9)
Cu(2)–O(41)	2,386(6)		
C(21)=C(22)	1,36(1)		

Молекули води не беруть участі у координації атома металу, зате сприяють утворенню розгалуженої системи водневих зв'язків (табл. 3.25), що впливає на формування 2-D шаруватої структури вздовж осі (010) (рис. 3.25).

Рис. 3.25. Водневі зв'язки у структурі $[Cu_2(L3)(SO_3NH_2)_2] \cdot 2H_2O$.

Таблиця 3.25

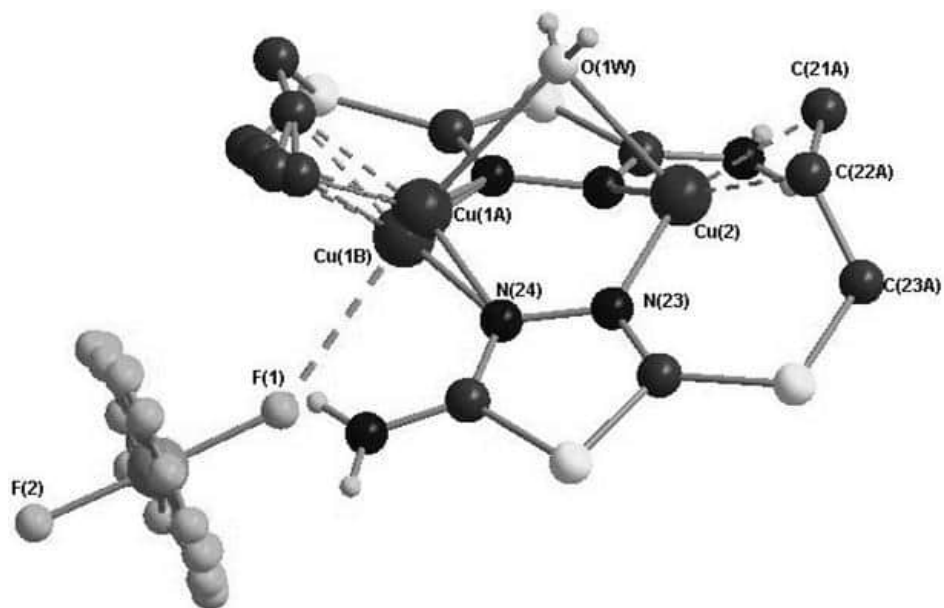
Геометрія водневих зв'язків в структурі 14

Атоми	Симетрія	Відстані			Кути
		D···H	H···A	D···A	D–H···A
N31—H31A···O52	$x, y+1, z$	0,91	1,92	2,828(9)	177
N41—H41A···O52	$x, y+1, z$	0,91	2,40	3,27(1)	159
N31—H31B···O42	$x+1, y, z$	0,91	2,23	3,05(1)	149
N41—H41B···O33	$x-1, y, z$	0,91	2,25	3,05(1)	146
O51—H51A···O43	$x+1, y-1, z$	0,87	2,06	2,920(9)	170
O51—H51B···O32		0,87	2,12	2,97(1)	165

3.4. Комплекси купруму(I) з 2-алілтгіо-5-аміно-1,3,4-тіадіазолом (*L4*)3.4.1. Кристалічна структура π -комплексу*[Cu₂(L4)₂(H₂O)(SiF₆)]·CH₃CN·H₂O (15)*

Пр. гр. $P2_1/n$, $Z = 4$, $a = 11,899$ (4), $b = 11,442$ (4), $c = 17,678$ (5) Å,
 $\beta = 102,04$ (3)°, $V = 2353,9$ (13) Å³ [63, 86].

У структурі **15** асиметричний фрагмент містить два йони купруму(I), дві молекули ліганду *L4*, одну молекулу води та один гексафлуоросилікат-аніон. Площини тіадіазольних кілець формують двогранний кут у 28,3(1)°. Цей комплекс є рідкісним прикладом прямої взаємодії π -координованого купруму(I) $\text{Cu}^{\text{I}}\text{--F}(\text{SiF}_6^{2-})$. Раніше така взаємодія була знайдена лише в одному π -комплексі Cu_2SiF_6 з 1-алілбензотриазолом [38]. Конформаційна гнучкість ліганду дозволяє атому $\text{Cu}(\text{I})$ вибирати між атомами кисню та флуору в якості вершини координаційної піраміди, що призводить до розщеплення однієї з позицій купруму на дві: $\text{Cu}(2\text{A})$ та $\text{Cu}(2\text{B})$ (0,88:0,12). Відстань $\text{Cu}(2\text{B})\text{--F}(1)$ 2,833(16) Å (табл. 3.26) в **15** є більша, ніж $\text{Cu}^{\text{I}}\text{--F}$ 2,44 Å в $[\text{Cu}_2(\text{Abtr})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{SiF}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [73], але менша, ніж сума радіусів вандервальса (2,87 Å). Ця взаємодія також відбивається на зниженні величини $U_{\text{eq}}(\text{F}1)$ до 0,0531(5)Å² (порівняно із $U_{\text{eq}}(\text{F}2)$ 0,0641(6)Å²), в той час як інші атоми флуору аніону SiF_6^{2-} розупорядковані у вигляді «каруселі» (Рис. 3.26).

Рис. 3.26. Фрагмент структури **15**.

Таблиця 3.26

Основні довжини зв'язків та валентні кути у структурі

[Cu₂(L4)₂(H₂O)(SiF₆)]·CH₃CN·H₂O (14)

Зв'язок	d, Å	Кут	ω, градусів
Cu(1A)–C(12)	2,043(8)	N(13)–Cu(1A)– <i>m1</i>	114,6(3)
Cu(1A)–C(11)	2,082(7)	N(24)–Cu(1A)– <i>m1</i>	119,6(3)
Cu(1A)– <i>m1</i>	1,933(7)	O(1w)–Cu(1A)– <i>m1</i>	101,8(3)
Cu(1A)–N(13)	1,975(4)	C(11)–Cu(1A)–C(12)	36,6(6)
Cu(1A)–N(24)	2,003(4)	C(11)=C(12)–C(13)	126(3)
Cu(1A)–O(1w)	2,386(6)		
C(11)=C(12)	1,29(2)	N(23)–Cu(2)– <i>m2</i>	112,4(3)
Cu(2)–C(22)	2,035(5)	N(14)–Cu(2)– <i>m2</i>	120,9(3)
Cu(2)–C(21)	2,06(2)	O(1w)–Cu(2)– <i>m2</i>	98,3(3)
Cu(2)– <i>m2</i>	1,948(8)	C(21)–Cu(2)–C(22)	39,8(9)
Cu(2)–N(23)	2,010(2)	C(21)=C(22)–C(23)	128(1)
Cu(2)–N(14)	1,991(2)		
Cu(2)–O(1w)	2,364(3)		
C(21)=C(22)	1,364(6)		

Атоми гідрогену аміногрупи ліганду утворюють ряд зв'язків N—H···F з атомами F(1) та F(2) сусідніх аніонів SiF₆²⁻, об'єднуючи блоки {Cu₂(L4)₂(H₂O)(SiF₆)} у водневозв'язані шари (рис. 3.27), які, в свою чергу, контактами O—H···O та O—H···F переплітаються у супрамолекулярну структуру (табл. 3.27).

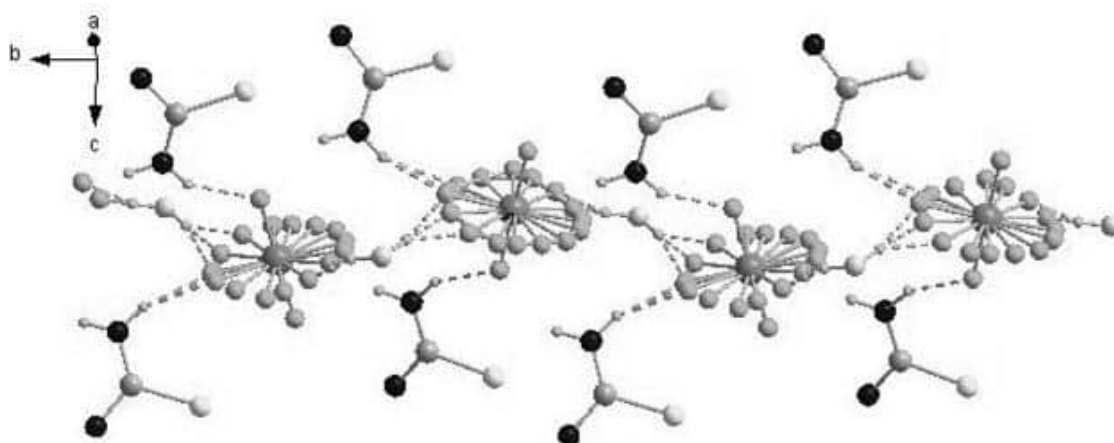


Рис. 3.27. Водневі зв'язки у **15**.

Таблиця 3.27

Геометрія водневих зв'язків в структурі **15**

Атоми	Симетрія	Відстані			Кути
		D···H	H···A	D···A	
D—H···A		D···H	H···A	D···A	D—H···A
N(12)—H(12A)···F(1)		0,86	2,14(4)	2,973(4)	163(3)
N(12)—H(12B)···F(2)	$-x-3/2, y-1/2, -z+1/2$	0,86	2,04(4)	2,827(3)	152(3)
N(22)—H(22A)···F(2)	$x+1/2, -y-3/2, z-1/2$	0,93	2,05(4)	2,903(4)	153(3)
O(1)—H(1A)···N(1)		0,91	1,89(5)	2,789(5)	175(3)
O(2)—H(2B)···F(3D)	$x+1, y, z$	0,87	1,59(4)	2,465(4)	177(2)

3.4.2. Кристалічна структура π -комплексу [Cu₂(L4)₂(H₂O)(NO₃)₂] (**16**)

Пр. гр. $P2_1/c$, $Z = 4$, $a = 7,379(3)$, $b = 18,780(5)$, $c = 14,702(4)$ Å, $\beta = 94,82(3)^\circ$, $V = 2030,2(11)$ Å³ [63,87].

У структурі **16** молекула органічного ліганду координована до атома купруму(I) двома нітрогенами тіадіазольного циклу та алільним зв'язком C=C,

виступаючи тридентатним хелатно-містковим лігандом (рис. 3.28), і утворюючи викривлений нецентросиметричний димер $\{\text{Cu}_2(\text{L4})_2\}^{2+}$. Площини тіадіазольних кілець характеризуються двогранним кутом, рівним $31,2(1)^\circ$.

Конформаційна гнучкість димеру дозволяє обом атомам купруму(I) розщеплюватись на дві позиції (Cu(1A) – Cu(1B) (0,765:0,235) та Cu(2A) – Cu(2B) (0,794:0,206), з різним координаційним оточенням. Екваторіальні позиції для усіх положень атомів купруму(I) зайняті олефіновим зв'язком та атомами нітрогену ліганду. Для пари Cu(1A) та Cu(2A) апікальні положення зайняті слабо координованими атомами оксигену аніонів NO_3^- (табл. 3.28). Для двох інших положень купруму(I), а саме Cu(1B) та Cu(2B) в апікальній позиції знаходиться місткова молекула води. Відповідні відстані становлять 2,835 і 2,767 Å та є відчутно більшими, ніж формальний ліміт (2,63 Å) [88] для Cu—O_{ар} взаємодії (у випадку π -комплексів купруму(I) з алільними похідними гетероциклів), але дещо менші, ніж сума номінальних вандервальсових радіусів – 2,92 Å [80].

Таблиця 3.28

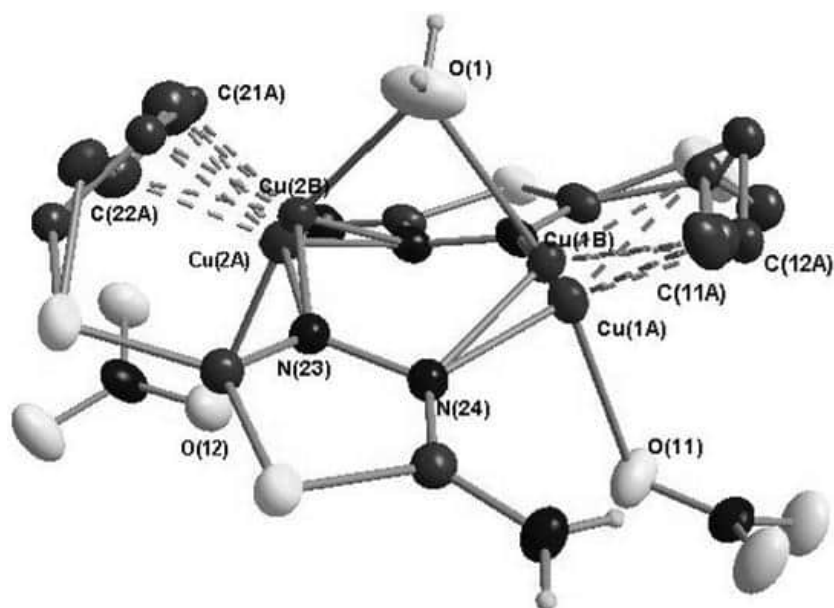
Основні довжини зв'язків та валентні кути у структурі

[Cu₂(L4)₂(H₂O)(NO₃)₂] (16)

Зв'язок	<i>d</i> , Å	Кут	ω , градусів
Cu1A—N13	2,045 (3)	N24—Cu1A—N13	110,1 (1)
Cu1A—N24	1,962 (2)	C11A—Cu1A—C12A	39,2 (2)
Cu1A—C12A	2,054 (4)	N14—Cu2A—N23	111,1 (1)
Cu1A—C11A	2,039 (6)	C21A—Cu2A—C22A	38,9 (3)
Cu1B—O1	2,363 (7)		
Cu2A—N14	1,974 (3)		
Cu2A—N23	1,998 (3)		
Cu1A— <i>mI</i>	1,928 (2)		
Cu2A—C22A	2,062 (4)		
Cu2A—C21A	2,052 (8)		

Продовження таблиці 3.28

Cu2B—O1	2,341 (7)	C11A—C12A-C13A	125,4 (5)
Cu1A—O11	2,442(3)	C21A—C22A-C23A	125,9 (5)
Cu2A—O21	2,539(3)	O11—Cu1A— <i>m</i>	98,77(8)
C11A—C12A	1,374 (9)	O21—Cu2A— <i>m</i>	101,25(8)
C21A—C22A	1,369 (1)		
Cu2A— <i>m</i> 2	1,940 (2)		

Рис. 3.28. Координаційний димер у **16**.

Атоми гідрогену аміногрупи ліганду та координованої молекули води беруть участь в утворенні ряду водневих зв'язків $X-H\cdots Y$ ($X, Y = N, O$) з аніонами NO_3^- , формуючи 3D-воднево зв'язану сітку (табл. 3.29).

Таблиця 3.29

Геометрія водневих зв'язків в структурі **16**

Атоми	Симетрія	Відстані			Кути
		D \cdots H	H \cdots A	D \cdots A	D—H \cdots A
O1—H1A \cdots O13	$x-1, y, z$	0,93 (5)	2,01 (5)	2,846 (4)	149 (4)
O1—H1B \cdots O22	$x, -y+3/2, z+1/2$	0,99 (5)	2,29 (5)	3,142 (4)	143 (4)

Продовження таблиці 3.29

O1—H1B···O23	$x, -y+3/2, z+1/2$	0,99 (5)	2,25 (5)	2,946 (3)	126 (3)
N12—H12A···O13	$-x+2, y+1/2, -z+1/2$	0,93 (4)	2,16 (4)	3,053 (4)	161 (3)
N12—H12B···O22		0,84 (4)	2,09 (4)	2,918 (4)	166 (3)
N22—H22A···O12		0,85 (4)	2,07 (4)	2,895 (4)	163 (3)
N22—H22B···O23	$-x+1, -y+1, -z$	0,82 (3)	2,07 (3)	2,856 (3)	162 (3)

3.4.3. Кристалічна структура π -комплексу $[\text{Cu}_2(\text{L4})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{BF}_4)](\text{BF}_4)$ (**17**)

Пр. гр. $P-1$, $Z = 2$, $a = 8,2440(15)$; $b = 10,6277(18)$; $c = 14,097(3)$ Å;

$\alpha = 74,189(15)$; $\beta = 88,623(15)$; $\gamma = 68,283(16)$; $V = 1100,0(4)$ Å³ [89].

У структурі **17** можна побачити утворення типових катіонних димерів $\{\text{Cu}_2(\text{L4})_2\}^{2+}$, які формуються завдяки тридентатності молекули ліганду *L4*. Вищевказані димери – нецентросиметричні, містять два кристалографічно відмінні йони купруму(I), котрі формують різне координаційне оточення – для обох атомів Cu(I) поліедрами виступають тригональні піраміди, які відрізняються апікальними замісниками: для Cu(1) ним виступає атом флуору одного з тетрафлюороборат-аніонів, для Cu(2) – оксиген молекули води (рис. 3.29, табл. 3.30).

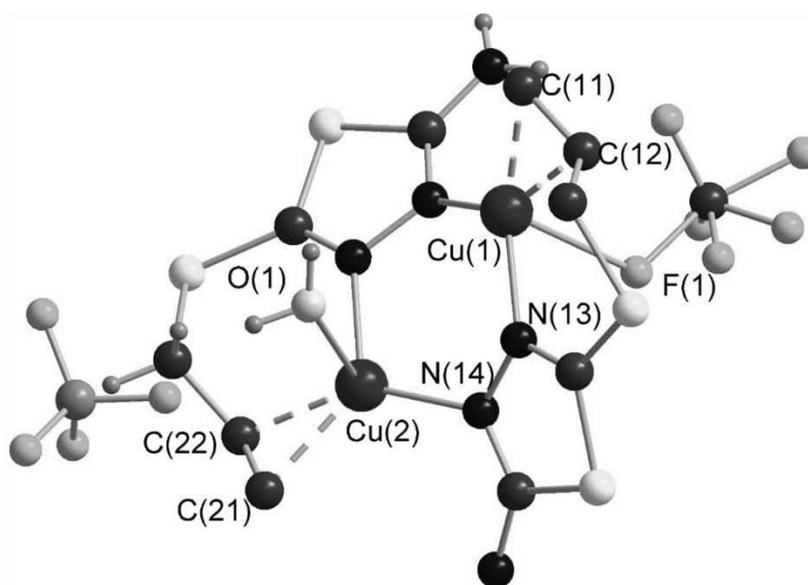


Рис. 3.29. Фрагмент структури **17**.

Таблиця 3.30

Основні довжини зв'язків та валентні кути у структурі



Зв'язок	d, Å	Кут	ω, градусів
Cu(1)–C(11)	2,043(8)	N(13)–Cu(1)–m1	114,9(3)
Cu(1)–C(12)	2,082(7)	N(24)–Cu(1)–m1	130,6(3)
Cu(1)–m1 ^[a]	1,935(2)	F(1)–Cu(1)–m1	109,0(3)
Cu(1)–N(13)	2,00(1)	C(11)–Cu(1)–C(12)	39,6(5)
Cu(1)–N(24)	1,97(1)	C(11)=C(12)–C(13)	124,8(3)
Cu(1)–F(1)	2,495(3)		
C(11)=C(12)	1,39(2)		
Cu(2)–C(22)	2,035(5)	N(14)–Cu(2)–m2	131,1(3)
Cu(2)–C(21)	2,06(2)	N(23)–Cu(2)–m2	116,0(3)
Cu(2)–m2 ^[a]	1,972(4)	O(1)–Cu(2)–m2	97,3(3)
Cu(2)–N(14)	1,98(1)	C(21)–Cu(2)–C(22)	38,2(4)
Cu(2)–N(23)	2,012(9)	C(21)=C(22)–C(23)	123,2(2)
Cu(2)–O(1)	2,644(3)		
C(21)=C(22)	1,37(2)		

Некоординований тетрафлюороборат-аніон бере участь у формуванні водневих зв'язків, котрі сполучають окремі фрагменти $[\text{Cu}_2(\text{L4})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{BF}_4)]^+$ в «колони» вздовж напрямку [100] (рис. 3.30, табл. 3.31).

Таблиця 3.31

Геометрія водневих зв'язків в структурі 17

	Симетрія	Відстані			Кути
		D···H	H···A	D···A	D–H···A
N22–H1N22···F2		0,86	2,08	2,88(1)	155
O1–H1O1···F8		0,85	2,02	2,75(2)	143
O1–H2O1···F7	1+x, y, z	0,85	2,07	2,91(3)	170

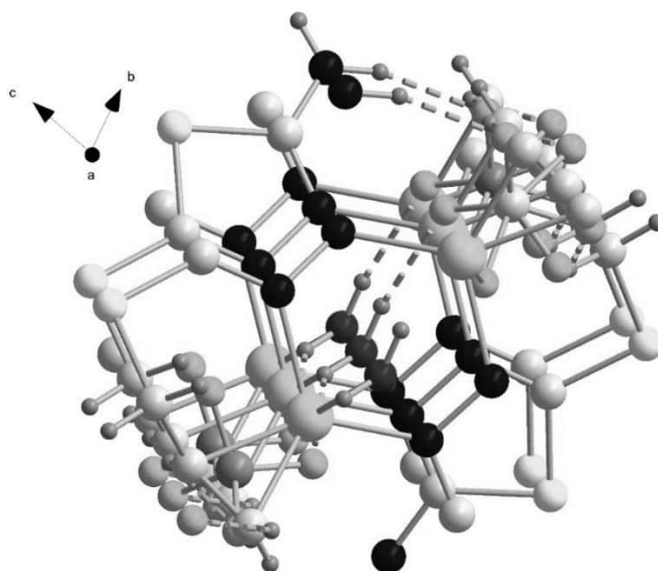


Рис. 3.30. Водневозв'язані колони в структурі **17**.

3.4.4. Кристалічна структура π -комплексу $[\text{Cu}_2(\text{L4})\text{I}_2]_2$ (**18**)

Пр. гр. $P2_1/n$; $Z = 3$; $a = 8,20469(15)$; $b = 10,9773(2)$; $c = 13,6493(2)$ Å;
 $\alpha = 74,189(15)$; $\beta = 95,5759(16)$; $\gamma = 68,283(16)^\circ$; $V = 1223,51(4)$ Å³.

Структура **18** являє собою практично ізольовані тетрамерні центросиметричні фрагменти $\{\text{Cu}_4(\text{L4})_2\text{I}_4\}$, в яких є два кристалографічно відмінні атоми купруму (I). Координаційне оточення першого складається з трьох атомів йоду, одного атома купруму та нітрогену тіадіазольного циклу і має вигляд викривленої тетрагональної піраміди. Другий атом металу є π -координованим, окрім C=C зв'язку, в координаційну сферу також входять атоми нітрогену тіадіазольного ядра та два атоми йоду (рис. 3.31, табл. 3.32).

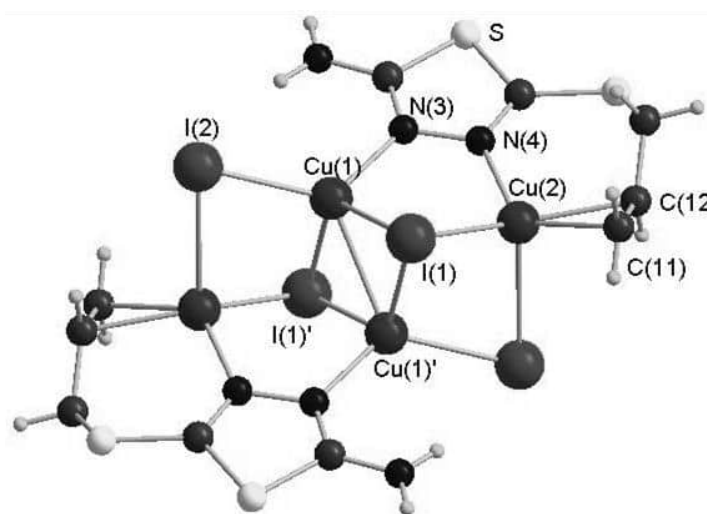


Рис. 3.31. Структурний фрагмент у **18**.

Таблиця 3.32

Основні довжини зв'язків та валентні кути у структурі

 $[Cu_2(L4)I_2]_2$ (18)

Зв'язок	$d, \text{Å}$	Кут	ω , градусів
Cu(1)–I(1)	2,7500(5)	N(3)–Cu(1)–I(1)	96,80(8)
Cu(1)–I(2)	2,5816(5)	N(3)–Cu(1)–I(1) ⁱ	101,07(8)
Cu(1)–I(1) ⁱ	2,6378(5)	I(2)–Cu(1)–I(1)	108,23(2)
Cu(1)–Cu(1) ⁱ	2,6193(8)	N(3)–Cu(1)–Cu(1) ⁱ	108,52(8)
Cu(1)–N(3)	2,026(3)		
Cu(2)–C(11)	2,130(5)	I(1)–Cu(2)– $m2$	123,8(3)
Cu(2)–C(12)	2,142(6)	N(4)–Cu(2)– $m2$	115,1(3)
Cu(2)– $m2$	2,027(4)	I(2)–Cu(2)– $m2$	99,8(3)
Cu(2)–N(4)	2,025(3)	C(11)–Cu(2)–C(12)	36,8(4)
Cu(2)–I(1)	2,5889(5)	C(11)=C(12)–C(13)	123,3(2)
Cu(2)–I(2)	2,8259(5)		
C(11)=C(12)	1,349(5)		

(i) 1-x, 1-y, 1-z

Помірна ефективність взаємодії Cu(I)—(C=C) підтверджується невеликим видовженням олефінового зв'язку до 1,349(5) Å та виходом Cu(I) з площини основи тригональної піраміди на $\Delta=0,539(2)$ Å, в той час як кут між олефіновим зв'язком та цією площиною становить $\tau = 18,9(1)^\circ$.

3.4.5. Кристалічна структура π -комплексу $[Cu(L4)(SO_3NH_2)]$ (19)

Пр. гр. $P-1$, $Z = 2$, $a = 7,6867(3)$; $b = 7,7110(3)$; $c = 10,1434(5)$ Å;
 $\alpha = 110,286(4)$; $\beta = 99,436(4)$; $\gamma = 106,337(4)^\circ$; $V = 517,82(4)$ Å³ [89].

Структура **19** формується також з центросиметричних димерних фрагментів $\{Cu(L4)(SO_3NH_2)\}$ (рис. 3.32). Координаційним поліедром купруму(I) є тригональна піраміда, екваторіальні позиції якої зайняті двома

атомами нітрогену та олефіновим зв'язком C=C, апікальне ж положення посідає атом нітрогену сульфамат-аніону (табл. 3.33).

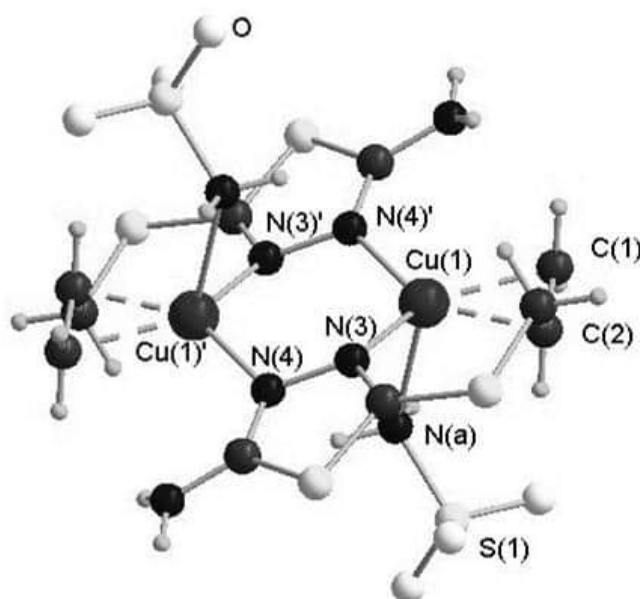


Рис. 3.32. Димерний фрагмент структури у **19**.

Таблиця 3.33

Основні довжини зв'язків та валентні кути у структурі

[Cu(L4)(SO₃NH₂)] (19)

Зв'язок	<i>d</i> , Å	Кут	ω , градусів
Cu(1)—N(3)	2,032(2)	N(4)—Cu(1)—N(3)	111,87(6)
Cu(1)—N(4)	2,005(2)	C(1)—Cu(1)—C(2)	38,69(8)
Cu(1)—C(1)	2,054(2)	N(a)—Cu— <i>m</i>	108,09(5)
Cu(1)—C(2)	2,073(2)	C(1)=C(2)—C(3)	122,1(2)
Cu(1)— <i>m</i>	1,940(1)		
Cu(1)—N(a)	2,347(2)		
C(1)=C(2)	1,367(3)		

Взаємодія Cu(I)—(C=C) є досить ефективною: помітне видовження олефінового зв'язку до 1,367(3) Å та вихід Cu(I) з площини основи тригональної піраміди на $\Delta=0,212(3)$ Å, в той час як кут між олефіновим зв'язком та цією площиною становить всього $\tau = 9,54(2)^\circ$.

Низка водневих зв'язків спричиняють об'єднання димерних блоків $[\text{Cu}(L4)(\text{SO}_3\text{NH}_2)]_2$ у 2-D водневозв'язані шари в площині, перпендикулярній напрямку $[001]$ (рис. 3.33, табл. 3.34).

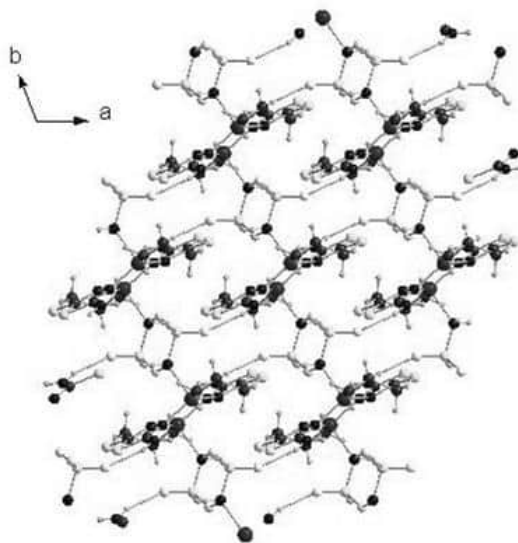


Рис. 3.33. Водневозв'язаний шар в структурі $[\text{Cu}(L4)(\text{SO}_3\text{NH}_2)]$.

Таблиця 3.34

Геометрія водневих зв'язків в структурі 19

Атоми	Симетрія	Відстані			Кути
		D...H	H...A	D...A	D-H...A
Na-H1Na...O1	1-x,2-y,1-z	0,89	2,16	3,04(1)	174
Na-H2Na...O1	2-x,2-y,1-z	0,89	2,09	2,87(1)	154

3.5. Комплекси купруму(I) з 2,5-біс(алілтіо)-1,3,4-тіадіазолу (L5)

3.5.1. Кристалічна структура π -комплексу $[\text{Cu}_2(L5)\text{Cl}(\text{CF}_3\text{COO})]_2(\text{H}_2\text{O})$ (20)

Пр. гр. $Fdd2$; $Z = 8$; $a = 18,5284(4)$; $b = 43,3333(9)$; $c = 8,2346(2)$; $V = 6611,5(3)$ [90].

У структурі **20** наявні два кристалографічно відмінні атоми купруму(I), хоча їхнє координаційне оточення де-факто одинакове, і складається з подвійного зв'язку алільної групи, одного атома нітрогену тіадіазольного циклу, місткового атома хлору та атома кисню трифлуорметансульфонат-аніону (табл. 3.35), який займає обидва апікальні положення тригональних пірамід і тому виконує місткову функцію. Разом з тим, будівельним блоком

структури є сенс вважати здвоєний димерний фрагмент $[\text{Cu}_2(\text{L5})\text{Cl}(\text{CF}_3\text{COO})]_2(\text{H}_2\text{O})$, в якому кристалізаційна молекула води, завдяки парі вельми сильних водневих зв'язків, зв'язує два металоорганічні димери до купи (рис. 3.34).

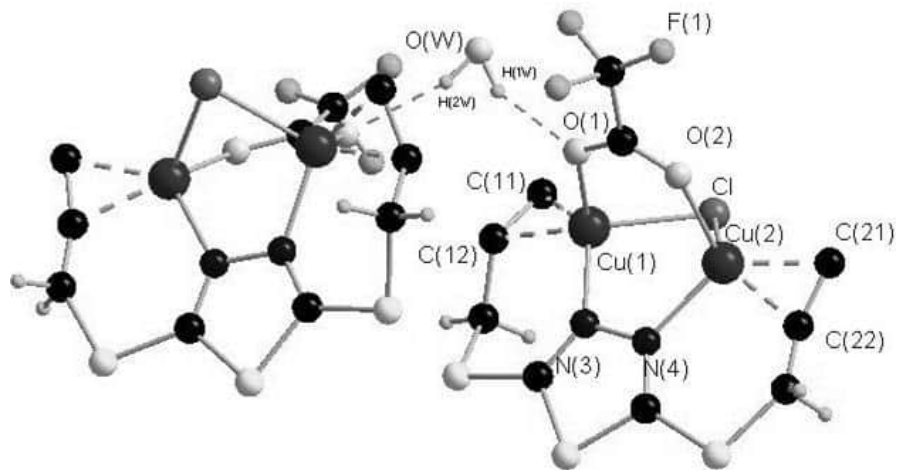


Рис. 3.34. Здвоєний координаційний димер у структурі **20**.

Таблиця 3.35

Основні довжини зв'язків та валентні кути у структурі

$[\text{Cu}_2(\text{L5})\text{Cl}(\text{CF}_3\text{COO})]_2(\text{H}_2\text{O})$ (20**)**

Зв'язок	d , Å	Кут	ω , градусів
Cu(1)—N(3)	2,011(6)	N(3)—Cu(1)— $m1$	114,6(4)
Cu(1)—C(11)	2,052(3)	O(1)—Cu(1)— $m1$	115,1(4)
Cu(1)—C(12)	2,089(3)	Cl—Cu(1)— $m1$	123,1(4)
Cu(1)— $m1$	1,956(3)	C(11)—Cu(1)—C(12)	38,3(9)
Cu(1)—O(1)	2,165(4)		
Cu(1)—Cl	2,318(1)		
C(11)=C(12)	1,36(1)		
Cu(2)—N(4)	2,023(5)	N(4)—Cu(2)— $m2$	115,2(4)
Cu(2)—C(11)	2,062(3)	O(2)—Cu(2)— $m2$	113,8(4)
Cu(2)—C(12)	1,974(3)	Cl—Cu(2)— $m2$	121,9(4)
Cu(2)— $m2$	1,911(4)	C(21)—Cu(2)—C(22)	37,5(9)
Cu(2)—O(2)	2,058(4)		
Cu(2)—Cl	2,360(1)		
C(21)=C(22)	1,30(2)		

Атоми гідрогену аміногрупи ліганду та координованої молекули води беруть участь в утворенні системи водневих зв'язків $X-H\cdots Y$ ($X, Y = N, O$) з NO_3^- аніонами (табл. 3.36), формуючи 3D-водневозв'язану сітку (рис. 3.35).

Таблиця 3.36

Геометрія водневих зв'язків в структурі 20

Атоми	Симетрія	Відстані			Кути
		D \cdots H	H \cdots A	D \cdots A	D-H \cdots A
O(w)—H(1w) \cdots O(1)	1-x, 1-y, z	0,86	2,17	2,93	148(4)
O(w)—H(1w) \cdots O(1)	1-x, 1-y, z	0,86 (5)	2,17 (5)	2,93	148(4)
C(13)—H(1C13) \cdots F(2)	x+1/2, y, z-1/2	0,97 (5)	2,64 (5)	3,36 (3)	131 (3)

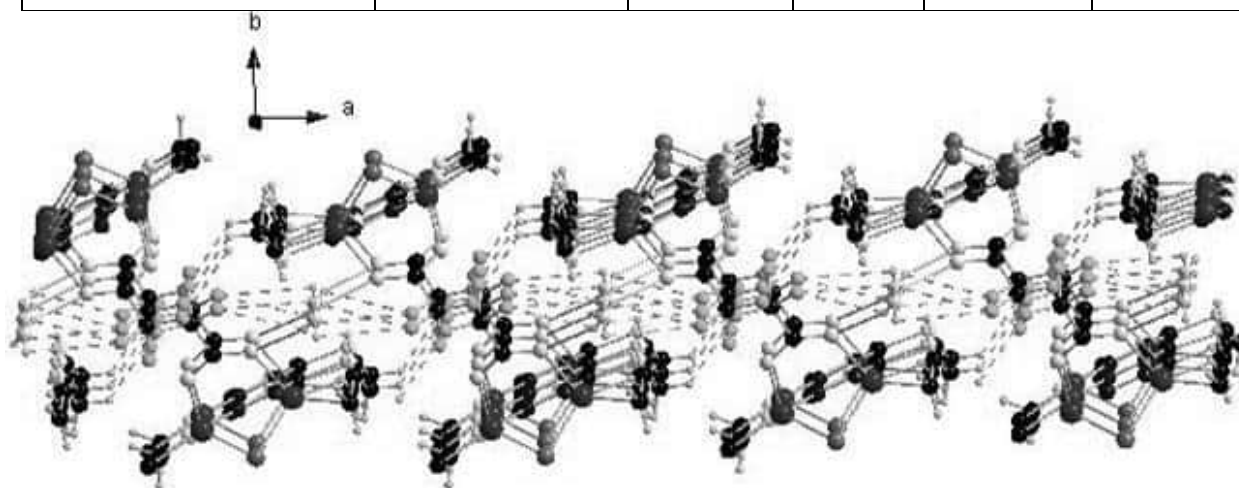


Рис. 3.35. 3D-система Н-зв'язків у 20.

3.5.2. Кристалічна структура π -комплексу $[Cu_3(L5)Cl_3]$ (21)

Пр. гр $P2_12_12_1$; $Z = 1$; $a = 8,328(3)$; $b = 10,495(4)$; $c = 16,733(5)$ Å; $V = 1462,5(9)$ Å³ [90].

Асиметрична частина структури сполуки **21** включає в себе по три незалежні атоми купруму(I) і хлору, але лише одну молекулу тіадіазольного ліганду. Координаційна поведінка останнього типова, він виступає тридентатним π, σ -містково-хелатним лігандом завдяки двом атомам нітрогену гетероциклу та олефіновому $C=C$ зв'язку (рис. 3.36, табл. 3.37).

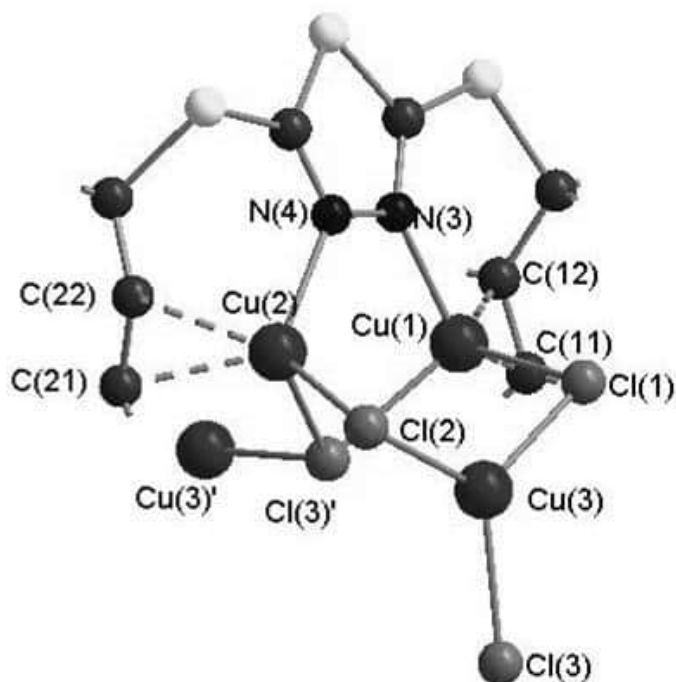


Рис. 3.36. Фрагмент структури **21**; Код симетрії: $x-0,5, 1,5-y, 1-z$.

Координаційні поліедри для атомів Cu(1) і Cu(2) – викривлені тетраедри. Відсутність π -координації до атома Cu(3) призводить до його тригонального оточення (всі три позиції посідають атоми хлору), а також, внаслідок утворення контактів Cu(3)–Cl(1)ⁱ (2,287(3) Å), до формування нескінченних метал-неорганічних полімерних колон вздовж осі *a* (рис. 3.37), додатковим фактором стабілізації яких є водневі контакти (табл. 3.38).

Таблиця 3.37

Основні довжини зв'язків та валентні кути у структурі

$[Cu_3(L5Cl_3)]$ (**21**)

Зв'язок	<i>d</i> , Å	Кут	ω , градусів
Cu1—N3	2,027(8)	N3—Cu1— <i>m1</i>	111,8(4)
Cu1—Cl1	2,429(3)	Cl1—Cu1— <i>m1</i>	118,9(4)
Cu1—Cl2	2,348(3)	Cl2—Cu1— <i>m1</i>	108,2(4)
Cu1— <i>m1</i>	2,040(9)	Cl1—Cu1—Cl2	101,9(1)
Cu2—N4	2,033(7)	N4—Cu2— <i>m2</i>	111,0(6)
Cu2—Cl1	2,370(3)	Cl1—Cu2— <i>m2</i>	123,5(6)

Продовження таблиці 3.37

Cu2—Cl3	2,383(3)	Cl3—Cu2— <i>m</i> 2	115,6(6)
Cu2— <i>m</i> 2	1,976(9)	Cl2—Cu2—Cl3	101,32(9)
Cu3—Cl1	2,287(3)	Cu1—Cl1—Cu2	90,49(8)
Cu3—Cl2	2,255(3)	Cl1—Cu3—Cl2	114,9(1)
Cu3—Cl3	2,234(3)	Cl1—Cu3—Cl3	125,4(1)
Cu3—Cl1 ^{<i>i</i>}	2,287(3)	Cl1—Cu3—Cl1 ^{<i>i</i>}	101,9(1)
C(11)=C(12)	1,36(2)		
C(21)=C(22)	1,36(2)		

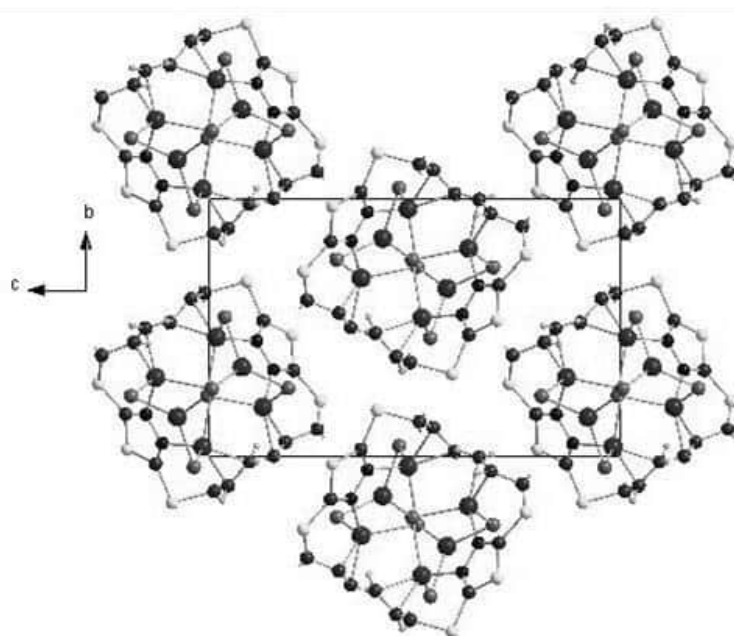
(i) $-0,5+x, 1,5-y, 1-z$.

Рис. 3.37. Водневозв'язані колони у структурі 21.

Таблиця 3.38

Геометрія водневих зв'язків в структурі 21

Атоми	Симетрія	Відстані			Кути
		D···H	H···A	D···A	D—H···A
C13—H13B···Cl2	0,5+x, 0,5-y, 1-z	0,99	2,84	3,46(1)	122
C18B—H18B···Cl2	1-x, 0,5+y, 1,5-z	0,99	2,63	3,48(5)	144
C12—H12···S12	-0,5+x, 0,5-y, 1-z	0,95	2,90	3,72(1)	145

3.5.1. Кристалічна структура π -комплексу $[\text{Cu}_2(\text{L5})\text{Cl}_2]$ (22)

Пр. гр. $Pca2_1$; $Z = 4$; $a = 11,0330(2)$; $b = 8,3449(2)$; $c = 14,3825(3)$;
 $V = 1324,19(5)$ [90].

У структурі **22** наявні два кристалографічно відмінні атоми купруму(I). Cu(1) формує тетраедричне оточення з олефінового зв'язку, атома нітрогену 1,3,4-гіадіазольного циклу і двох атомів галогену (рис. 3.38). При цьому, один з атомів хлору (Cl(1)) виступає в ролі містка, об'єднуючи два атоми купруму(I) в п'ятичленний цикл $\{\text{N}_2\text{Cu}_2\text{Cl}\}$, тоді як атом Cl(2) – виключно термінальний. Оточення ж іншого атома металу - Cu(2) – тригональне, і складається лише із зв'язку C=C, атома N гетероциклу та вищезгаданого місткового Cl(1); найближча відстань Cl(2) до Cu(2) становить $3,922(2)$ Å, що значно більше за суму вандервальсових радіусів (табл. 3.39). Також наявні слабкі водневі контакти (табл. 3.40).

Таблиця 3.39

Основні довжини зв'язків та валентні кути у структурі

$[\text{Cu}_2(\text{L5})\text{Cl}_2]$ (22)

Зв'язок	d, Å	Кут	ω , градусів
Cu1—N3	2,105(6)	N3—Cu1—m1	109,4(3)
Cu1—Cl1	2,384(2)	Cl1—Cu1—m1	122,9(3)
Cu1—Cl2	2,352(2)	Cl2—Cu1—m1	119,4(3)
Cu1—m1	1,995(6)	Cl1—Cu1—Cl2	103,1(1)
Cu2—N4	1,975(6)	N4—Cu2—m2	117,0(3)
Cu2—Cl1	2,224(2)	Cl1—Cu2—m2	137,4(3)
Cu2—m2	1,909(6)	Cu1—Cl1—Cu2	89,80(6)
C(11)=C(12)	1,373(9)		
C(21)=C(22)	1,41(1)		

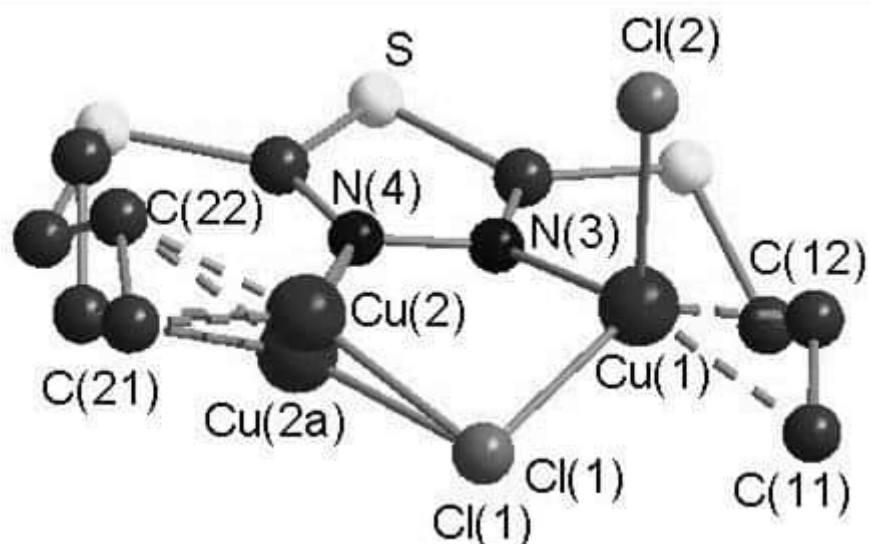


Рис. 3.38. Координаційний вузол в комплексі $[\text{Cu}_2(\text{L5})\text{Cl}_2]$.

Таблиця 3.40

Геометрія водневих зв'язків в структурі 22

Атоми	Симетрія	Відстані			Кути
		D...H	H...A	D...A	
C13–H13B...Cl2	-0,5+x, 1-y, z	0,99	2,85	3,524(7)	126
C12–H12...S13	1-x, 1-y, -0,5+z	0,95	2,96	3,827(7)	153

РОЗДІЛ 4

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

4.1. Особливості утворення і стереохімії координаційних сполук Cu(I) з N(S)-алільними похідними 1,3,4-тіадіазолу.

Кристалохімічний аналіз структури купро(I) π -комплексів з алільними похідними 1,3,4-тіадіазолу дозволив виявити загальні тенденції в утворенні такої групи координаційних сполук. Велику структуроформуючу роль при цьому відіграють використовувані ліганди. Характерною особливістю їх є прояв хелатно-місткової функції і полідентатності завдяки парі атомів нітрогену тіадіазольного циклу та олефінового зв'язку C=C алільної групи(груп). При цьому формуються стійкі катіонні димерні фрагменти $\{Cu_2L_2\}^{2+}$, зазвичай – центросиметричні. Купро(I)галогенідні комплекси доволі типово формують аніонні метал-галогенідні фрагменти: як ізольовані (Cu_4I_4 , **18**), так і полімерної природи ($[Cu_2Cl_2]$, **1**).

Геометрія внутрішнього координаційного оточення центрального атома є вельми схожою для усіх сполук - як для комплексів з йонними солями, так і купрогалогенідних сполук. Значний внесок у стабілізацію структур вносять слабкі взаємодії, про що буде сказано далі.

4.1.1. Геометрія π -координаційного оточення атома Cu(I)

У всіх досліджених сполуках стан центрального атома – купруму(I) – формально описується електронною конфігурацією $[Ar]3d^{10}4s^04p^0$. Характерним координаційним многогранником для такого стану має бути тетраедр, а сам атом Cu(I) здатний утворювати π -зв'язки [91]. Проте ідеального тетраедричного оточення не утворюється в жодному комплексі, бо ми маємо справу з різними лігандами у внутрішній координаційній сфері атома металу, що призводить до деформацій поліедра, зате збільшує різноманіття сполук з цікавими властивостями [92]. Входження ненасиченого зв'язку C=C у координаційну сферу Cu(I) сприяє π -зв'язуванню Cu(I) – (C=C), згідно теорії

Дьюара-Чатта-Дункансона [93]. Згідно цієї концепції зв'язок в олефінових металокомплексах складається з двох компонент: 1) $(M \leftarrow L)_\sigma$ донорно-акцепторної, котра реалізується в результаті перекривання зв'язуючої орбіталі групи $C=C$ з незаповненою $4s$ орбіталлю купруму(I), та 2) $(M \rightarrow L)_\pi$ дативної, котра утворюється внаслідок відтягування електронної густини з $3d$ -орбіталей металу на вакантну розпушуючу орбіталь олефінового зв'язку. Таким чином, відбувається перерозподіл електронної густини на d -орбіталях купруму(I), що призводить до посилення зв'язку $Cu-L_{eq}$ і послаблення зв'язку $Cu-L_{ap}$. Як наслідок, відбувається деформація вихідного тетраедричного оточення, характерного для купруму(I) в структурі $CuCl$ – до тригонально-пірамідального (граничний випадок – плоско-тригональне оточення ц.а. в структурах зустрічається рідко). Виходячи з цього, ми можемо оцінювати ефективність π -зв'язування з певних геометричних параметрів. Так, скорочення відстані $Cu-(C=C)$ вказує на ефективність σ -складової, видовження зв'язку $C=C$ та послаблення зв'язку $Cu-X_{ap}$ а – на ефективність π -складової. Додатковою характеристикою π -зв'язування також виступає величина виходу атома металу з площини екваторіальних лігандів - Δ , яка тим менша, чим сильніша π -взаємодія, а також кут, утворений зв'язком $C=C$ з площиною екваторіальних лігандів – τ (при ефективній взаємодії кут зазвичай менший, табл. 4.1).

Для залежності виходу центрального атома з площини екваторіальних лігандів (Δ) від довжини контакту $Cu-X_{ap}$ раніше було встановлено лінійний характер для різних класів π -комплексів купруму(I) [94, 95]. Така закономірність спостерігається і для синтезованих сполук **1-22** (рис. 4.1 та 4.2).

Оскільки для ефективної π -взаємодії найкраще підходить вільна $4s$ -орбіталь атома купруму(I), а галогенідні сполуки купруму мають певну залишкову електронну густину на $4s$ -орбіталях, π -зв'язування у комплексах з іонними солями купруму(I) сильніше. Така закономірність добре прослідковується у іонних сполуках $Cu(I)$ (особливо з 2-аліламіно-5-метил-1,3,4-тіадіазолом), в яких деформація тетраедричної координації атома металу до тригонально-пірамідальної (чи тригонально-біпірамідальної) є найбільш суттєвою. Оточення

атома купруму(I) сформоване з олефінового C=C-зв'язку, двох атомів N двох сусідніх тіадіазольних кілець в площині екваторіальних лігандів та з віддаленого атома L_{ап} в апікальному положенні.

Як приклад, для комплексу [Cu(L1)BF₄] спостерігається значне видовження олефінового зв'язку C=C до 1,371(2) Å, а також зовсім невеликий вихід з екваторіальної площини (0,062(2) Å). Для порівняння, галогенідний π-комплекс з тим же лігандом - [Cu₂(L1)Cl₂] показує значно слабші показники – 1,359(8) Å для подвійного зв'язку та вихід у 0,156 Å, тобто у другому випадку π- зв'язування слабше. Довжина зв'язків Cu–L_{екв} і Cu–L_{ап}, вихід атома металу з площини екваторіальних лігандів та видовження подвійного зв'язку C=C, вказує на ефективну взаємодію M–(C=C) для більшості сполук Cu(I) з N- і S-алільними похідними 1,3,4-тіадіазолу (табл. 4.1).

У галогенідів купруму(I), яким притаманний ковалентний полярний зв'язок Cu–X, на 4s орбіталі є деяка електронна густина < 1, що відбивається на (M←L)_σ складовій π-зв'язку. У цих сполуках оточення центрального атома – тригонально-пірамідальне (хоч і ближче до тетраедричного, порівняно із йонними комплексами). В екваторіальну площину координаційного поліедра досліджених сполук завше входять C=C зв'язки та один з атомів нітрогену ароматичного кільця. Третє ж положення альтернативне: його посідає інший атом нітрогену чи містковий атом галогену. У апікальному положенні знаходиться відносно віддалений атом галогену.

Порівняно слабшою π-взаємодією характеризується комплекс [Cu₂(L4)I₂]₂ (**18**) : довжина координованого зв'язку C=C становить всього 1,349(5) Å, атом металу віддаляється з площини екваторіальних лігандів у напрямку апікального атома іоду аж на 0,54 Å, видовження Cu–I_{ап} незначне – 2,7500(5) Å (Cu–I_{екв} – 2,5892(6) Å), відносно малоефективна π-взаємодія і у сполуці [Cu₂Cl₂(L5)] (для атома Cu(I)): довжина C=C – 1,367(3) Å, Δ = 0,692 Å, видовження Cu–Cl_{ап} – 2,353 (2) Å (табл. 4.1).

Загалом, у іодидних комплексах π-взаємодія слабша, ніж у хлоридних, що пов'язано з меншою полярністю зв'язку Cu–I у порівнянні з Cu–Cl, а отже

більшою величиною залишкової електронної густини на $4s$ орбіталі (хоча одного одержаного іодидного комплексу замало для адекватного порівняння). Для тих координаційних вузлів, де атом галогену X є термінальним, видовження зв'язку $Cu-X_{ap}$ більше, ніж для тих, де X – містковий і з'єднаний з іншим атомом купруму(I).

Легко бачити із наведених залежностей, що об'єднання галогенідних комплексів із різними атомами галогену (Cl та I) та з різними лігандами (2-аліламіно-5-метил-1,3,4-тіадіазолом ($L1$), 2-алілтіо-5-аміно-1,3,4-тіадіазолом ($L4$) та 2,5-біс(алілтіо)-1,3,4-тіадіазолом ($L5$)) є доволі логічним.

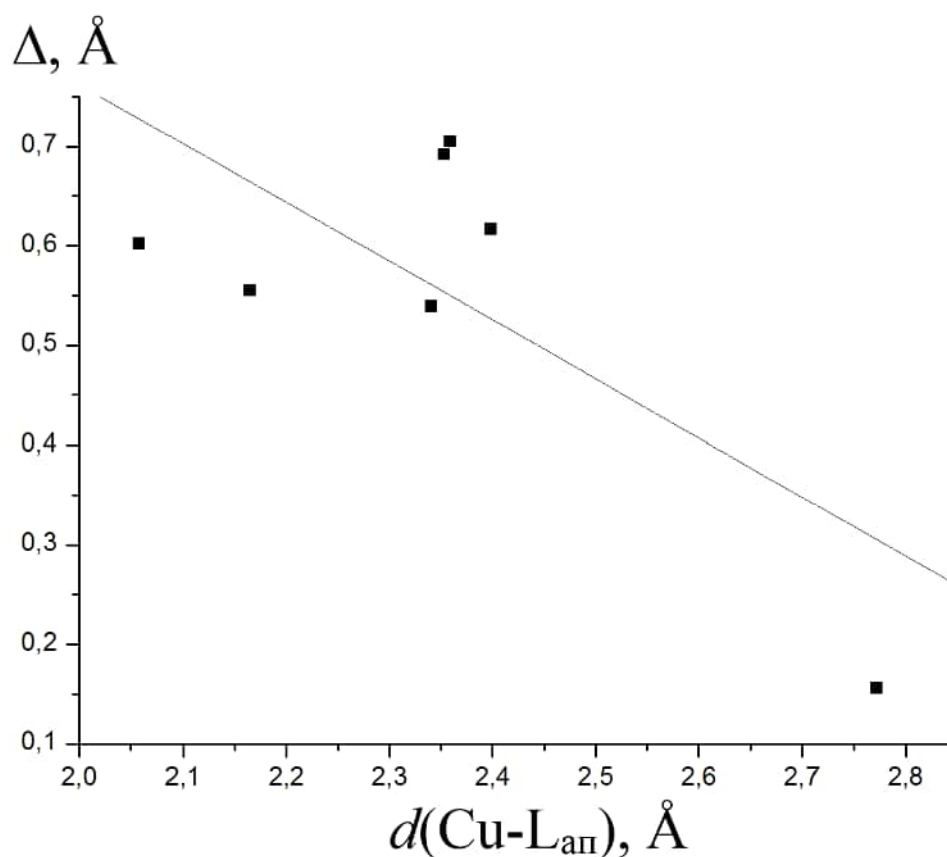


Рис. 4.1. Взаємозв'язок виходу атома металу з площини екваторіальних лігандів (Δ) і видовження зв'язку $d(Cu-L_{ap})$ для одержаних галогенідних π -комплексів.

$$\text{Рівняння залежності: } \Delta = 1,940 - 0,591d ; R = -0,712, SD = 0,143.$$

Якщо детальніше характеризувати залежність на рис. 4.1, то варто сказати, що значення тангенціального коефіцієнту прямої далеко не

екстримальне [95], що свідчить, що атоми галогенів суттєво модифікують координаційне оточення атомів купруму(I) під себе, незважаючи на номінально ідентичні дентатність і хелатно-місткові функції в галогенідних та йонних π -комплексах.

Варто відмітити що йодидний комплекс (**18**) (після зведення до одного радіуса атома галогену) не відхиляється від загальної тенденції, незважаючи на більшу полярність зв'язку Cu-I. З типових для даного класу галогенідних π -комплексів показників $\Delta \approx 0,5-0,7 \text{ \AA}$ випадає лише один комплекс $[\text{Cu}_2(LI)\text{Cl}_2]$, з $\Delta = 0,156(3) \text{ \AA}$ та видовженням віддалі до апікального положення до $2,772(3) \text{ \AA}$, що можна пояснити утворенням комплексних аніонів $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4]^{2-}$.

Основні характеристики π -координаційного вузла у комплексах з алільними похідними 1,3,4-гіадіазолу

	Сполука	Тип коорд,	Cu- <i>m</i> , Å	Cu- <i>L</i> _{ар} , Å	<i>d</i> (C=C), Å	δ (C=C), Å	Δ , Å	ω (CCuC)	τ , °
1	[Cu ₂ (LI)Cl ₂]	π, σ	1,952(4)	2,772(3)	1,359(8)	0,042(4)	0,156(3)	38,4(2)	11,1
2	[Cu(LI)BF ₄]	π, σ	1,9454(9)	2,667(2)	1,371(2)	0,035(9)	0,062(2)	38,80 (5)	12,5
3	[Cu ₂ (LI) ₂ (ClO ₄) ₂]	π, σ	1,952(4)	2,662(4)	1,355(2)	0,027(4)	0,081(4)	38,19(15)	12,0
4	[Cu(LI)NO ₃]	π, σ	1,940 (1)	2,473(3)	1,360(3)	0,035(1)	0,132(3)	38,62 (8)	11,3
5	[Cu ₄ (LI) ₄ (H ₂ O) ₄][SiF ₆ ·5H ₂ O]	π, σ	1,948(8)	2,483(5)	1,36(1)	0,029(8)	0,271(5)	38,4(3)	8,3
			1,944(7)	2,218(5)	1,34(1)	0,030(7)	0,328(5)	37,9(3)	7
			1,928(7)	2,273(5)	1,35(1)	0,005(7)	0,287(5)	38,6(3)	15,5
6	[Cu(LI)(CF ₃ SO ₃) ₂] ₂	π, σ	1,936(7)	2,457(6)	1,35(1)	0,045(7)	0,214(6)	38,3(3)	8,6
7	[Cu ₂ (LI) ₂ (SO ₃ NH ₂) ₂]	π, σ	1,959(6)	2,442(5)	1,360(8)	0,027(6)	0,144(5)	38,3(2)	13
8	[Cu ₂ (LI) ₂ (H ₂ O)(SO ₄)·H ₂ O]	π, σ	1,965 (2)	2,267(4)	1,355(7)	0,019(2)	0,308(4)	38,03(18)	17,9
9	[Cu ₂ (LI) ₂][SiF ₆ ·{C ₆ H ₆ }]	π, σ	1,950(3)	2,249(1)	1,360(3)	0,027(3)	0,312(1)	38,43(8)	15,5
			1,952(2)	2,256(2)	1,370(2)	0,028(2)	0,280(2)	38,68(7)	16,6
		π, σ	1,957(2)	2,720(3)	1,363(4)	0,043(2)	0,035(3)	38,4(1)	11

10	$[Cu_2(L1)_2(H_2O)_2]SiF_6 \cdot CH_3C(O)NH_2 \cdot 2H_2O$	π, σ	1,951(2)	2,234(2)	1,360(3)	0,020(2)	0,253(2)	38,43(12)	12,3
11	$[Cu_2(L1)_2(CH_3C_6H_4SO_3)_2]$	π, σ	1,971(5)	2,343(4)	1,390(9)	0,043(5)	0,166(4)	38,8(2)	16,8
12	$[Cu_2(L1)_2(C_6H_5SO_3)_2]_2$	π, σ	1,942(3) 1,933(3) 2,047(3) 2,088(3)	2,413(3) 2,401(2) 2,301(3) 2,337(3)	1,541(5) 1,436(4) 1,418(3) 1,334(4)	0,030(3) 0,024(4) 0,029(3) 0,046(4)	0,153(3) 0,217(2) 0,167(3) 0,168(3)	43,3(4) 40,77(6) 38,21(5) 35,43(5)	15,9 17,5 12,1 15,2
14	$[Cu_2(L3)(SO_3NH_2)_2] \cdot 2H_2O$	π, σ	1,948(8) 1,933(7)	2,300(6) 2,386(6)	1,354(12) 1,358(12)	0,013(8) 0,011(7)	0,309(6) 0,326(6)	38,3(3) 38,7(3)	9,3 9,9
15	$[Cu_2(L4)_2(H_2O)(SiF_6)] \cdot CH_3CN \cdot H_2O$	π, σ	1,933(7) 1,948(8)	2,386(6) 2,364(3)	1,29(2) 1,364(6)	0,039(7) 0,029(8)	0,081(6) 0,127(3)	36,6(6) 39,8(9)	5 4,3
16	$[Cu_2(L4)_2(H_2O)(NO_3)_2]$	π, σ	1,928(2) 1,940(2)	2,442(3) 2,539(3)	1,374(9) 1,37(1)	0,015(2) 0,010(2)	0,188(3) 0,169(3)	39,2(2) 38,9(3)	28,5 28,5
17	$[Cu_2(L4)_2(H_2O)(BF_4)](BF_4)$	π, σ	1,935(2) 1,972(4)	2,495(3) 2,644(3)	1,39(2) 1,37(2)	0,039(2) 0,029(4)	0,115(3) 0,001(3)	39,6(5) 38,2(4)	21,7 22,9
18	$[Cu_2(L4)I_2]_2$	π, σ	2,027(4)	2,7500(5)	1,349(5)	0,012(4)	0,539(5)	36,8(4)	18,9

Продовження таблиці 4.1

19	$[Cu(L4)(SO_3NH_2)]$	π, σ	1,940 (1)	2,347(2)	1,367(3)	0,020(1)	0,212(2)	38,69(8)	9,5
20	$[Cu_3Cl(CF_3COO)(L5)]$	π, σ	1,956(3) 1,911(4)	2,165(4) 2,058(4)	1,360(10) 1,298(3)	0,037(3) 0,088(4)	0,555(4) 0,602(4)	38,3(9) 37,5(9)	16,7 31,4
21	$[Cu_3Cl_3(L5)]$	π, σ	1,966(3) 2,053(4)	2,398(3) 2,359(4)	1,300(4) 1,366(3)	0,018(3) 0,084(4)	0,617(3) 0,705(4)	36,6(5) 36,8(4)	32,3 23,8
22	$[Cu_2Cl_2(L5)]$	π, σ	1,996(3)	2,353(2)	1,367(2)	0,009(3)	0,692(2)	37,8(3)	26,3

X_{ap} - атом, що посідає позицію апікального ліганду, m - середина координованого зв'язку $C=C$, Δ - вихід ц.а. з площини екваторіальних лігандів, $\delta(Cu-C)$ - різниця довжини двох контактів $Cu-C$, τ - нахил зв'язку $C=C$ до площини екваторіальних лігандів. Вказаний тип координації для кожного незалежного атома Cu .

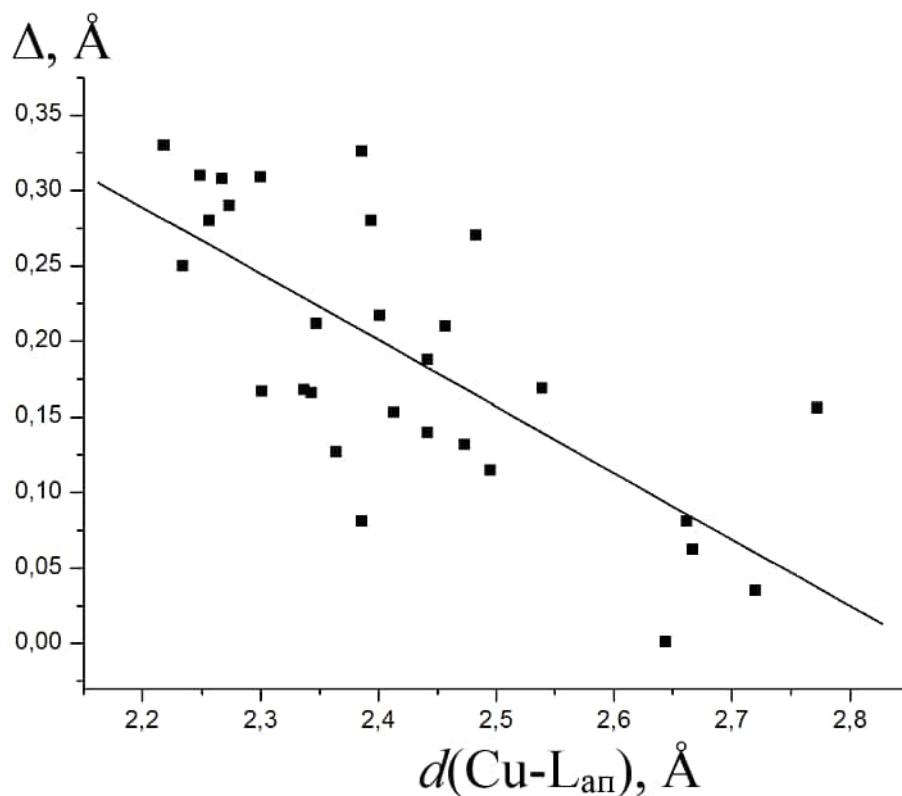


Рис. 4.2. Взаємозв'язок виходу атома металу з площини екваторіальних лігандів (Δ) і видовження зв'язку $d(\text{Cu-L}_{\text{ап}})$ для одержаних йонних π -комплексів.

Рівняння залежності: $\Delta = 1,256 - 0,440d$; $R = -0,722$, $SD = -0,065$.

Важко перевірити доцільність поділу алільних похідних 1,3,4-тіадіазольних π -комплексів Cu(I) з йонними солями на кілька груп, в залежності від використовуваного ліганда, оскільки для більшості лігандів буде лише по парі представників, тому спробуємо проаналізувати дані для усіх одержаних йонних π -комплексів.

Як відомо, на досить ефективну π -взаємодію у комплексі Cu(I) впливають дві складові $(\text{M} \leftarrow \text{L})_{\sigma}$ донорно-акцепторної, $(\text{M} \rightarrow \text{L})_{\pi}$ дативної [96], і лише синергізм обидвох складових дає найкращі результати. Для усіх координаційних поліедрів, які знаходять відображення на рисунку 4.2 значення $\Delta < 0,35 \text{ \AA}$, що свідчить про переважання тригонально-пірамідального оточення над тетраедричним у всіх наведених комплексах та значну величину дативної складової π -зв'язування. Разом з тим варто відмітити певну складність отримання сполук, в яких вона була б представлена найповніше. Хорошим

прикладом є комплекс $[\text{Cu}_2(\text{LI})_2]\text{SiF}_6 \cdot \{\text{C}_6\text{H}_6\}$ (**9**), в якому апікальне положення координаційного поліедра атома купруму(I) займає атом флюору гексафлюорсилікат-аніону на відстані 2,720(3) Å. Завдяки такому слабкому впливу апікального ліганду величина Δ становить всього 0,035 Å, що є свідченням дуже сильної π -складової зв'язування. Проте досягнути таких показників дуже непросто, адже в переважній більшості інших отриманих комплексів із Cu_2SiF_6 до складу включається певна кількість молекул води, які, внаслідок успішної конкуренції з атомом F, витісняють аніон SiF_6^{2-} з координаційного оточення металічного центру. При цьому значення $d(\text{Cu-L}_{\text{ап}})$ значно знижуються, і лежать в діапазоні 2,218-2,483 (**5**), 2,234 і 2,394 (**9**), 2,364 та 2,386 (**15**) Å.

4.1.2 Вплив координаційного оточення Cu(I) на розщеплення атомів у структурі

Для π -координованих атомів купруму(I) характерне тригонально-пірамідалне координаційне оточення. У випадку найефективнішої π -взаємодії атом металу знаходиться практично в площині екваторіальних лігандів, а при її послабленні значно підноситься над основою поліедра. При цьому, в разі сприятливого просторового розташування, інший ліганд, що знаходиться з протилежного боку від екваторіальної площини може включатись в координаційний многогранник, трансформуючи тригональну піраміду в біпіраміду [97], яка, зокрема, характерна для оточення йонів Cu^{2+} у водних розчинах [98].

Таке перетворення відбувається, наприклад, у структурі комплексу $[\text{Cu}_2(\text{LA})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{SiF}_6)] \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**15**). Екваторіальну площину координаційного оточення атома Cu(2) формують два атоми нітрогену двох сусідніх 1,3,4-тіадіазольних циклів та олефіновий зв'язок алільної групи. Апікальні положення посідають, з одного боку, містковий атом O молекули води, а з іншого – слабокоординований атом F гексафлюорсилікат-аніону. Така координаційна поведінка викликає значне напруження у структурі, площини

тіадіазольних кілець утворюють двогранний кут у $28,3(1)^\circ$ (для порівняння, в структурі іншого комплексу, похідного від $[\text{Cu}_2\text{SiF}_6]$ – **9** – вони лежать в одній площині). Такий стан не є надто стабільним, і через це відбувається розщеплення атома $\text{Cu}(2)$ на два положення: $\text{Cu}(2\text{A})$ та $\text{Cu}(2\text{B})$ (зі співвідношенням *КЗП 0,88:0,12), π -координовані алільні групи розщеплюються аналогічно, через що спостерігається уявне скорочення олефінового зв'язку. При цьому, завдяки гнучкості молекул лігандів вихідний димер $\{\text{Cu}_2(\text{L4})_2(\text{OH}_2)\}^{2+}$ деформується, але продовжує існувати (Рис. 4.3). Відповідно, одна тригональна-біпіраміда розділяється на дві звичні тригональні піраміди. Така конкуренція апікальних лігандів за місце у координаційному оточенні металу сприяє появі слабкого зв'язку $\text{Cu}(2\text{B})\text{--F}(1)$ $2,833(16)$ Å, довжина якого більша ніж $\text{Cu}^{\text{I}}\text{--F}$ $2,44$ Å в $[\text{Cu}_2(\text{Abtr})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{SiF}_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [38] і навіть дещо більша ніж $\text{Cu}^{\text{I}}\text{--F}$ $2,72$ Å у комплексі **9**, але менша ніж сума вандервальсових радіусів ($2,87$ Å). Така взаємодія також призводить до зниження показника $U_{\text{eq}}(\text{F1})$ до $0,0531(5)\text{Å}^2$ (порівняно із $U_{\text{eq}}(\text{F2})$ $0,0641(6)\text{Å}^2$), в той час як інші атоми флуору SiF_6^{2-} аніону розупорядковані у вигляді «каруселі» (табл. А15). Кут між аксіальними лігандами $\text{F}\text{--Cu}\text{--O} \approx 173^\circ$ та геометрія координаційних поліедрів свідчать про зв'язуючий характер слабких взаємодій.

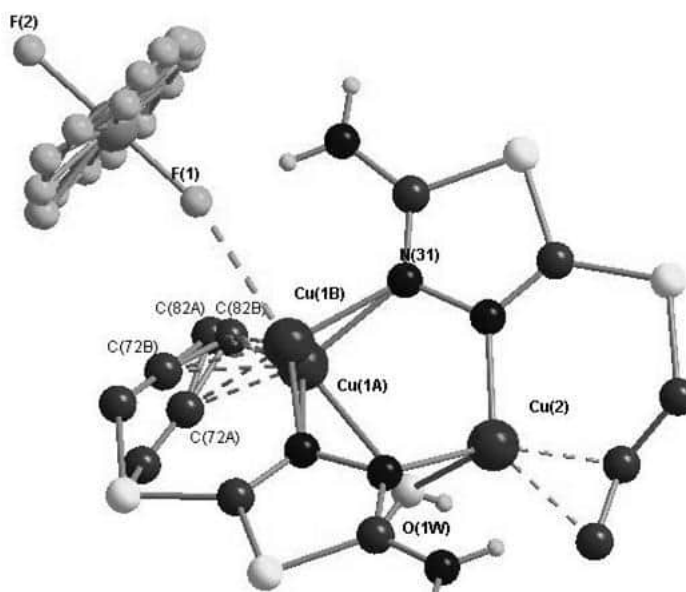


Рис. 4.3. Розщеплення атома $\text{Cu}(1)$ у структурі **15**.

* КЗП – коефіцієнт заповнення правильної системи точок

Схожим чином поведуть себе атоми металу у структурі комплексу $[\text{Cu}_2(\text{L4})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_2]$ (**16**). В даній сполуці теж утворюється димер $\{\text{Cu}_2(\text{L4})_2\}^{2+}$, який доповнюється, з одного боку, містковою молекулою води, тоді як з іншого боку екваторіальної площини КМ знаходяться аксіальні нітрат-аніони (рис. 4.4). Відповідно, уже два йони купруму(I) та зв'язані з ними алільні групи розщеплюються на два положення кожен: $(\text{Cu}(1\text{A}):\text{Cu}(1\text{B}))$ (0,765:0,235) та $\text{Cu}(2\text{A}):\text{Cu}(2\text{B})$ (0,794:0,206).

Для пари $\text{Cu}(1\text{A})$ та $\text{Cu}(2\text{A})$ апікальні положення зайняті слабо координуваними атомами кисню аніонів NO_3^- (2,442(3) та 2,539(3) Å, відповідно). Для двох інших положень купруму(I), а саме $\text{Cu}(1\text{B})$ та $\text{Cu}(2\text{B})$ апікальна позиція зайнята однією містковою молекулою води. Відповідні відстані становлять 2,835(3) і 2,767(2) Å, та є відчутно більшими, ніж формальна максимальна відстань (2,63 Å) [91] для взаємодії $\text{Cu}-\text{O}_{\text{ap}}$ (у випадку купрум(I) π -комплексів з алільними похідними гетероциклів), але дещо менші, ніж сума номінальних ван-дер-Вальсових радіусів - 2,92 Å [80].

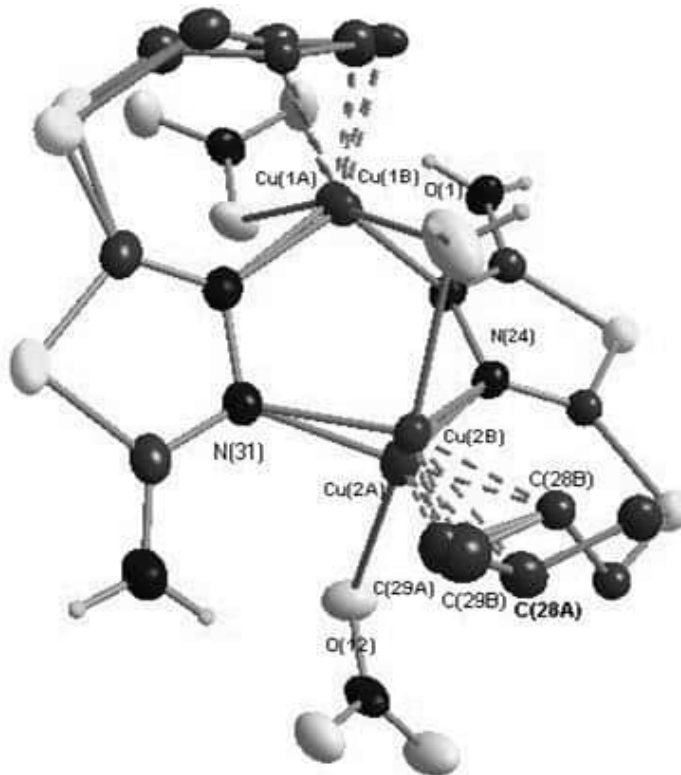


Рис. 4.4. Розщеплення атома $\text{Cu}(1)$ у структурі **16**.

4.2. Раманівські спектри та DFT розрахунки геометричної оптимізації комплексу.

Раманівські спектри сполуки **5** та чистого ліганду (*L1*) наведені на рисунку 4.5, аналогічні спектри для **6** – рис. 4.6. Незважаючи на те, що спектр навіть самого ліганду *L1* є досить складним, порівнюючи його зі спектрами відповідних координаційних сполук можна зробити ряд висновків.

Коливальні смуги при 405 та 685 cm^{-1} в спектрі **5** не присутні в спектрі ліганду, а отже можуть бути приписані октаедричному $[\text{SiF}_6]^{2-}$ аніону. Друга смуга (685 cm^{-1}) є наслідком симетричного валентного (ν_1), а перша (405 cm^{-1}) асиметричного (ν_2) коливання SiF_6^{2-} групи. В $[(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}_3]_2\text{SiF}_6$, відповідні смуги спостерігаються при 395 та 665 cm^{-1} [99].

Смуги валентних коливань О-Н (біля 3000 cm^{-1}) в **5** перекриваються з коливаннями груп С-Н координованого ліганду. Решта коливальних смуг можна приписати ліганду, для якого найбільш важлива смуга спостерігається при 1545 cm^{-1} . Ця смуга виникає внаслідок вібрацій координованого до йону купруму(I) олефінового зв'язку С=С алільної групи [100]. У чистому ліганді зв'язуючі коливання зв'язку С=С спостерігаються при 1637 cm^{-1} , різниця складає 92 cm^{-1} . Це дещо менше, ніж зниження частоти відповідної смуги (100 cm^{-1}) в купрум(I) π -комплексах з етиленом [101].

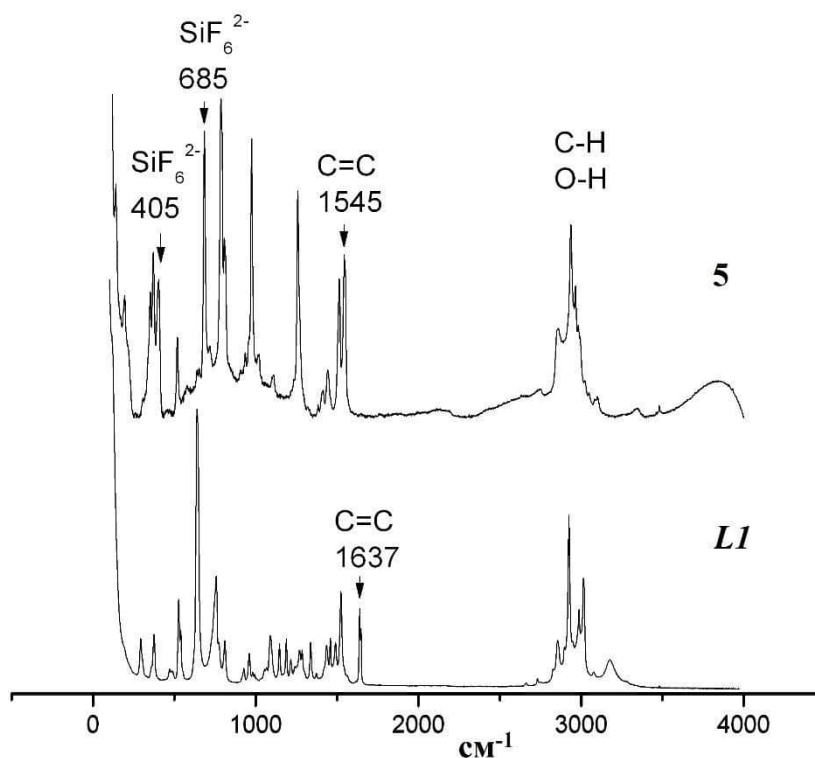


Рис. 4.5. Раманівський спектр комплексу **5** та чистого *LI*.

Смуги при 315, 353, 573, 760 та 1030 cm^{-1} , що наявні в КР-спектрі комплексу **6** відсутні у спектрі ліганду, а отже можуть бути приписані трифлат-аніону.

Смуга при 760 cm^{-1} відноситься до C-F симетричних деформаційних коливань $\delta_s(\text{CF}_3)$. В $(\text{PEO})_3\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ (PEO – (полі(етиленоксид))), відповідна смуга спостерігається при 766 cm^{-1} [68].

Смуга при 1030 cm^{-1} може бути приписана симетричним валентним коливанням $\nu_s(\text{S-O})$ трифлат-аніону, точно при тій же частоті її спостерігали в розчині трифлату аргентуму в DMF/акрилонітрил [102]. Смуги при 315, 353 та 573 cm^{-1} викликані C-S валентним, SO_3 симетричним та CF_3 антисиметричним деформаційними коливаннями відповідно.

Відповідні смуги в твердому $\text{NO}_2\text{CF}_3\text{SO}_3$ спостерігались при 322-324, 353-356 і 574-578 cm^{-1} [103] Валентні коливання зв'язку C=C також зміщені до 1545 cm^{-1} . На основі вищезазначеного, можна дійти висновку, що взаємодія Cu^{+} -

(C=C) є вельми сильною в обох комплексах, що добре узгоджується із структурними даними.

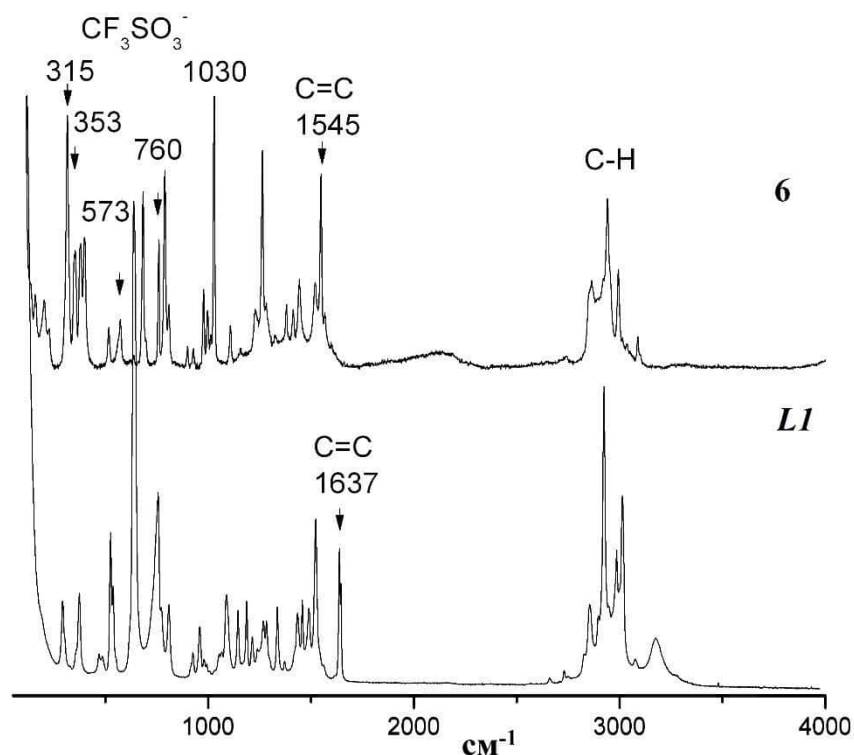


Рис. 4.6. Раманівський спектр комплексу **6** та чистого *L1*.

У складі комплексу **13** (імовірна схема утворення якого наведена на рисунку 4.7) аніоном виступає азанідний депротонований ліганд, що спрощує прив'язку смуг. Найвища з них знаходиться при 1509 cm^{-1} та відноситься до валентних коливань $\nu(\text{C-N})$. Смуга зв'язуючих коливань C=C зв'язку алільної групи, що часто обговорюється для π -комплексів, наявна при 1640 cm^{-1} в експериментальному спектрі. Варто зауважити, що відповідна смуга $\nu(\text{C}=\text{C})$ в чистому ліганді з'являється при 1644 cm^{-1} (Рис. 4.8); зміщення на 4 cm^{-1} до нижчих частот імовірно пояснюється впливом кристалічного поля.

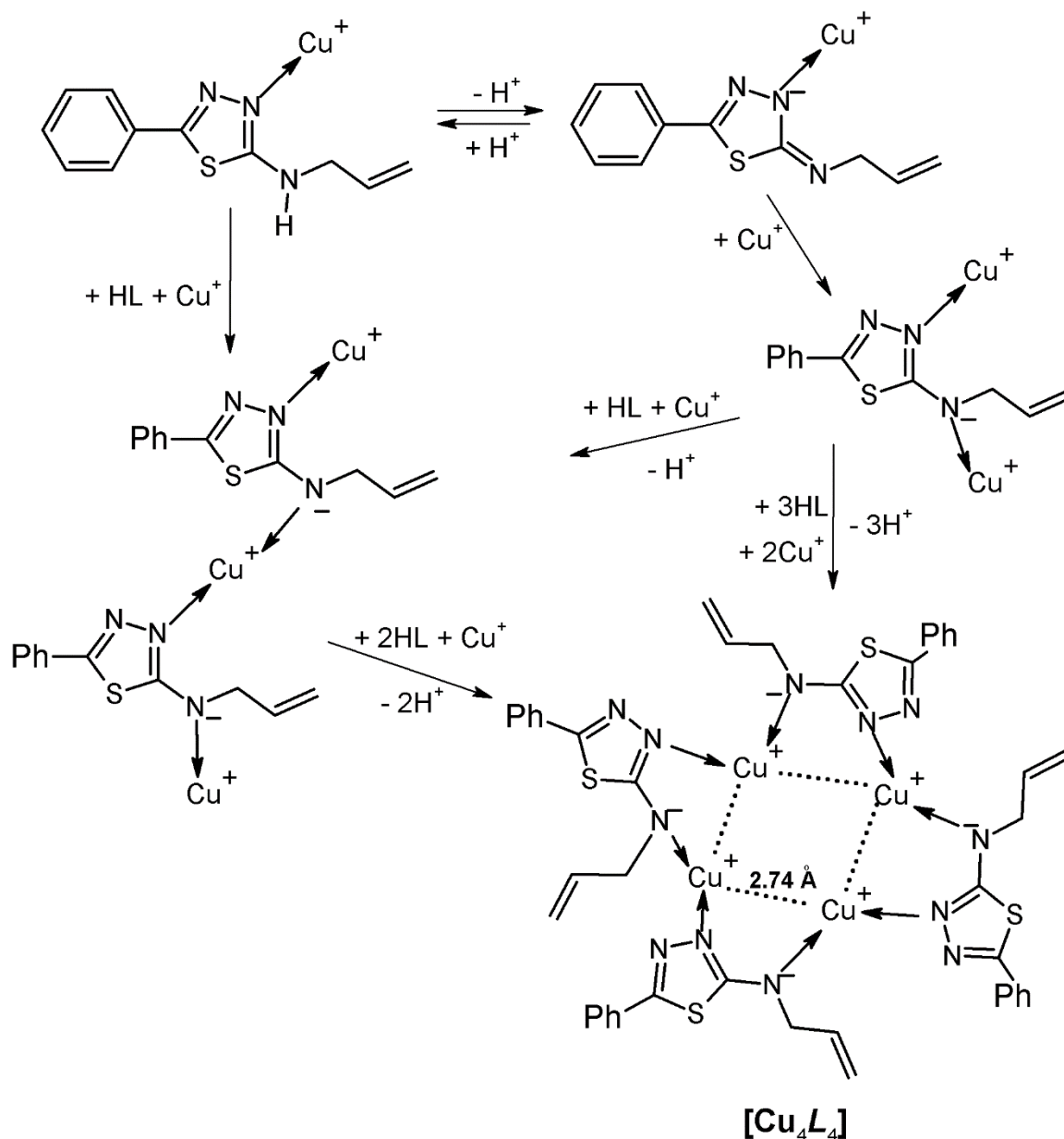


Рис. 4.7. Імовірна схема утворення комплексу **13**.

Одержана структура використовувалась для порівняння з результатом розрахунків. Таблиці експериментальних і розрахункових частот-інтенсивностей, а також рисунки порівняння відповідних варіантів геометрій наведені в додатку Г. Варто відмітити відсутність уявних частот, що вказує на правильний вибір стаціонарної точки. Слід також підкреслити, що відмінність у кількості спостережуваних смуг між експериментальними та розрахованими спектрами імовірно спричинене надто низькими інтенсивностями деяких піків, і це робить неможливим виділити їх з фону.

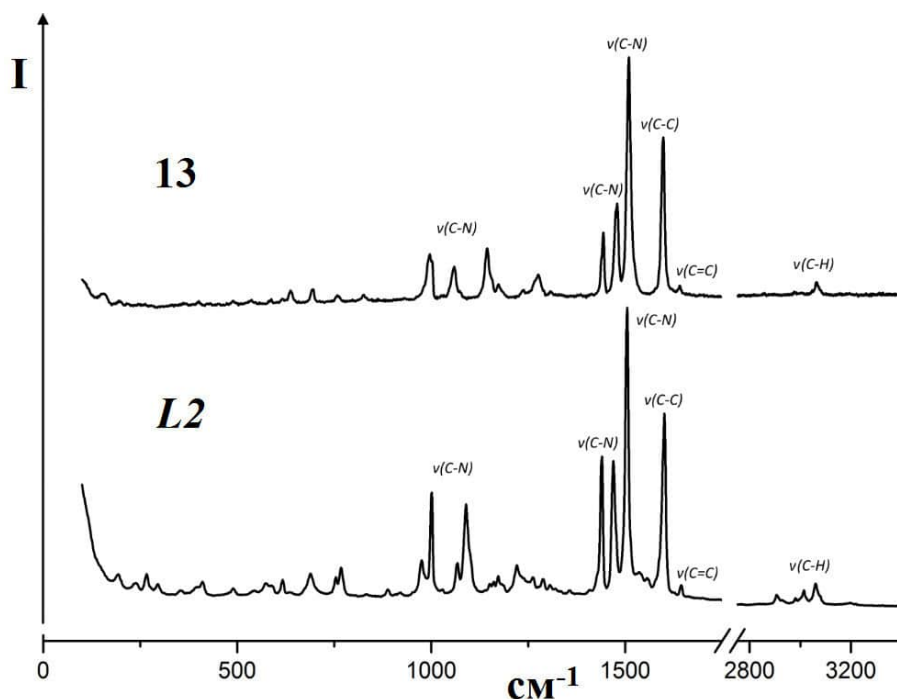


Рис. 4.8. Раманівський спектр комплексу **13** та чистого *L2*.

Цікавою особливістю комплексу **13** є дещо більша довжина зв'язку в оптимізованій геометрії (1,336 Å) порівняно з експериментальною (1,317(6) Å) (табл. ГЗ, рис. 4.9). Таке уявне скорочення довжини некоординованого олефінового зв'язку імовірно є наслідком легкого розупорядкування алільної групи у кристалі.

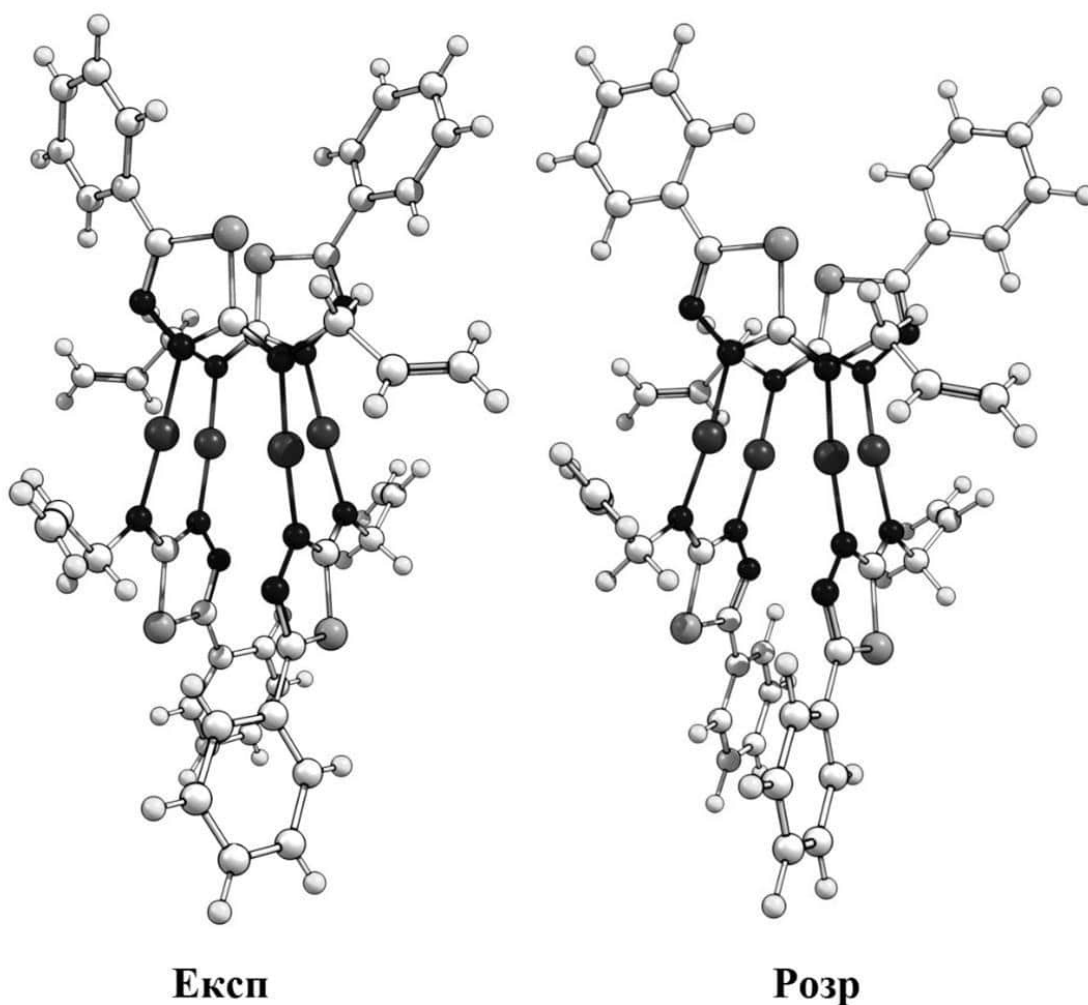


Рис. 4.9. Порівняння встановленої та розрахованої структур для **13**.

4.3. Вплив водневих зв'язків на стереохімію координаційних сполук з алільними похідними 1,3,4-гіадіазолу.

Водневі зв'язки та їх вплив на будову і властивості більшості сполук, досліджуються не так давно [104-106]. Для ряду явищ саме ці контакти часто мають вирішальну роль, зокрема при визначенні напрямків каталітичних процесів [107, 108] чи підвищенню стійкості та стабілізації структур, де вони діють поряд із такими взаємодіями, як π - π стекінг та π -зв'язки [109].

Попередній аналіз структур сполук показав, що в переважній більшості синтезованих комплексів наявні водневі контакти (табл. 4.2), котрі, хоч і не беруть безпосередньої участі в координації металічного центру, проте відчутно впливають на будову результуючої структури.

Таблиця 4.2

Вибрані водневі зв'язки у структурах одержаних π -комплексів

Атоми	Відстані			Кути
D—H \cdots A	D \cdots H	H \cdots A	D \cdots A	D—H \cdots A
2				
N2—H2 \cdots F2	0,87	1,95	2,787 (2)	160
N2—H2 \cdots F3	0,87	2,53	3,242 (2)	140
C3—H3B \cdots F4	0,99	2,53	3,490 (2)	162
3				
N2—H22 \cdots O4 ⁱ	0,87	2,04	2,863 (2)	159
N2—H22 \cdots O3 ⁱ	0,87	2,68	3,406 (2)	143
4				
N2—H2 \cdots O1	0,80	2,32	3,034 (3)	150
N2—H2 \cdots O2	0,80	2,24	2,970 (3)	152
5				
O1—H1A \cdots O7	0,96	2,07	3,022(8)	169
O1—H1B \cdots F25	0,97	1,85	2,777(8)	160
O2—H2B \cdots F13	0,96	1,94	2,737(8)	138
O3—H3A \cdots O4	0,96	1,99	2,736(8)	133
O3—H3B \cdots F14	0,97	1,87	2,806(8)	164
O4—H1O4 \cdots F24	0,86	1,79	2,63(2)	166
O4—H1O4 \cdots F27	0,86	2,11	2,94(3)	162
O5—H1O5 \cdots F14	0,86	2,06	2,784(8)	142
O7—H1O7 \cdots F21	0,86	1,89	2,74(3)	165

Продовження таблиці 4.2

O7–H1O7···F28	0,86	2,20	3,06(2)	177
O8–H1O8···F23	0,85	1,96	2,79(1)	166
O9–H1O9···F16	0,87	1,90	2,720(10)	156
O5–H2O5···F12	0,86	1,86	2,690(7)	161
O6–H2O6···F11	0,85	1,99	2,751(9)	148
O7–H2O7···F26	0,86	2,18	3,016(10)	163
O7–H2O7···F28	0,86	2,18	2,87(2)	138
6				
N2–H1N2···O1	0,86	2,42	3,232(7)	158
N2–H1N2···O2	0,86	2,29	2,993(6)	139
7				
Na–H1Na···O1	0,86	1,91	2,738(6)	161
N2–H1N2···O2	0,90	2,19	2,923(6)	138
8				
O1–H1···O3	0,83	1,843	2,657(6)	167
O1–H2···O4	0,77	2,043	2,805(6)	167
O2–H22···O4	0,79	2,151	2,939(5)	172
O2–H21···O6	0,81	1,935	2,740(8)	173
9				
C9—H9···F1	0,93	2,46	3,171 (3)	133
N2—H1N2···F2	0,86	2,11	2,855 (4)	145
N2—H1N2···F3	0,86	2,12	2,865 (4)	145

Продовження таблиці 4.2

10				
O1—H1B···O2	0,79	1,91	2,671(2)	164(3)
O1—H1A···F6	0,76	1,93	2,684(2)	173(3)
O2—H2A···O3	0,81	1,89	2,702(2)	178(3)
O2—H2B···O5	0,78	2,06	2,824(2)	169(3)
O3—H3B···F1	0,73	2,08	2,804(2)	172(4)
O3—H3A···O4	0,83	1,97	2,797(3)	175(3)
O4—H4A···O5	0,81	2,08	2,890(3)	177(4)
N13—H13···F5	0,77	2,18	2,860(2)	148(3)
N23—H23···F2	0,79	2,10	2,853(2)	159(3)
N1—H1D···O1	0,84	2,13	2,970 (3)	178(3)
12				
N42—H42···O12	0,86	1,97	2,818(2)	171
N32—H32···O22	0,86	2,14	2,980(3)	165
N22—H22···O43	0,86	1,96	2,801(2)	167
N12—H12···O33	0,86	2,18	3,027(3)	168
14				
N31—H31A···O52	0,91	1,92	2,828(9)	177
N41—H41A···O52	0,91	2,40	3,27(1)	159
N31—H31B···O42	0,91	2,23	3,05(1)	149
N41—H41B···O33	0,91	2,25	3,05(1)	146
O51—H51A···O43	0,87	2,06	2,920(9)	170

Продовження таблиці 4.2

O51—H51B…O32	0,87	2,12	2,97(1)	165
15				
N12—H12A…F1	0,86	2,14	2,973(4)	163(3)
N12—H12B…F2	0,86	2,04	2,827(3)	152(3)
N22—H22A…F2	0,93	2,05	2,903(4)	153(3)
O1—H1A…N1	0,91	1,89	2,789(5)	175(3)
O2—H2B…F3D	0,87	1,59	2,465(4)	177(2)
16				
O1—H1A…O13	0,93	2,01	2,846 (4)	149 (4)
O1—H1B…O22	0,99	2,29	3,142 (4)	143 (4)
O1—H1B…O23	0,99	2,25	2,946 (3)	126 (3)
N12—H12A…O13	0,93	2,16	3,053 (4)	161 (3)
N12—H12B…O22	0,84	2,09	2,918 (4)	166 (3)
N22—H22A…O12	0,85	2,07	2,895 (4)	163 (3)
N22—H22B…O23	0,82	2,07	2,856 (3)	162 (3)
17				
N22—H1N22…F2	0,86	2,08	2,88(1)	155
O1—H1O1…F8	0,85	2,02	2,75(2)	143
O1—H2O1…F7	0,85	2,07	2,91(3)	170
19				
Na—H1Na…O1	0,89	2,16	3,04(1)	174
Na—H2Na…O1	0,89	2,09	2,87(1)	154

Продовження таблиці 4.2

20				
O _w —H _{1w} ···O ₁	0,86	2,17	2,93(2)	148(4)
O _w —H _{1w} ···O ₁	0,86	2,17	2,93(2)	148(4)
C ₁₃ —H _{1C13} ···F ₂	0,97	2,64	3,36 (3)	131 (3)
21				
C ₁₃ —H _{13B} ···C ₁₂	0,99	2,84	3,46(1)	122
C _{18B} —H _{18B} ···C ₁₂	0,99	2,63	3,48(5)	144
C ₁₂ —H ₁₂ ···S ₁₂	0,95	2,90	3,72(1)	145
22				
C ₁₃ —H _{13B} ···C ₁₂	0,99	2,85	3,524(7)	126
C ₁₂ —H ₁₂ ···S ₁₃	0,95	2,96	3,827(7)	153

Широкий спектр можливих водневих контактів призводить до різноманітних варіантів просторової організації структур, які, проте, можна звести до трьох типів: лінійної (1-D), шаруватої (2-D) та просторової (3-D).

Лінійну водневозв'язану укладку можемо бачити в сполуках **17**, **21** та **22**, структура яких має вигляд колон, що простягаються вздовж напрямку [100], та складаються з координаційних димерів $\{\text{Cu}_2\text{L}_2\}^{2+}$ чи $\{\text{Cu}_2\text{L}\}^{2+}$, котрі сполучені між собою в апікальному напрямку координаційних поліедрів атомів металу водневими контактами O—H···O, N—H···F чи N—H···Cl (рис. 4.10).

Далі за поширеністю йдуть 3-D супрамолекулярні водневозв'язані мережі, котрі формують структури комплексів **5**, **10**, **15** та **16**. Як бачимо, більшість з них є похідними Cu_2SiF_6 і містить кристалізаційні молекули води, тому такий результат цілком закономірний.

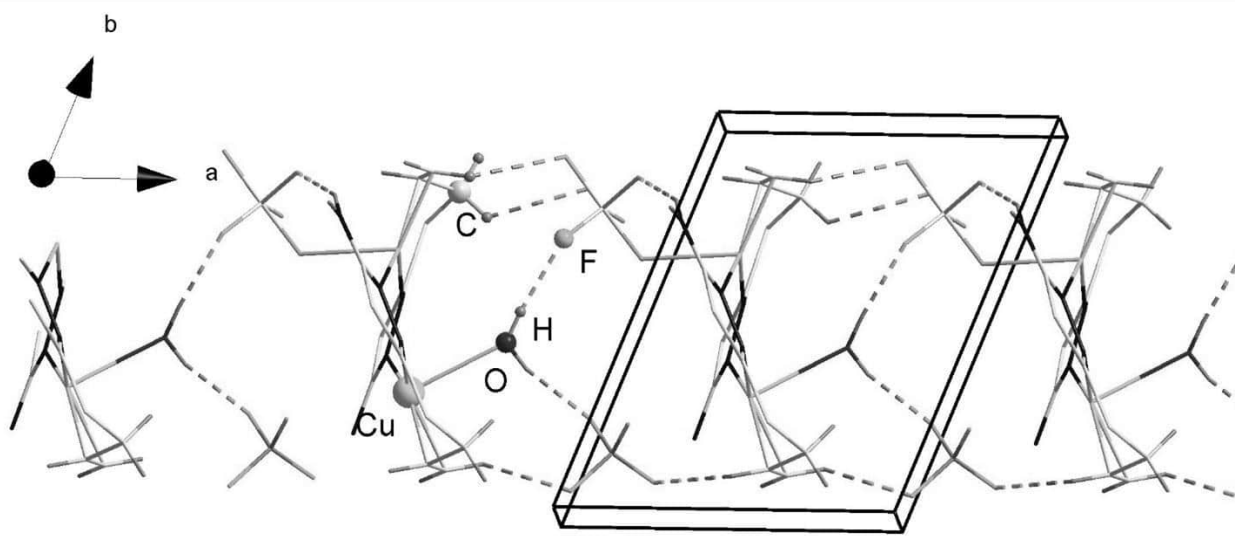


Рис. 4.10. 1-D водневозв'язані колони у структурі **17**.

Саме в цих структурах зустрічаються найсильніші зі знайдених водневих зв'язків, наприклад у сполуці **15** (рис. 4.11) $O(2)-H(2)\cdots F(3)$ зі значеннями $H\cdots F$ у 1.59 Å та кутом $O-H-F$ у 177° , наближаються за міцністю до найсильніших відомих зв'язків $H\cdots F$ у KHF_2 .

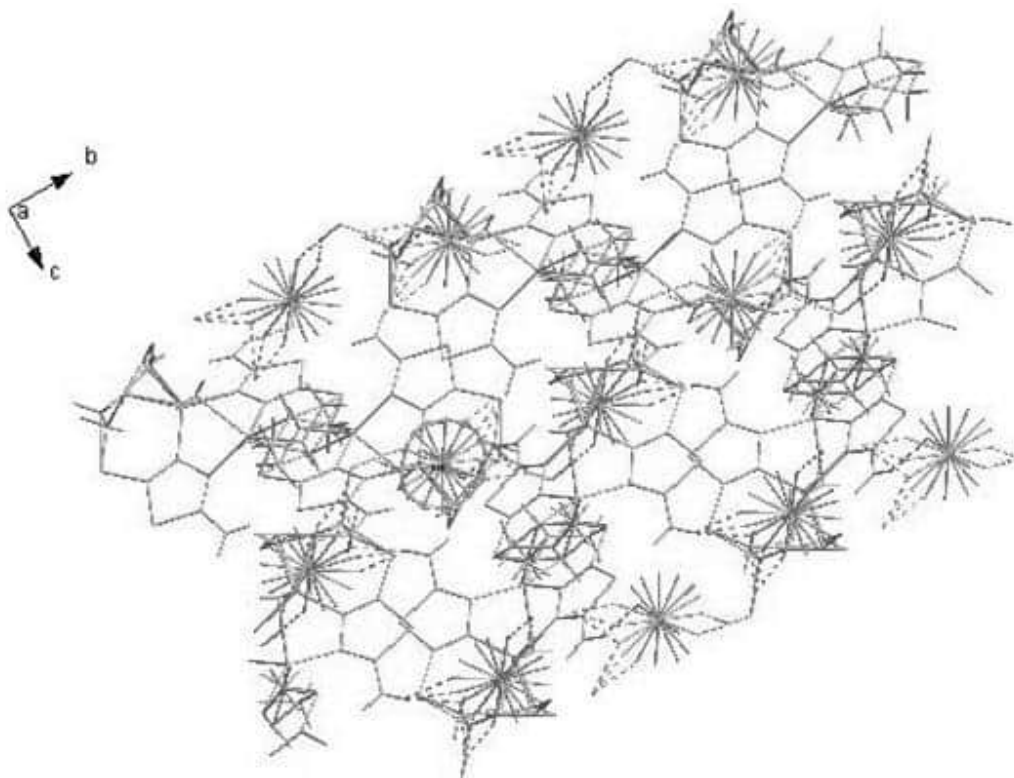


Рис. 4.11. 3-D супрамолекулярна структура **15**.

Для більшості сполук реалізується варіант шаруватої чи сітчастої упаковки (рис. 4.12), при якій середньої сили контакти $O-H\cdots O$, $N-H\cdots F$, $N-H\cdots O$ тощо не тільки формують відносно ізольовані колони з координаційних димерів, як у випадку 1-D структур, але й зв'язують їх між собою, внаслідок чого утворюються шари.

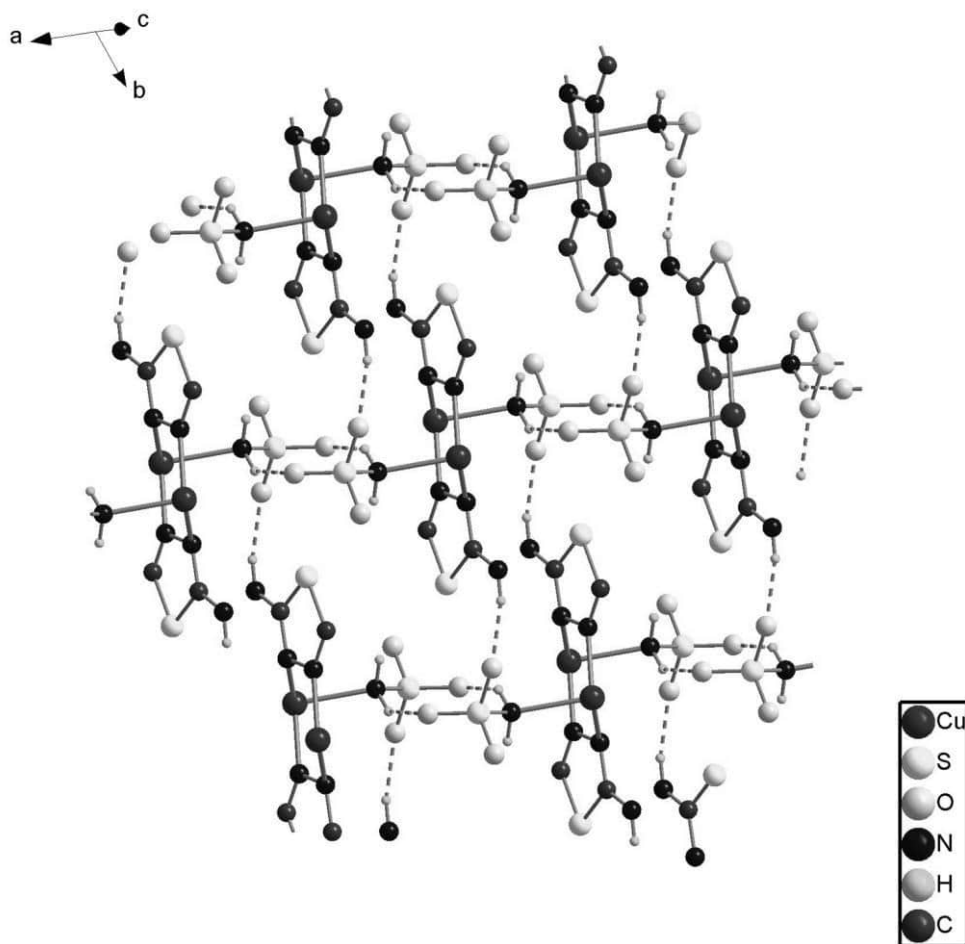


Рис. 4.12. 2-D шарувата структура **7**.

Разом з тим, водневі зв'язки можуть не лише самостійно зшивати тектони в єдину структуру, але й сприяти реалізації інших взаємодій, наприклад, π - π стекингу. Для того, аби краще продемонструвати такий взаємозв'язок були побудовані поверхні Хіршвельда для сполук **9**, **11** та **12**.

Так, для прикладу, у комплексі **9** наявні два типи водневих зв'язків: два практично ідентичні середньої сили контакти $N-H\cdots F$ (2,11-2,12 Å, 145°), котрі зшивають димерні фрагменти у сітку, та відчутно слабший $C-H\cdots F$ (2,46 Å, 133°), який, проте, допомагає утримувати молекулу гостя – бензену – в

просторі між площинами тетразольних кілець, чим стабілізує структуру і робить можливим π - π стекінг (рис. 4.13).

Для вказаних структур контакти, що відповідальні за π ... π стекінг складають 11,9, 13,2 та 14,8 % площі поверхні. Так, у сполуці **9** це контакти між бензеновими та циклами Cu_2N_4 , з відстанями між їх площинами приблизно 3,6 Å.

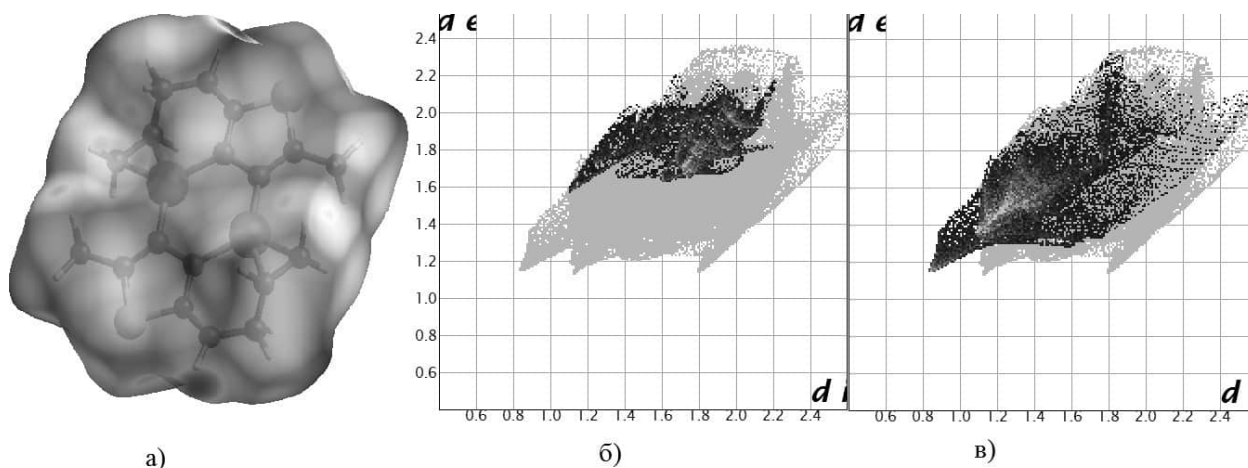


Рис. 4.13. Аналіз поверхонь Хіршвельда для координаційних кластерів в структурі **9**. (а) Поверхня Хіршвельда побудована за $d_{\text{портн}}$ що зображують як донорні, так і акцепторні властивості. (б) Графік «відбитків пальців» для π - π стекінгу. (в) Графік «відбитків пальців» для контактів $\text{H}\cdots\text{F}$.

Для комплексу **12** помітна лєвова частка, яка припадає контактам між ароматичною системою димеру $\{\text{Cu}_2\text{L}_2\}^{2+}$ та бензеновими кільцями аніонів, але вони зміщені в область дещо більших відстаней (рис. 4.14 б), ніж у сполуці **9**, що вказує на меншу ефективність π ... π -стекінгу.

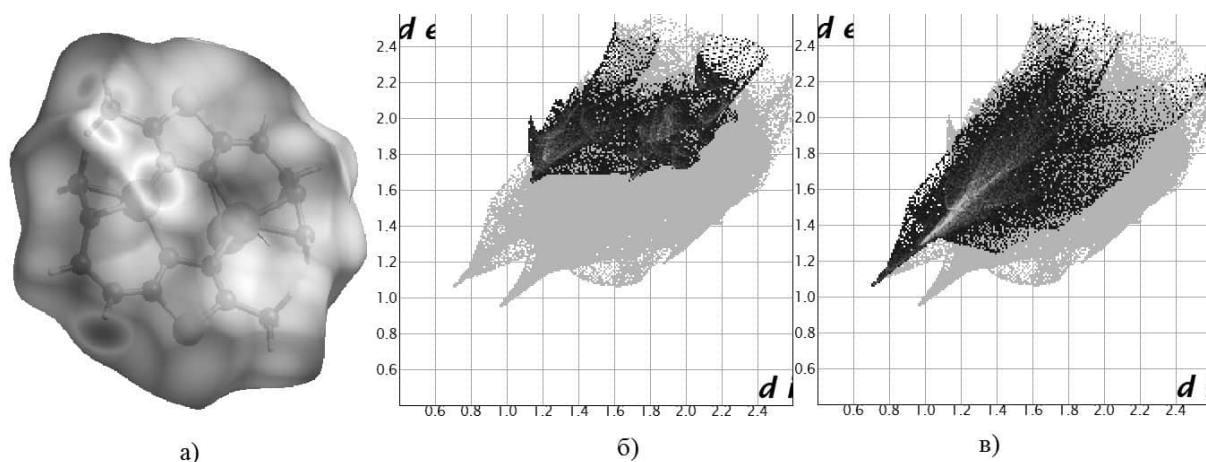


Рис. 4.14. Аналіз поверхонь Хіршвельда для координаційних кластерів в структурі **12**. (а) Поверхня Хіршвельда побудована за d_{norm} що зображують як донорні, так і акцепторні властивості. (б) Графік «відбитків пальців» для π - π стекінгу. (в) Графік «відбитків пальців» для контактів $\text{H}\cdots\text{O}$.

Для π -комплексу **11** бачимо, що відповідні контакти займають вельми вузьку область (рис. 4.15 б), що добре корелює з фактом практично повної копланарності ароматичних кілець толуенсульфонат-аніону та 1,3,4-тіадіазолу (кут між їхніми площинами $< 4^\circ$, відстань $d \approx 3.55 \text{ \AA}$), що свідчить про найсильніший вклад для $\pi\cdots\pi$ стекінгу з поміж розглянутих сполук (і найслабші водневі зв'язки, що узгоджується з відсутністю сполуки в таблиці 4.2).

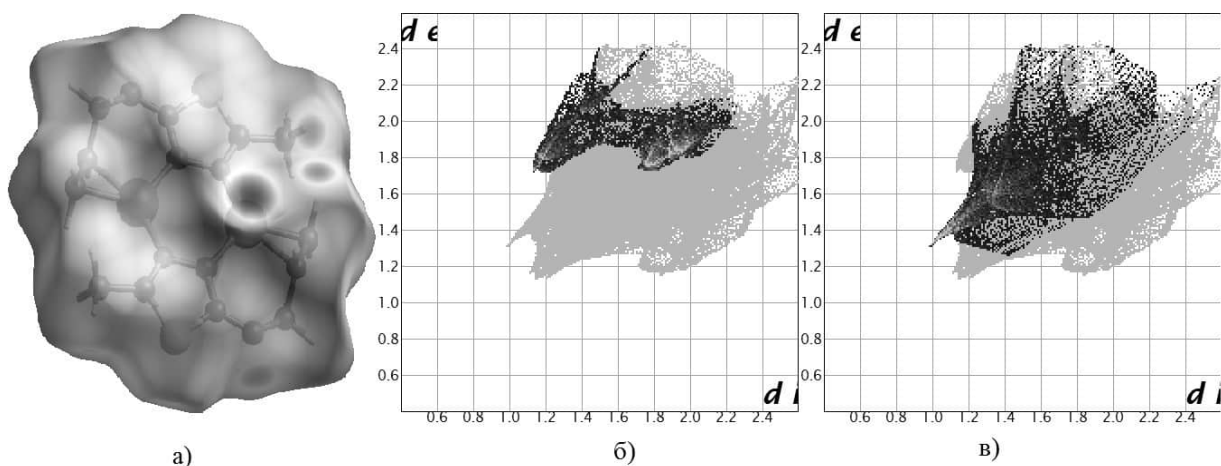


Рис. 4.15. Аналіз поверхонь Хіршвельда для координаційних кластерів в структурі **11**. (а) Поверхня Хіршвельда побудована за d_{norm} що зображують як донорні, так і акцепторні властивості. (б) Графік «відбитків пальців» для π - π стекінгу. (в) Графік «відбитків пальців» для контактів $\text{H}\cdots\text{O}$.

Потрібно відмітити, що, хоча водневі зв'язки і не можуть вплинути на формування типових димерних фрагментів $\{\text{Cu}_2\text{L}_2\}^{2+}$ (котрі формуються лігандами, що містять одну алільну групу $L1$ та $L4$), чи $\{\text{Cu}_2\text{L}\}^{2+}$ (двоалільні молекули $L3$ та $L5$) (Рис. 4.16 а) і б), відповідно), вони, проте, можуть впливати на їхню симетрію.

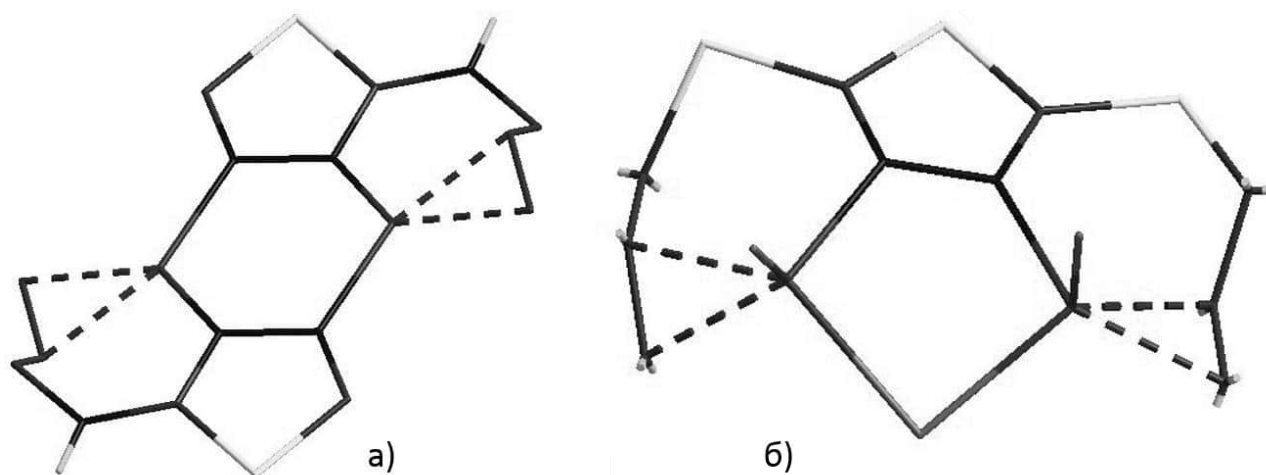


Рис. 4.16. Димери $\{\text{Cu}_2\text{L}_2\}^{2+}$ та $\{\text{Cu}_2\text{L}\}^{2+}$.

Так, у випадку комплексів на основі солей однозарядних аніонів, зазвичай, апікальну позицію координаційного поліедру купруму(I) займає аніон, і, через просторові та електростатичні причини, для другого йона металу в димері апікальна позиція максимально віддалена – тобто знаходиться з іншої сторони димеру, що зумовлює його центросиметричність (рис. 4.17 а)) У випадку ж комплексів солей двозарядних аніонів кристалізація відбувається з включенням значної кількості молекул «гостей», зокрема молекул води, котра, займаючи позицію в координаційному оточенні металу починає формувати мережу водневих зв'язків, що призводить до «інверсії» іншого атома металу, наявності обох апікальних позицій з одної сторони димеру та втрати останнім центросиметричності (рис. 4.17 б)).

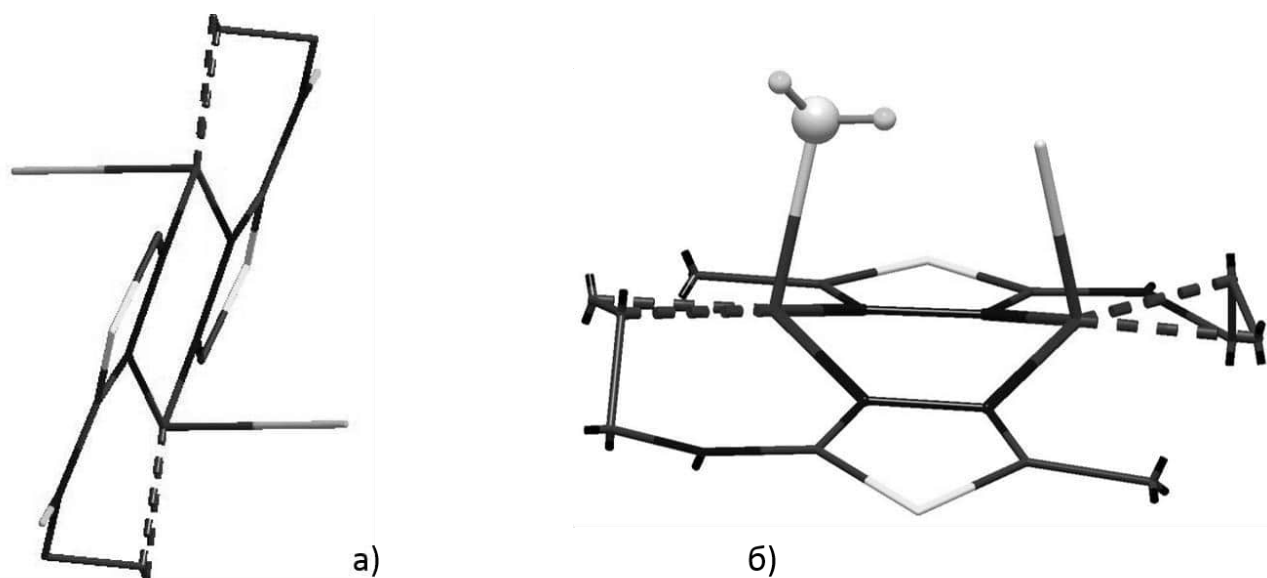


Рис. 4. 17. Симетрія координаційних димерів.

Таким чином, змінюючи умови синтезу та вихідні реагенти, можна цілеспрямовано модифікувати структуру комплексу, залежно від можливості утворення водневих зв'язків.

ВИСНОВКИ

1. Методом зміннострумного електрохімічного синтезу отримано у вигляді якісних монокристалів 22 нові сполуки купруму(I), серед яких один σ -комплекс з аніоном 2-аліламіно-5-феніл-1,3,4-тіадіазолу ($L2^-$) - $[Cu_4(L2)_4]$ та 21 π -комплекс Cu(I) з попередньо добутими N- чи S-алільними похідними 1,3,4-тіадіазолу, з яких 12 комплексів з 2-аліламіно-5-метил-1,3,4-тіадіазолом ($L1$); 1 – з 2,5-біс(аліламіно)-1,3,4-тіадіазолом ($L3$); 5 – з 2-алілтіо-5-аміно-1,3,4-тіадіазолом ($L4$); та 3 – з 2,5-біс(алілтіо)-1,3,4-тіадіазолом ($L5$); проведено дослідження їх кристалічної будови методом монокристалу. Це перші отримані металокомплекси з алільними похідними 1,3,4-тіадіазолів.

2. Зв'язок C=C алільної групи, перебуваючи в молекулі ліганду разом із аміною(тіольною) групою та тіадіазольним циклом, успішно виборює місце в координаційному поліедри купруму(I). У жодному з досліджуваних комплексів, через спряження з ароматичною системою і певні просторові утруднення та значну стабілізацію димерів $\{Cu_2L_2\}^{2+}$, атом N чи S алільованих аміно- чи тіоло- груп в координації металу участі не бере, на відміну від атомів нітрогену тіадіазольного циклу.

3. Для ряду π -комплексів отримано ІЧ та КР-спектри, а також проведено DFT-розрахунки теоретичних Раман-спектрів та оптимізації геометрії структурних фрагментів. Спектральні дані підтверджують ефективність взаємодії Cu(I)-(C=C) у досліджених сполуках.

4. Моноалільні похідні 1,3,4-тіадіазолу проявляють себе в якості тридентатних π, σ -лігандів та демонструють тенденцію до формування стійких катіонних димерних фрагментів $\{Cu_2L_2\}^{2+}$ ($L1$, $L4$) (типово – центросиметричних), в яких вони координовані до металічних центрів за допомогою олефінового зв'язку C=C та двох атомів нітрогену N двох сусідніх молекул лігандів. Диалільні похідні ($L3$, $L5$) використовують чотири донорні центри, координуючись до кожного з двох атомів Cu(I) одним атомом нітрогену тіадіазольного циклу та подвійним зв'язком алільної групи.

Координаційний фрагмент при цьому доповнюється завдяки містковій функції відповідних аніонів (Cl^- , H_2NSO_3^-).

5. У структурах π -комплексів купруму(I) з N(S)-алільними похідними 1,3,4-гіадіазолів важливу структуроформуючу роль відіграють ефективні водневі зв'язки $\text{E}(\text{H})\cdots\text{X}$ ($\text{E} = \text{N}, \text{O}, \text{C}$, $\text{X} = \text{F}, \text{O}, \text{N}$) та $\pi\cdots\pi$ -стекінг.

6. Модифікація вихідного гетероциклічного ядра різною кількістю алільних груп з одного боку, та підбір відповідних протийонів $\text{Cu}(\text{I})$ з іншого, дозволило одержати структури π -комплексів купруму(I) з алільними похідними 1,3,4-гіадіазолу певної архітектури.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Bertani R. Halogen bonding in metal-organic-supramolecular networks / R. Bertani, P. Sgarbossaa, A. Venzo, F. Lejl, M. Amati, G. Resnati, T. Pilati, P. Metrangolo, G. Terraneo // *Coord. Chem. Rev.* – 2010. – Vol. 254. – P. 677-695.
2. Lu Q.-L. Two pH-dependent 1D copper(II) coordination polymers based on a bis-triazole-bis-amide ligand: syntheses, structures, and properties / Q.-L. Lu, W. Zhao, J. W.-Zhao, J. Luan // *Z. Anorg. Allgem. Chem.* – 2013. – Vol. 639, No. 3-4. – P. 587-591.
3. Prichard R.G. Self-assembling copper(I) clusters involving electron-deficient, quadruply bridging thiolate ligands / R.G. Prichard, R.V. Parizh, Z. Salehi // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1999. – Iss. 2. – P. 243-250.
4. Wang F. A cationic copper-iodine cluster-based metal-organic framework (MOF) with (4,8)-connected fluorite topology / F. Wang, R.-M. Yu, X.-Y. Wu, C.-Z. Lu // *Inorg. Chem. Comm.* – 2012. – Vol. 19. – P. 70-72.
5. Perry IV J.J. Design and synthesis of metal-organic frameworks using metal-organic polyhedral as supermolecular building blocks / J.J. Perry IV, J.A. Perman, M.J. Zaworotko // *Chem. Soc. Rev.* – 2009. – Vol. 38, No. 5. – P. 1400-1417.
6. Kim T.H. Crystal-to-crystal transformation between three Cu(I) coordination polymers and structural evidence for luminescence thermochromism / T.H. Kim, Y.W. Shin, J.H. Jung, J. Kim // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2008. – Vol. 47, No. 4. – P. 685-688.
7. Phuengphai P. Construction of a 3D supramolecular network from 2D coordination layers via anion- π interactions and its catalytic properties / P. Phuengphai, S. Youngme, I. Mutikainen, J. Reedijk // *Inorg. Chem. Comm.* – 2012. – Vol. 24. – P. 129-133.
8. Pintilie O. Synthesis and Antimicrobial Activity of Some New 1,3,4-Thiadiazole and 1,2,4-Triazole Compounds Having a D,L-Methionine Moiety / O. Pintilie, L. Profire, V. Sunel, M. Popa, A. Pui // *Molecules.* – 2007. – Vol. 12, Iss. 1 – P. 103-113.

-
9. Rzeski W. Anticancer, neuroprotective activities and computational studies of 2-amino-1,3,4-thiadiazole based compound / W. Rzeski, J. Matysiak, M. Kandefer-Szerszeń // *Bioorg. Med. Chem.* – 2007. – Vol. 15, Iss. 9. – P. 3201–3207.
 10. Khan I. Synthesis, antioxidant activities and urease inhibition of some new 1,2,4-triazole and 1,3,4-thiadiazole derivatives / I. Khan, S. Ali, S. Hameed, N.H. Rama, M.T. Hussain, A. Wadood, R. Uddin, Z. Ul-Haq, A. Khan, S. Ali, M.I. Choudhary // *Eur. J. Med. Chem.* – 2010. – Vol. 45, Iss. 11. – P. 5200-5207.
 11. Wang. P. Two bicyclic dinuclear complexes generated from 3,3'-[1,3,4-thia-diazole-2,5-diyl-di(thio-methyl-ene)]-dibenzoic acid (L) and dimethylformamide (DMF): [Cu(L)(DMF)]₂ and [Zn(L)(DMF)]₂ / P. Wang, J.-P. Ma, X.-Y. Li, R.-Q. Huang and Y.-B. Dong // *Acta Cryst. C.* – 2009. – Vol. C65. – P. m78-m81.
 12. Ping W. Crystal structure of 6-ferrocenyl-3-phenyl-[1,2,4]triazolo[3,4-b][1,3,4]thiadiazole / W. Ping // *J. Struct. Chem.* – 2013. – Vol. 54. – P. 944-946.
 13. Quintana C. Cyrhretrenyl and ferrocenyl 1,3,4-thiadiazole derivatives: Synthesis, characterization, crystal structures and in vitro antitubercular activity / C.Quintana, A.Hugo Klahn, V.Artigas, M. Fuentalba, C. Biot, I. Halloum, L. Kremer, R. Arancibia // *Inorg. Chem. Commun.* – 2015. – Vol. 55. – P. 48-50.
 14. Hildebrandt A. Diferrocenes containing thiadiazole connectivities / A. Hildebrandt, D. Schaarschmidt, L. van As, J.C. Swarts, H. Lang // *Inorg. Chim. Acta.* – 2011. – Vol. 374. – P.112-118.
 15. Ng S.Y. Synthesis, X-ray crystal structures and electrochemistry of (indenyl)ruthenium complexes containing dppf and heterocyclic thiolato/thione ligands / S. Y. Ng, W. K. Leong, L. Y. Goh, R.D.Webster // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2008. – Vol. 2008, Iss. 1. – P. 144-151.
 16. Ng V.W. L. Reactivity of [CpCr(CO)₃]₂ towards thione (C=S) moieties in some sulfur-containing substrates / V.W. L. Ng, S. L. Kuan, Z. Weng, W.K. Leong, J.J. Vittal, L.L. Koh, G.K. Tan, L.Y. Goh // *J. Organomet. Chem.* – 2005. – Vol. 690. – P. 2323-2332.

-
17. The Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) 12 Union Road, Cambridge, CB2 1EZ, UK,+44 123 336408. (www.ccdc.cam.ac.uk).
18. Dani R.K. Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes of (Z)-N'(1,3,4-thiadiazol-2-yl)acetimidate: Synthesis, spectral, solid state electrical conductivity, X-ray diffraction and DFT study / R.K. Dani, M.K.Bharty, S.K.Kushawaha, Om Prakash, R.K.Singh, N.K.Singh // *Polyhedron*. – 2013. – Vol. 65. – P. 31 – 241.
19. Song J.-L. $[\text{Cu}(\text{H}_4\text{C}_3\text{N}_2\text{S})\text{Cl}_2]_n$, an unprecedented diazole-bridged one-dimensional copper halide: synthesis, structure, and magnetic properties / J.-L. Song, Z.-C. Dong, H.-Y. Zeng, W.-B. Zhou, T. Naka, Q. Wei, J.-G. Mao, G. Cong and J.-S. Huang // *Inorg. Chem.* – 2003. – Vol. 42. – P. 2136 – 2140.
20. Zhang J.-W. Systematic investigation of reaction-time dependence of three series of copper–lanthanide/lanthanide coordination polymers: syntheses, structures, photoluminescence, and magnetism / J.-W. Zhang, X.-M. Kan, B.-Q. Liu, G.-C. Liu, A.-X. Tian, X.-L. Wang // *Chem. Eur. J.* – 2015. – Vol. 21, Iss. 45. – P. 16219 – 16228.
21. Wen G.-L. Self-assembled coordination polymers of V-shaped bis(pyridyl)thiadiazole dependent upon the spacer length and flexibility of aliphatic dicarboxylate ligands / G.-L. Wen, Y.-Y. Wang, W.-H. Zhang, C. Ren, R.-T. Liu, Q.-Z. Shi // *CrystEngComm*. – 2010. – Vol. 12. – P. 1238 – 1251.
22. Wang D.-Z. Metal–organic coordination architectures of condensed heterocyclic based 1,2,4-triazole: Syntheses, structures and emission properties / D.-Z. Wang, Q. Zhang, J.-B. Zhang, Y.-G. Wu, L.-H. Cao, P.-Y. Ma // *Polyhedron*. – 2012. – Vol. 42. – P. 216 – 226.
23. Неверов В.А. / В.А. Неверов, В.Н. Бьюшкин, Л.А. Нежелская, Н.И. Беличук, И.В. Рождественская // *Коорд. Химия*. – 1986. – Вып. 12. – С. 830 – 838.
24. Maekawa M. Synthesis and crystal structure of tetranuclear copper(I) and silver(I) complexes bridged by 2-amino-1,3,4-thiadiazole (atdz): $[\text{Cu}_4(\text{atdz})_6](\text{ClO}_4)_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$

and $[\text{Ag}_4(\text{atdz})_6](\text{ClO}_4)_4$ / M.Maekawa, M.Munakata, T.Kuroda-Sowa, Y.Suenaga, K.Sugimoto // *Inorg.Chim.Acta* . – 1999. – Vol. 290. – P. 153–158.

25. Xu Y.-Q. Two discrete cu-complexes constructed from a multidentate n-containing dinucleating ligand / Y.-Q. Xu, P.-L. Xia, Y.-Z. Gao, L. Ren, C.-W. Hu // *Chinese J. Struct. Chem.*. – 2010. – Vol. 29. – P. 459.

26. Zink D.M. Copper(I) Complexes based on five-membered P[^]N heterocycles: structural diversity linked to exciting luminescence properties / D.M.Zink, T.Baumann, J.Friedrichs, M.Nieger, S.Bräse // *Inorg. Chem.* – 2013. – Vol. 52. – P. 13509 –13520.

27. Sheng H. An acs-Type Metal–organic framework with an unprecedented undecanuclear copper cluster as secondary building unit / Sheng H., Fang-Yong Y., Peng Z., Ai-Ju Z. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2012. – Vol. 2012, Is. 23. – P. 3669 – 3673.

28. Liu C.-W. A nonacoordinated bridging selenide in a tricapped trigonal prismatic geometry identified in undecanuclear copper clusters: syntheses, structures, and DFT calculations / C.-W. Liu, C.-M. Hung, B. K. Santa, Y.-H. Chu, J.-C. Wang, Z.-Y. Lin // *Inorg. Chem.* – 2004. – Vol. 43. – P. 4306 – 4314.

29. Fang Q.-R. A multifunctional metal–organic open framework with a bcu topology constructed from undecanuclear clusters / Q.-R. Fang, G.-S. Zhu, Z. Jin, M. Xue, X. Wei, D.-J. Wang, S.-L. Qiu // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2006. – Vol. 45. – P. 6126 – 6130.

30. Batsanov S.S. Van der Waals radii of elements / S. S. Batsanov // *Inorganic Materials*. – 2001. – Vol. 37, No. 9. – P. 871 – 875.

31. Song R.-F. Syntheses and crystal structures of the copper(I) complexes with quinoline-based monothioether ligands / R.-F. Song, Y.-B. Xie, J.-R. Li, X.-H. Bu // *CrystEngComm*. – 2005. – Vol. 7. – P. 249 – 254.

32. Xue K. Syntheses, structures and properties of two coordination polymers built upon copper^{I,II} halide clusters and a new thiodiazole ligand / K. Xue, W.-X. Chai, Y.-W. Wu, C. Ling, L. Song // *J. Cluster Sci.*. – 2014. – Vol. 25. – P. 1005 – 1017.

-
33. Janiak C. A critical account on π - π stacking in metal complexes with aromatic nitrogen-containing ligands / C. Janiak // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 2000. – Iss. 21. – P. 3885 – 3896.
34. Goreshnik E.A. Synthesis and crystal structure of copper(I) chloride π -complex with 1-allylbenzotriazole of $C_6H_5N_3(C_3H_5) \cdot CuCl$ composition / E.A. Goreshnik // *Polish. J. Chem.* – 1999. – Iss. 73. – P. 1253 – 1258.
35. Goreshnik E.A. Synthesis and crystal structure of two non-isostructural copper(i) chloride and bromide π -complexes with (2-allylthio)benzimidazole of 1:1 composition / E.A. Goreshnik, D. Schollmeyer, M.G. Mys'kiv // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2002. – Vol. 628. – P. 2118 – 2122.
36. Goreshnik E.A. 2-Imino-3-allyl-benzothiazole as a π -Ligand: synthesis and crystal structure of $[(CuCl)C_{10}H_{10}SN_2]$, $[C_{10}H_{11}SN_2^+]_2[Cu_2Cl_4]^{2-}$, and $[C_{10}H_{11}SN_2^+]_2[Cu_2Br_4]^{2-}$ π -compounds / E.A. Goreshnik, M.G. Mys'kiv // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2007. – Vol. 633. – P. 1723 – 1726.
37. Hordiichuk Oleh R. Influence of apical ligands on Cu-(C=C) interaction in Copper(I) halides (Cl^- , Br^- , I^-) π -complexes with an 1,2,4-triazole allyl-derivative: Syntheses, crystal structures and NMR spectroscopy / Oleh R. Hordiichuk, Vasyl V. Kinzhybalo, Evgeny A. Goreshnik, Yurii I. Slyvka, Marta S. Krawczyk, Marian G. Mys'kiv // *J. Organomet. Chem.* – 2017. – Vol. 838. – P. 1 – 8.
38. Goreshnik E.A. The first example of a direct Cu+SiF₆²⁻—image bond. Synthesis and crystal structure of two closely related copper(I) hexafluorosilicate π -complexes with 1-allylbenzotriazole of $[Cu_2(C_6H_4N_3(C_3H_5))_2(H_2O)_2SiF_6] \cdot 2H_2O$ and $[Cu_2(C_6H_4N_3(C_3H_5))_2(CH_3OH)_2(H_2O)_2]SiF_6$ composition / E.A. Goreshnik, Yu.I. Slyvka, M.G. Mys'kiv // *Inorg. Chim. Acta.* – 2011. – Vol. 377 – P. 177 – 180.
39. Pulvermacher G. Ueber einige Abkömmlinge des Thiosemicarbazids und umsetzungsproducte derselben / G. Pulvermacher // *Chem. Ber.* – Vol. 27., Iss. 1 – 1894. – p. 618–630.
40. Mel'nyk O.P. π -Complexes of copper(I) ionic salts: synthesis and crystal structure of (4-allylthiosemicarbazide)(sulfamato)copper(I) and bis(4-

allylthiosemicarbazide)(sulfato-O)copper(I) / O.P. Mel'nyk, Ya.E. Filinchuk, D. Schollmeyer, M.G. Mys'kiv // *Z. Anorg. Allgem. Chem.* – Vol. 627. – 2001. – p. 287–293.

41. F. Gagliu, U. Binder und Z. Gyorf // *J. Pract. Chem.* 36 (1967) 108-112.

42. L. Strzemecka // *Pol. J. Chem.* 57 (1983) 561-566.

43. Патент № 25459 А Україна, МКІ С30В 7/12, С30В 7/14. Спосіб одержання монокристалів π -комплексів галогенідів міді(I) / Михалічко Б.М., Миськів М.Г. (Україна). – №95073217; Заявл. 10.07.95. Опубл. 30.10.98, Бюл. №6.

44. Патент № 25450 А Україна, МКІ С30В 7/12, С30В 7/14. Спосіб одержання кристалічних модифікацій купрогалогенідних π -комплексів з алільними похідними / Михалічко Б.М., Миськів М.Г. (Україна). – №95073217; Заявл. 10.07.95. Опубл. 30.10.98, Бюл. №6.

45. Пат. 108760 Україна, МПК С25В 1/24, С30В 7/12, С30В 7/14. Спосіб синтезу купрум(I)йодидних координаційних сполук / Гордійчук О. Р., Миськів М. Г. ; заявник і власник Львівський національний університет імені Івана Франка. – №201601668; заявл. 22.02.16 ; опубл. 25.07.16, Бюл. № 14.

46. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange /A.D. Becke // *J. Chem. Phys.* – 1993. – Vol. 98. – P. 5648-5652.

47. Lee A. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density /A. Lee, W. Yang, R. G. Parr // *Phys. Rev. B.* – 1988. – Vol. 37. – P. 785-789.

48. Schmidt M.W. General atomic and molecular electronic structure system / W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. montgomery // *J. Comput. Chem.* – 1993. – Vol. 14, Iss. 11. – P. 1347-1363.

49. Polavarapu P. L. Ligand ENDOR study of copper(II)-doped .alpha.-glycylglycine single crystals at 4.2 K / P. L. Polavarapu // *J. Phys. Chem.* – 1990. – Vol. 94(21). – P. 8106-8112.

-
50. G.Keresztury, Raman spectroscopy: theory, in: J. M. Chalmers, P. R. Griffiths (Eds.), Handbook of vibrational spectroscopy, vol. 1. Wiley, 2002, P. 71-87.
51. Keresztury G. Vibrational spectra of monothiocarbamates-II. IR and Raman spectra, vibrational assignment, conformational analysis and ab initio calculations of S-methyl-N,N-dimethylthiocarbamate / G. Keresztury, S. Holly, G. Besenyei, J. Varga, A. Wang, J.R. Durig // Spectrochim. Acta A. – 1993. – Vol. 49, Iss. 13-14. – P. 2019-2026.
52. Agilent, CrysAlis PRO, Agilent Technologies, Yarnton, England, 2011.
53. Rigaku Oxford Diffraction, CrysAlis PRO, Rigaku Oxford Diffraction, Yarnton, England, 2015.
54. Rigaku Corporation, CrystalClear, Rigaku Corporation, The Woodlands, Texas, USA, 1999.
55. Sheldrick G.M. A short history of SHELX / G.M. Sheldrick // Acta Cryst. A. – 2008. – Vol. 64. – p. 112–122.
56. Sheldrick G.M. SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination / G.M. Sheldrick // Acta Cryst. A. – 2015. – Vol. 71. – p. 3–8.
57. Dolomanov O. V. OLEX²: a complete structure solution, refinement and analysis program / O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J.A.K. Howard and H. Puschmann // J. Appl. Cryst. – 2009. – Vol. 42. – p. 339–341.
58. Farrugia L. J. WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography / L. J. Farrugia // J. Appl. Cryst. – 1999. – Vol. 32. – p. 837–838.
59. Massa W. Crystal structure determination / W. Massa // Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York. – 2004. – 213p.
60. Spackman M.A. Hirshfeld surface analysis /M.A. Spackman, D. Jayatilaka // CrystEngComm. – 2009. –Vol. 11. – P. 19-32.
61. Spackman M.A. Fingerprinting intermolecular interactions in molecular crystals /M.A. Spackman, J.J. McKinnon // CrystEngComm. – 2002. –Vol. 4. – P. 378-392.
62. Slyvka Yu. Thiadiazole and some polyazole allyl derivatives – unique tools for the certain structural engineering of copper(I) and silver(I) π,σ -complexes / Yu. Slyvka,

B. Ardan, O. Pavlyuk, M. Mys'kiv // Book of Abstracts: XIX International Seminar on Physics and Chemistry of Solids and Advanced Materials, Czestochowa, Poland, June 12–15 2013. – P. 34

63. Ardan B. Ligand-forced dimerization of copper(I)–olefin complexes bearing a 1,3,4-thiadiazole core / B. Ardan, V. Kinzhybalo, Y. Slyvka, O. Shyyka, M. Luk'yanov, T. Lis, M. Mys'kiv // Acta Cryst. C. 73. – 2017. – P. 36–46.

64. Lake B. Structural Diversity of Copper(I)–N-Heterocyclic Carbene Complexes; Ligand Tuning Facilitates Isolation of the First Structurally Characterised Copper(I)–NHC Containing a Copper(I)–Alkene Interaction / B. Lake and S. Willans// Eur. J. Chem. – 2017. . – Vol. 19, Iss. 49 – P. 16780–16790.

65. Лукьянов М. Ю. Кристаллическая инженерия π -комплексов меди(I) с аллильными производными аминонитрилов, тиадиазолов и тетразолов / М.Ю. Лукьянов, Б.П. Ардан, Ю.И. Сливка // Тезисы докладов: XIX международной молодежной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых “Ломоносов – 2012”, секция химия – Москва, 9–13 апреля 2012 г. – С. 284.

66. Ardan B. First N-allyl-thiadiazole copper(I) π -complexes: synthesis and structural peculiarities of $[\text{Cu}(\text{L})\text{CF}_3\text{SO}_3]$ and $[\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{SiF}_6)\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ compounds (L = 2-(allyl)-amino-5-methyl-1,3,4-thiadiazole) / B. Ardan, Yu. Slyvka, E. Goreshnik, M. Mys'kiv // Acta. Chim. Slov. – 2013. – Vol. 60, No.3. – P. 484–490.

67 . Goreshnik E. π -Complexes of copper(I) fluorine containing salts with some allyl-derivatives of tetrazoles and thiadiazoles / Goreshnik E., Ardan B., Slyvka Yu., Pokhodylo N., Mys'kiv M. // Book of Abstracts: The 8th Japanese-French Joint Seminar on Fluorine Chemistry Otani Hall, Kyoto, Japan July 19-21 2012. – P. 87-90.

68. Steiner T.. The Hydrogen bond in the solid state / T. Steiner // Angew. Chem. Int. Ed.. – 2002. – Vol. 41, Iss. 1. – P. 48 – 76.

-
69. Desiraju G. R.. Hydrogen bridges in crystal engineering: interactions without borders / G. R. Desiraju // *Acc. Chem. Res.*. – 2002. – Vol. 35, Iss. 7. – P. 565 – 573.
70. Goresnik E. Copper(I) salts π -complexes with some allyl-derivatives of tetrazole and thiadiazole / E. Goresnik, B. Ardan, Yu. Slyvka, N. Pokhodylo, M. Mys'kiv // *Book of Abstracts: 22nd Croatian-Slovenian Crystallographic Meeting, Biograd, Croatia, June 12–16 2013.* – P. 41.
71. Ардан Б. Р. Перші π -комплекси Cu(I) з алільними похідними 1,3,4-тіадіазолів: синтез і стереохімія / Б. Р. Ардан, Ю. І. Сливка // *Збірка тез доповідей: Тринадцята Всеукраїнська конференція студентів та аспірантів “Сучасні проблеми хімії”.* – Київ, 25–27 квітня 2012 р. – Київ: Видавничо-поліграфічний центр “Київський університет”, 2012. – С. 43.
72. Goresnik E.A. Solvated copper(I) hexafluorosilicate π -complexes based on $[\text{Cu}_2(\text{amtd})_2]^{2+}$ (amtd = 2-allylamino-5-methyl-1,3,4-thiadiazole) dimer / E.A. Goresnik, B. Ardan, G. Veryasov et al. // *Journal of Organometallic Chemistry* – 2016. – Vol. 810. – P. 1–11.
73. Cambridge Structural Database, taken from “CSD Elemental Radii”, https://www.ccdc.cam.ac.uk/support-and-resources/ccdcresources/Elemental_Radii.xlsx, last modified: 11th of December 2017.
74. Banu A. Synthesis and crystal structure analysis of 2-(4-fluorobenzyl)-6-phenylimidazo[2,1-*b*][1,3,4]thiadiazole and its chlorophenyl derivative / A. Banu, R. S. Lamani, I.A.M. Khazi, N. S. Begum // *J. Saudi Chem. Soc.*. – 2014. – Vol. 18. – P. 371 –378.
75. Bond lengths and energies, taken from University of Waterloo, <http://www.science.uwaterloo.ca/~cchieh/cact/c120/bondel.html>, last modified: 11th of December 2017.
76. Ардан Б. Роль сульфовмісних аніонів у кристалічній інженерії π -комплексів Cu(I) з 2-(N-аліл)-аміно-5-метил-1,3,4-тіадіазолом / Б. Ардан, Ю. Сливка, Є. Горешнік, М. Миськів // *Збірник наукових праць: XIV Наукова конференція*

“Львівські хімічні читання – 2013”. – Львів, 26–29 травня 2013 р. – Львів: Видавничий центр Львівського національного університету імені Івана Франка, 2013. – С. Н21.

77. Ардан Б. Роль сульфовмісних аніонів у кристалічній інженерії π -комплексів Cu(I) з 2-(N-аліл)-аміно-5-метил-1,3,4-тіадіазолом / Б. Ардан, Ю. Сливка, Є. Горешнік, М. Миськів // Збірник наукових праць: XIV Наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2013”. – Львів, 26–29 травня 2013 р. – Львів: Видавничий центр Львівського національного університету імені Івана Франка, 2013. – С. Н21.

78. Slyvka. Yu. I. A new tetranuclear copper(I) complex based on allyl(5-phenyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)azanide ligand: synthesis and structural characterization / Yu.I. Slyvka, E.A. Goreshnik, B.R. Ardan, G. Veryasov, D. Morozov, M.G. Mys'kiv // Journal of Molecular Structure – 2015. – Vol. 1086. – P. 125–130.

79. Slyvka Yu. Structural chemistry of CuX (X= Cl⁻, NO₃⁻, ½SiF₆²⁻) complexes with 2-allylamino-5-phenyl-1,3,4-thiadiazole ligand / Yu. Slyvka, B. Ardan, V. Kinzhybalo, E. Goreshnik, M. Mys'kiv // “58 Konwersatorium Krystalograficzne we Wrocławiu” (Polish Crystallographic Meeting), 22-24.06 2016, Wrocław: Book of abstracts. – P. 145–146.

80. Bondi A. Van der Waals volumes and radii / A. Bondi // J. Phys. Chem. – 1964 – Vol. 68, No. 3. – P. 441–451.

81. Filatov A.S. Reversible Cu₄↔Cu₆ core interconversion and temperature induced single-crystal-to-single-crystal phase transition for copper(I) carboxylate / A.S. Filatov, O. Hietsoi, Y. Sevryugina, N.N. Gerasimchuk, M.A. Petrukhina // Inorg. Chem. – 2010. – Vol. 49, No. 4. – P. 1626–1633.

82. Lego C. Reactions of 1,3-Diphenyltriazene with Cu⁺ and Tl⁺ / C. Lego, B. Neumuller // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2011. – Vol. 637. – P. 1784–1789.

83. Strzemecka L. The structure of *N*-allyl-(5-phenyl-[1,3,4]thiadiazol-2-yl) amine in solution and the solid state studied by the ¹H, ¹³C, ¹⁵N NMR spectroscopy and X-

ray crystallography / L. Strzemecka, Z. Urbanczyk-Lipkowska // *J. Mol. Struct.* – 2010. – Vol. 970, Iss. 1. – P. 1–13.

84. Slyvka Yu. I. N-Allyl-1,3,4-thiadiazoles – suitable ligands for a construction of copper(I) π,σ -complexes / Yu. I. Slyvka, B. R. Ardan, E. A. Goreshnik, M. G. Mys'kiv // XIX Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних учених: Тези доповідей, 7 – 11 вересня 2014. – Одеса, 2014. – С. 21.

85. Сливка Ю. Стереохімія π -комплексів Cu(I) з алільними похідними 1,3,4-тіадіазолу / Ю. Сливка, Б. Ардан, Є. Горешнік, М. Лук'янов, М. Миськів // Збірник наукових праць: XV Наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2015”. – Львів, 24–27 травня 2015 р. – Львів: Видавничий центр Львівського національного університету імені Івана Франка, 2015. – С. 73.

86. Slyvka Yu. Structural features of CuX ($X = \text{NO}_3^-$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$, $\frac{1}{2}\text{SiF}_6^{2-}$) π -complexes with 2-amino-5-allylthio-1,3,4-thiadiazole / Yu. Slyvka, V. Kinzhybalo, B. Ardan, T. Lis, M. Mys'kiv // 57 Konwersatorium Krystalograficzne we Wrocławiu, Polska, 24 – 26 VI 2015. – Poster B-63, P. 272-273.

87. Ардан Б. Р. Кристалічна інженерія π -комплексів Cu(I) із 2-алілтїо-5-аміно-1,3,4-тіадіазолом / Б. Р. Ардан, В. О. Костів, О. Я. Шийка, Ю. І. Сливка, М. Г. Миськів // IX Українська Наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю “Хімічні проблеми сьогодення”: збірник тез доповідей. – Вінниця (Донецький національний університет), 29-30 березня 2016 р. – Вінниця: ТОВ «Нілан-ЛТД», 2016. – С. 58.

88. Slyvka Y. Copper(I) π -complexes with allyl derivatives of heterocyclic compounds: structural survey of their crystal engineering / Slyvka, Y., Goreshnik, E., Pavlyuk, O., Mys'kiv, M. // *Cent. Eur. J. Chem.* – 2013. – Vol. 11(12). – P. 1875–1901.

89. Luk'yanov M.Yu. Structure peculiarities of Cu(NH₂SO₃) and CuBF₄ π -complexes with 5-allylthio-1,3,4-thiadiazole-2-amine / M.Yu. Luk'yanov, O. Ya. Shyyka, B. R. Ardan / XIX Наукова молодіжна конференція «Проблеми та досягнення

сучасної хімії» 26–28 квітня 2017 року, Одеса: Збірник тез доповідей. – Одеса: Бондаренко М.О., 2017. – С. 76.

90. Ардан Б. π -Комплекси солей купруму(I) з алільними похідними 1,3,4-тіадіазолів / Б. Ардан, М. Лук'янов, М. Миськів // Збірник наукових праць: XVI Наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2017”. – Львів, 28–31 травня 2017 р. – Львів: Видавничий центр Львівського національного університету імені Івана Франка, 2017. – У. 39.

91. Tiekink E.R.T. The importance of π -interactions in crystal engineering / E.R.T. Tiekink, J. Zukerman-Schpector // John Wiley & Sons, Ltd, 2012. – 376 p.

92. Олійник В.В. Электронные эффекты в разнолигандных кристаллических π -комплексах меди(I) с олефинами / В.В. Олійник // Коорд. Химия. – 1996. – Т.22, №7. – С. 550-556.

93. Dewar M.J.S. A review of the π -complex theory / M.J.S. Dewar // Bull. Soc. Chim. Fr. –1951. –V. 18, N3. – P. 71–79.

94. Олійник В.В. Стереохімія кристалічних π -комплексів іонних солей елементів Ів-підгрупи з олефінами: Дис. ... док. хім. наук / Володимир Володимирович Олійник: 02.00.01. – Львів, 1996. – 412с.

95. Мыськив М.Г. Стереохимические эффекты взаимодействия медь(I) кратная С-С связь в олефиновых и ацетиленовых купро- π -комплексах / М.Г. Мыськив, В.В. Олійник // Коорд. Химия. – 1995. – Т.21, №4. – С. 290-310.

96. Дьюар М. Теория возмущений молекулярных орбиталей в органической химии / М. Дьюар, Р. Догерти –Москва: изд-во Мир, 1977. – 695с.

97. Филинчук Я.Е. π -Комплексообразование меди(I) с N-аллилазOMETинами. Роль π - и σ -координации в формировании структур соединений $2\text{CuBr}\cdot\text{R}-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_3\text{H}_5$ (= 2-фурил) и (= фенил) /Я.Е. Филинчук, М.Г. Мыськив, В.Н. Давыдов // Журн. Структур. Химии. – 2000. – Т.41, №5. – С. 1036-1043.

98. Pasquarello. A. First solvation shell of the Cu(II) aqua ion: evidence for fivefold coordination // A. Pasquarello, I. Petri, P.S. Salmon, O. Parisel, R. Car, E. Toth, D.H.

Powell, H.E. Fischer, L. Helm, A. Merbach // *Science*. – 2001. – Vol. 291. – P. 856–859.

99. Nyquist R.A. Infrared and Raman study of triallyl-1,3,5-triazine-2,4,6-(1*H*,3*H*,5*H*) trione in CCl₄ and/or CHCl₃ solutions and in other solvents / R.A. Nyquist, C.W. Puehl, C.L. Putzig // *Vib. Spectrosc.* – 1993. – Vol. 4, Iss. 2. – P. 193–197.

100. Munakata M. Studies of copper(I) olefin complexes. Formation constants of copper olefin complexes with 2,2'-bipyridine, 1,10-phenanthroline, and their derivatives / M. Munakata, S. Kitagawa, S. Kosome, A. Asahara // *Inorg. Chem.* – 1986. – Vol. 25(15). – P. 2622–2627.

101. Ouasri A. The infrared and Raman spectra of ethylammonium hexafluorosilicate [C₂H₅NH₃]₂SiF₆ / A. Ouasri, A. Rhandour, M.-C. Dhamelincourt, P. Dhamelincourt, A. Mazzah // *Spectrochimica Acta, Part A*. – 2003. – Vol. 59, Iss.2. – P. 357–362.

102. Alía J. M. FT-Raman spectroscopic study of preferential solvation and ionic association in lithium and silver triflate solutions in acrylonitrile/*N,N*-dimethylformamide mixed solvent / J. M. Alía, H. G. M. Edwards, F. J. García Navarro, E. E. Lawson // *J. Mol. Str.* – 2001. – Vol. 565-566. – P. 43-51.

103. Fernández L.E. Vibrational study of nitril trifluoromethanesulphonate, NO₂CF₃SO₃ / L. E. Fernández, A. Ben Altabef, E. L. Varetti // *Vib. Spectrosc.* – 1995. – Vol. 9, Iss. 3. – P. 287–292.

104. Calhorda M.J. Weak hydrogen bonds: theoretical studies / M.J. Calhorda // *Chem. Commun.* – 2000. – №10. – P. 801–809.

105. Desiraju G.R. Weak hydrogen bond: in structural chemistry and biology / G.R. Desiraju, T. Steiner – Oxford: Oxford University Press, 1999. – 507 p.

106. Braga D. Complementary hydrogen bonds and ionic interactions give access to the engineering of organometallic crystals / D. Braga, F. Grepioni // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1999. – N 1. – P. 1–8.

-
107. Elsevier C.J. Ligand design in coordination chemistry: approaches to new catalysts, new materials, and a more sustainable environment / C.J. Elsevier, J. Reedijk, P.H. Walton, M.D. Ward // Dalton Trans. –2003. –№ 10. P. 1869–1880.
108. Purzycki M. Metalated nitriles: N- and C-coordination preferences of Li, Mg, and Cu cations / M. Purzycki, W. Liu, G. Hilmersson, F.F. Fleming // Chem. Commun. –2013. –V. 49. –P.4700–4702.
109. Хьюи Д. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность / Д. Хьюи [пер. с англ.; под ред. Б. Д. Степина, Р. А. Лидина]. – Москва: Химия, 1987. –696 с.

ДОДАТОК А

Список публікацій здобувача

Роботи, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. **Ardan B.** First N-allyl-thiadiazole copper(I) π -complexes: synthesis and structural peculiarities of $[\text{Cu}(\text{L})\text{CF}_3\text{SO}_3]$ and $[\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{SiF}_6) \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ compounds (L = 2-(allyl)-amino-5-methyl-1,3,4-thiadiazole) / B. Ardan, Yu. Slyvka, E. Goreshnik, M. Mys'kiv // Acta Chim. Slov. – 2013. – Vol. 60, No. 3. – P. 484–490.

Особистий внесок здобувача: синтез монокристалів сполук проводився самостійно, отримання дифракційних масивів – спільно з к.х.н. Горєшніком Є. А. Кристалохімічний аналіз структури комплексів і обговорення результатів проводилося за участю всіх авторів. Написання і оформлення статті проводилося спільно з проф. Миськівим М. Г.

2. Slyvka Yu. A new tetranuclear copper(I) complex based on allyl(5-phenyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)azanide ligand: synthesis and structural characterization / Yu. Slyvka, E. Goreshnik, **B. Ardan**, G. Veryasov, D. Morozov, M. Mys'kiv // J. Mol. Struct. – 2015. – Vol. 1086. – P. 125–130.

Особистий внесок здобувача: синтез монокристалів сполуки проводився самостійно, отримання дифракційного масиву – спільно з к.х.н. Горєшніком Є. А. Кристалохімічний аналіз структури комплексу і обговорення результатів проводилося за участю всіх авторів. Написання і оформлення статті проводилося спільно з проф. Миськівим М. Г.

3. Goreshnik E. A. Solvated copper(I) hexafluorosilicate π -complexes based on $[\text{Cu}_2(\text{amtd})_2]^{2+}$ (amtd = 2-allylamino-5-methyl-1,3,4-thiadiazole) dimer / E. A. Goreshnik, G. Veryasov, D. Morozov, Yu. Slyvka, **B. Ardan**, M. G. Mys'kiv // J. Organomet. Chem. – 2016. – Vol. 810, No. 15. – P. 1–11.

Особистий внесок здобувача: синтез монокристалів сполук проводився самостійно, отримання дифракційних масивів – спільно з к.х.н. Горєшніком Є. А. Кристалохімічний аналіз структури комплексів і обговорення результатів

проводилося за участю всіх авторів. Написання і оформлення статті проводилося спільно з проф. Миськівим М. Г.

4. **Ардан Б.** Вплив нековалентних взаємодій у структурній побудові π -комплексів Cu_2SiF_6 з алільними похідними 1,3,4-тіадіазолу / Б. Ардан // Вісн. Львів. Універ. Сер. Хім. – 2016. – Вип. 57, Ч. 1. – с. 138–147.

5. **Ardan B.** Ligand forced dimerization of copper(I)-olefin complexes bearing 1,3,4-thiadiazole core / B. Ardan, V. Kinzhybalo, Yu. Slyvka, O. Shuyka, M. Luk'yanov, T. Lis, M. Mys'kiv // Acta Cryst. Sect. C – 2017. – Vol. C73. – P. 36–46.

Особистий внесок здобувача: синтез монокристалів сполук проводився самостійно, отримання дифракційних масивів – спільно з доктором Кінжибалом В. В. Кристалохімічний аналіз структури комплексів і обговорення результатів проводилося за участю всіх авторів. Написання і оформлення статті проводилося спільно з проф. Миськівим М. Г.

Роботи, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

6. Лукьянов М. Ю. Кристаллическая инженерия π -комплексов меди(I) с аллильными производными аминонитрилов, тиадиазолов и тетразолов / М. Ю. Лукьянов, **Б. Р. Ардан**, Ю. И. Сливка // Тезисы докладов: XIX международная молодежная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых “Ломоносов – 2012”, секция химии – Москва, 9–13 апреля 2012 г. – С. 284.

7. **Ардан Б. Р.** Перші π -комплекси Cu(I) з алільними похідними 1,3,4-тіадіазолів: синтез і стереохімія / Б. Р. Ардан, Ю. І. Сливка // Збірка тез доповідей: Тринадцята Всеукраїнська конференція студентів та аспірантів “Сучасні проблеми хімії”. – Київ, 25–27 квітня 2012 р. – Київ: Видавничо-поліграфічний центр “Київський університет”, 2012. – С. 43.

8. Goreshnik E. π -complexes of copper(I) fluorine containing salts with some allyl-derivatives of tetrazoles and thiadiazoles / E. Goreshnik, **B. Ardan**, Yu. Slyvka,

N. Pokhodylo, M. Mys`kiv // Book of Abstracts: The 8th Japanese–French Joint Seminar on Fluorine Chemistry, Kyoto, Japan, July 19–21, 2012. – P. 87–90.

9. **Ардан Б.** Роль сульфовмісних аніонів у кристалічній інженерії π -комплексів Cu(I) з 2-(N-аліл)-аміно-5-метил-1,3,4-тіадіазолом / Б. Ардан, Ю. Сливка, Є. Горешнік, М. Миськів // Збірник наукових праць: XIV Наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2013”. – Львів, 26–29 травня 2013 р. – Львів: Видавничий центр Львівського національного університету імені Івана Франка, 2013. – С. Н21.

10. Slyvka Yu. Thiadiazole and some polyazole allyl derivatives – unique tools for the certain structural engineering of copper(I) and silver(I) π,σ -complexes / Yu. Slyvka, **B. Ardan**, O. Pavlyuk, M. Mys`kiv // Book of Abstracts: XIX International Seminar on Physics and Chemistry of Solids and Advanced Materials, Czestochowa, Poland, June 12–15, 2013. – P. 34.

11. Goreshnik E. Copper(I) salts π -complexes with some allyl-derivatives of tetrazole and thiadiazole / E. Goreshnik, **B. Ardan**, Yu. Slyvka, N. Pokhodylo, M. Mys`kiv // Book of Abstracts: 22nd Croatian–Slovenian Crystallographic Meeting, Biograd, Croatia, June 12–16, 2013. – P. 41.

12. Slyvka Yu. I. N-Allyl-1,3,4-thiadiazoles – suitable ligands for a construction of copper(I) π,σ -complexes / Yu. I. Slyvka, **B. R. Ardan**, E. A. Goreshnik, M. G. Mys`kiv // XIX Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних учених: Тези доповідей, 7–11 вересня 2014 р. – Одеса, 2014. – С. 21.

13. Сливка Ю. Стереохімія π -комплексів Cu(I) з алільними похідними 1,3,4-тіадіазолу / Ю. Сливка, **Б. Ардан**, Є. Горешнік, М. Лук`янов, М. Миськів // Збірник наукових праць: XV Наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2015”. – Львів, 24–27 травня 2015 р. – Львів: Видавничий центр Львівського національного університету імені Івана Франка, 2015. – С. 73.

14. Slyvka Yu. Structural features of CuX ($X = \text{NO}_3^-$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$, $\frac{1}{2}\text{SiF}_6^{2-}$) π -complexes with 2-amino-5-allylthio-1,3,4-thiadiazole / Yu. Slyvka, V. Kinzhybalo, **B. Ardan**, T. Lis, M. Mys'kiv // 57 Konwersatorium Krystalograficzne we Wrocławiu, Polska, June 24–26, 2015. – P. 272–273.

15. **Ардан Б. Р.** Кристалічна інженерія π -комплексів Cu(I) із 2-алілтїо-5-аміно-1,3,4-тіадіазолом / Б. Р. Ардан, В. О. Костів, О. Я. Шийка, Ю. І. Сливка, М. Г. Миськів // IX Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю “Хімічні проблеми сьогодення”: збірник тез доповідей. – Вінниця (Донецький національний університет), 29–30 березня 2016 р. – Вінниця: ТОВ “Нілан-ЛТД”, 2016. – С. 58.

16. Slyvka Yu. Structural chemistry of CuX ($X = \text{Cl}^-$, NO_3^- , $\frac{1}{2}\text{SiF}_6^{2-}$) complexes with 2-allylamino-5-phenyl-1,3,4-thiadiazole ligand / Yu. Slyvka, **B. Ardan**, V. Kinzhybalo, E. Goreshnik, M. Mys'kiv // 58 Konwersatorium Krystalograficzne we Wrocławiu, Polska, June 22–24, 2016. – P. 145–146.

17. Luk'yanov M.Yu. Structure peculiarities of $\text{Cu}(\text{NH}_2\text{SO}_3)$ and CuBF_4 π -complexes with 5-allylthio-1,3,4-thiadiazole-2-amine / M.Yu. Luk'yanov, О. Ya. Shyuка, **B. R. Ardan** / XIX Наукова молодіжна конференція “Проблеми та досягнення сучасної хімії”. – Одеса, 26–28 квітня 2017 р. – Збірник тез доповідей. – Одеса, 2017. – С. 76.

18. **Ардан Б.** π -Комплекси солей купруму(I) з алільними похідними 1,3,4-тіадіазолів / Б. Ардан, М. Лук'янов, М. Миськів // Збірник наукових праць: XVI Наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2017”. – Львів, 28–31 травня 2017 р. – Львів: Видавничий центр Львівського національного університету імені Івана Франка, 2017. – С. У39.

ДОДАТОК Б

У додаток винесені основні характеристики рентгеноструктурного експерименту, координати та параметри теплового зміщення атомів (ізотропні еквівалентні для неводневих). Перед списком координат атомів наведено: порядковий номер та формул сполуки; температуру, при якій проводився рентгенівський експеримент (T); структурну амплітуду відбиття з індексом 0 0 0 ($F(000)$); максимальний кут дифракції в ході рентгенівського експерименту ($2\theta_{max}$); кількість вимірних рефлексів ($N_{вим}$); кількість незалежних спостережуваних рефлексів ($N_{незал}$); кількість уточнюваних параметрів (P); фактори достовірності R та ωR (R_F та $R_{зважений}$); добротність уточнення (S); просторову групу; параметри елементарної комірки ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma, V$) та кількість формульних одиниць в комірці (Z).

Координати та параметри зміщення* атомів в структурі 1

[Cu₂(LI)Cl₂]; $T = 200$; $F(000) = 348$; $2\theta_{max} = 57,6$; $N_{вим} = 4934$; $N_{незал} = 2164$;
 $P = 127$; $R = 0,0558$; $\omega R = 0,1566$; $S = 1,07$; $P - I$; $a = 7,548(3)$; $b = 8,761(5)$;
 $c = 8,862(5)$ Å; $\alpha = 104,668(16)$; $\beta = 112,473(14)$; $\gamma = 93,630(9)^\circ$; $V = 515,4(5)$; $Z = 2$.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U*</i> , Å ²
Cu1	0,90805(9)	0,87879(8)	-0,21081(9)	0,0308(2)
Cu2	0,11575(11)	0,66610(10)	0,09735(11)	0,0447(3)
Cl1	-0,1001(2)	0,49640(18)	0,1512(2)	0,0376(4)
Cl2	0,29899(19)	0,88332(16)	0,29774(19)	0,0341(3)
S1	0,54000(19)	0,78562(17)	0,06086(19)	0,0314(3)
N4	0,7853(6)	0,8509(5)	-0,0554(6)	0,0261(9)
N3	0,8301(6)	0,9772(5)	0,0895(6)	0,0284(9)
N2	0,7175(7)	1,0651(6)	0,3059(6)	0,0306(10)
H1N2	0,6334	1,0434	0,3446	0,037
C5	0,6403(7)	0,7413(7)	-0,0846(7)	0,0281(11)
C4	0,7119(7)	0,9619(7)	0,1667(7)	0,0290(11)
C6	0,5599(9)	0,5933(7)	-0,2325(8)	0,0373(13)
H61	0,4787	0,5196	-0,2118	0,056
H62	0,6649	0,5446	-0,2474	0,056
H63	0,4839	0,6198	-0,3342	0,056
C3	0,8596(8)	1,2151(7)	0,3988(8)	0,0321(12)
H31	0,8483	1,2649	0,505	0,039
H32	0,8307	1,2884	0,3304	0,039
C2	1,0634(8)	1,1868(7)	0,4378(7)	0,0308(11)
H21	1,0911	1,0888	0,4543	0,037
C1	1,2113(9)	1,2935(7)	0,4511(8)	0,0354(12)
H11	1,1891	1,3928	0,4355	0,042
H12	1,3347	1,2673	0,4758	0,042

* - тут і далі для неводневих атомів $U_{\text{екв}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} \cdot a_i^* a_j^* \begin{pmatrix} \rightarrow & \rightarrow \\ a_i & a_j \end{pmatrix}$, для атомів H – $U_{\text{ізо}}$

Таблиця Б2

Координати та параметри зміщення атомів в структурі 2

[Cu(L1)BF₄]; $T = 100$; $F(000) = 304$; $2\theta_{\text{max}} = 76,8$; $N_{\text{вим}} = 6709$; $N_{\text{незал}} = 4784$; $P = 149$; $R = 0,0269$; $\omega R = 0,0223$; $S = 1,065$; $P - I$; $a = 7,754(3)$; $b = 7,965(3)$; $c = 10,372(4)$ Å; $\alpha = 67,57(3)$; $\beta = 89,99(3)$; $\gamma = 61,07(3)^\circ$; $V = 504,6(4)$; $Z = 2$.

	x	y	z	$U, \text{Å}^2$
Cu1	0,40020(2)	0,60430(2)	0,31778(2)	0,01224(4)
S1	0,81824(4)	-0,10490(3)	0,52116(2)	0,01379(5)
N2	0,52780(14)	0,17402(13)	0,27870(9)	0,01616(15)
H2	0,574(2)	0,071(2)	0,2533(17)	0,019
N3	0,56082(13)	0,29189(12)	0,44914(8)	0,01262(13)
N4	0,67773(12)	0,20945(12)	0,58491(8)	0,01243(13)
C4	0,61534(15)	0,14328(14)	0,40314(10)	0,01299(15)
C5	0,81566(15)	0,00725(14)	0,63542(10)	0,01316(15)
C6	0,96188(16)	-0,12310(15)	0,77723(10)	0,01759(18)
H6A	1,0653	-0,2615	0,7825	0,026
H6B	0,8898	-0,1449	0,8537	0,026
H6C	1,0266	-0,0486	0,7887	0,026
C3	0,35674(15)	0,37956(15)	0,17735(10)	0,01552(16)
H3A	0,2370	0,4161	0,2201	0,019
H3B	0,3234	0,3696	0,0894	0,019
C2	0,40423(15)	0,55286(15)	0,13881(10)	0,01463(16)
H2	0,5411	0,5147	0,1408	0,018
C1	0,26128(16)	0,76235(15)	0,10109(10)	0,01708(17)
H1A	0,1232	0,8052	0,0982	0,020
H1B	0,3003	0,8647	0,0779	0,020

Продовження таблиці Б2

F1	0,77274(12)	0,53404(11)	0,31378(8)	0,02589(15)
F2	0,58069(11)	0,88916(10)	0,16685(8)	0,02546(15)
F3	0,90363(12)	0,74658(12)	0,27778(8)	0,02710(15)
F4	0,84274(12)	0,66901(12)	0,09893(8)	0,02720(15)
B1	0,77701(18)	0,70789(18)	0,21457(12)	0,01625(19)

Таблиця Б3

Координати та параметри зміщення атомів в структурі 3

[Cu₂(LI)₂(ClO₄)₂]; $T = 200$; $F(000) = 320$; $2\theta_{max} = 55,4$; $N_{вим} = 5123$; $N_{незал} = 2210$; $P = 145$; $R = 0,0438$; $\omega R = 0,1144$; $S = 1,078$; $P - I$; $a = 7,8911(7)$; $b = 8,0996(9)$; $c = 10,4198(10)$ Å; $\alpha = 112,483(3)$; $\beta = 90,2844(19)$; $\gamma = 118,682(2)^\circ$; $V = 525,05(9)$; $Z = 1$.

	x	y	z	$U, \text{Å}^2$
Cu1	-0,00649(6)	-0,10256(6)	-0,18211(4)	0,02830(17)
Cl1	-0,48142(12)	-0,20314(14)	-0,27846(9)	0,0315(2)
S1	-0,28212(13)	-0,59598(14)	-0,02380(9)	0,0314(2)
O1	-0,2991(4)	-0,0320(5)	-0,1777(3)	0,0533(8)
O2	-0,5039(5)	-0,1622(5)	-0,3969(3)	0,0562(8)
O3	-0,6465(4)	-0,2317(6)	-0,2132(3)	0,0546(8)
O4	-0,4737(5)	-0,3915(4)	-0,3277(3)	0,0507(8)
N4	-0,1103(4)	-0,2865(4)	-0,0854(3)	0,0258(6)
N3	-0,1444(4)	-0,2059(5)	0,0497(3)	0,0274(6)
N2	-0,2899(5)	-0,3190(5)	0,2188(3)	0,0351(7)
H21	-0,3468	-0,423	0,2399	0,042
C5	-0,1731(5)	-0,4845(6)	-0,1362(4)	0,0294(7)
C6	-0,1579(6)	-0,6142(6)	-0,2775(4)	0,0379(8)
H61	-0,1779	-0,7416	-0,2788	0,057
H62	-0,0286	-0,5376	-0,2929	0,057

Продовження таблиці Б3

H63	-0,2574	-0,647	-0,3518	0,057
C4	-0,2368(5)	-0,3506(6)	0,0955(4)	0,0278(7)
C3	-0,2577(5)	-0,1192(6)	0,3202(4)	0,0334(8)
H31	-0,3002	-0,1304	0,4052	0,04
H32	-0,3377	-0,0831	0,2787	0,04
C2	-0,0427(5)	0,0518(6)	0,3610(3)	0,0310(8)
H21	0,0523	0,0149	0,3605	0,037
C1	0,0224(6)	0,2558(6)	0,3983(3)	0,0339(8)
H11	-0,0685	0,2983	0,4	0,041
H12	0,1578	0,3533	0,4223	0,041

Таблиця Б4

Координати та параметри зміщення атомів в структурі 4

[Cu(L)NO₃]; $T = 100$; $F(000) = 284$; $2\theta_{max} = 79$; $N_{вим} = 8459$; $N_{незал} = 6900$;
 $P = 141$; $R = 0,0466$; $\omega R = 0,0343$; $S = 1,056$; $P - I$; $a = 7,235(3)$; $b = 7,548(3)$;
 $c = 10,297(4) \text{ \AA}$; $\alpha = 105,42(3)$; $\beta = 98,15(3)$; $\gamma = 112,43(3)^\circ$; $V = 482,0(4)$; $Z = 2$.

	x	y	z	$U, \text{ \AA}^2$
Cu1	0,57775(3)	0,57834(3)	0,68133(2)	0,01261(7)
S1	0,18975(7)	-0,09982(7)	0,47322(5)	0,01402(10)
O1	0,2950(3)	0,6861(3)	0,6800(2)	0,0308(4)
O2	0,2567(3)	0,8531(3)	0,8713(2)	0,0348(4)
O3	0,1088(3)	0,5240(3)	0,7949(2)	0,0312(4)
N1	0,2182(3)	0,6865(3)	0,7824(2)	0,0193(4)
N2	0,4533(3)	0,1392(3)	0,72781(19)	0,0161(3)
H2	0,411(4)	0,037(4)	0,746(3)	0,019
N3	0,4220(2)	0,2864(2)	0,55566(17)	0,0122(3)
N4	0,3167(2)	0,2273(2)	0,41582(17)	0,0123(3)
C4	0,3733(3)	0,1302(3)	0,6002(2)	0,0127(3)

Продовження таблиці Б4

C5	0,1895(3)	0,0338(3)	0,3607(2)	0,0134(3)
C6	0,0538(3)	-0,0697(3)	0,2141(2)	0,0177(4)
H6A	0,1375	-0,0900	0,1497	0,027
H6B	-0,0103	0,0155	0,1914	0,027
H6C	-0,0551	-0,2026	0,2048	0,027
C3	0,6182(3)	0,3254(3)	0,8338(2)	0,0161(4)
H3A	0,7481	0,3591	0,8043	0,019
H3B	0,6431	0,3010	0,9231	0,019
C2	0,5662(3)	0,5039(3)	0,8573(2)	0,0150(4)
H2	0,4246	0,4786	0,8447	0,018
C1	0,7131(3)	0,7002(3)	0,8957(2)	0,0177(4)
H1A	0,8556	0,7289	0,9089	0,021
H1B	0,6733	0,8086	0,9095	0,021

Таблиця Б5

Координати та параметри зміщення атомів в структурі 5

$[\text{Cu}_4(\text{LI})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SiF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $T = 200$; $F(000) = 1340$; $2\theta_{\text{max}} = 56,5$;
 $N_{\text{вим}} = 15081$; $N_{\text{незал}} = 14123$; $P = 623$; $R = 0,0936$; $\omega R = 0,226$; $S = 1,198$; $P - I$;
 $a = 13,0493(10)$; $b = 13,3386(6)$; $c = 15,0976(8)$ Å; $\alpha = 71,95(7)$; $\beta = 68,93(6)$;
 $\gamma = 77,39(7)^\circ$; $V = 2314,6(2)$; $Z = 2$.

	x	y	z	$U, \text{Å}^2$
Cu1	0,47299(7)	0,31668(7)	0,27634(6)	0,0308(2)
Cu2	0,64939(7)	0,51176(7)	0,20719(6)	0,0315(2)
Cu3	0,14311(7)	0,88148(7)	0,24821(6)	0,0346(2)
Cu4	-0,04201(8)	1,11329(7)	0,22769(6)	0,0362(2)
S1	0,58567(19)	0,32403(19)	0,52014(14)	0,0485(5)
S2	0,64638(17)	0,40898(15)	-0,04547(13)	0,0379(4)
S3	-0,11346(17)	0,90667(17)	0,53270(14)	0,0424(5)

Продовження таблиці Б5

S4	0,16518(16)	1,05982(15)	-0,06018(13)	0,0380(4)
Si1	0,47340(17)	0,11149(17)	0,76508(14)	0,0336(4)
Si2	0,05393(18)	0,43637(16)	0,28475(14)	0,0342(4)
F11	0,3930(4)	0,1981(4)	0,7028(3)	0,0466(11)
F12	0,3949(4)	0,1465(4)	0,8670(3)	0,0537(12)
F13	0,5526(4)	0,2048(4)	0,7388(3)	0,0532(12)
F14	0,5555(4)	0,0234(4)	0,8252(3)	0,0546(13)
F15	0,5512(4)	0,0789(4)	0,6608(3)	0,0483(11)
F16	0,3946(5)	0,0165(4)	0,7912(3)	0,0575(13)
F21	-0,001(2)	0,504(2)	0,363(2)	0,208(19)
F22	-0,0516(6)	0,3664(6)	0,3425(4)	0,087(2)
F23	-0,0086(8)	0,5289(8)	0,2209(9)	0,159(5)
F24	0,1348(14)	0,3639(10)	0,2086(12)	0,087(5)
F25	0,1639(5)	0,5043(5)	0,2271(4)	0,0650(15)
F26	0,1254(6)	0,3415(6)	0,3469(6)	0,122(3)
F27	0,060(2)	0,3949(19)	0,1927(9)	0,135(10)
F28	0,037(2)	0,4769(18)	0,3788(11)	0,116(10)
O1	0,3308(4)	0,4692(4)	0,3105(4)	0,0415(12)
O2	0,4890(4)	0,6100(4)	0,2052(4)	0,0417(12)
O3	0,2243(4)	0,9790(4)	0,2981(4)	0,0418(12)
O4	0,1361(5)	0,1689(4)	0,2023(4)	0,0485(14)
O5	0,3331(5)	0,1341(4)	0,0600(4)	0,0446(13)
O6	0,7939(5)	0,7930(5)	0,3450(5)	0,0572(16)
O7	0,1662(5)	0,3948(5)	0,5106(4)	0,0498(14)
O8	0,9826(6)	0,7461(5)	0,1972(4)	0,0592(17)
O9	0,7131(6)	0,0182(6)	0,3190(6)	0,077(2)
N12	0,4879(6)	0,1869(5)	0,4915(4)	0,0414(15)
HN12	0,4772	0,1584	0,5531	0,05

Продовження таблиці Б5

N13	0,5493(5)	0,3333(4)	0,3632(4)	0,0292(12)
N14	0,6030(5)	0,4212(5)	0,3436(4)	0,0349(13)
N22	0,7900(5)	0,4997(5)	-0,0163(5)	0,0415(15)
HN22	0,8226	0,508	-0,0783	0,05
N23	0,6434(5)	0,4299(4)	0,1177(4)	0,0302(12)
N24	0,5562(5)	0,3753(4)	0,1365(4)	0,0286(12)
N32	0,0298(6)	0,7505(5)	0,4685(5)	0,0490(18)
HN32	0,0176	0,7194	0,5299	0,059
N33	0,0056(5)	0,9107(4)	0,3566(4)	0,0308(12)
N34	-0,0557(5)	1,0079(5)	0,3548(4)	0,0325(13)
N42	-0,0342(5)	1,1642(6)	0,0006(5)	0,0444(16)
HN42	-0,0299	1,1863	-0,0603	0,053
N43	0,0425(5)	1,0441(5)	0,1166(4)	0,0324(13)
N44	0,1362(5)	0,9741(4)	0,1203(4)	0,0291(12)
C11	0,3783(7)	0,1999(6)	0,2969(6)	0,0424(18)
H11A	0,427	0,1485	0,2675	0,051
H11B	0,3298	0,2465	0,2661	0,051
C12	0,3783(6)	0,2070(6)	0,3845(6)	0,0404(17)
H12	0,329	0,2591	0,4124	0,048
C13	0,4528(7)	0,1362(6)	0,4379(5)	0,0410(18)
H13A	0,4152	0,0762	0,4833	0,049
H13B	0,5176	0,1089	0,3912	0,049
C14	0,5355(6)	0,2742(6)	0,4515(5)	0,0372(17)
C15	0,6264(6)	0,4251(6)	0,4193(5)	0,0395(18)
C16	0,6829(8)	0,5099(9)	0,4194(7)	0,062(3)
H16A	0,693	0,4958	0,4822	0,093
H16B	0,6386	0,5771	0,4068	0,093
H16C	0,7536	0,5117	0,3693	0,093

Продовження таблиці Б5

C21	0,7610(7)	0,6144(6)	0,1819(6)	0,0438(18)
H21A	0,8171	0,5725	0,2058	0,053
H21B	0,7092	0,6595	0,2173	0,053
C22	0,7547(6)	0,6099(6)	0,0969(6)	0,0395(17)
H22	0,6981	0,6523	0,074	0,047
C23	0,8363(6)	0,5384(6)	0,0372(6)	0,0403(17)
H23A	0,8974	0,577	-0,0086	0,048
H23B	0,8659	0,4784	0,0806	0,048
C24	0,7012(6)	0,4525(5)	0,0236(5)	0,0296(15)
C25	0,5439(6)	0,3593(6)	0,0618(5)	0,0342(16)
C26	0,4612(7)	0,3048(7)	0,0590(6)	0,046(2)
H26A	0,4759	0,301	-0,007	0,069
H26B	0,3893	0,343	0,0809	0,069
H26C	0,4635	0,2343	0,1011	0,069
C31	0,2364(7)	0,7396(6)	0,2325(5)	0,0395(17)
H31A	0,2015	0,7081	0,2059	0,047
H31B	0,2996	0,7719	0,1929	0,047
C32	0,1952(7)	0,7385(6)	0,3286(6)	0,046(2)
H32	0,2326	0,771	0,3522	0,056
C33	0,0985(8)	0,6916(7)	0,3974(6)	0,054(2)
H33A	0,1218	0,621	0,4324	0,065
H33B	0,054	0,6837	0,3611	0,065
C34	-0,0145(6)	0,8490(6)	0,4439(5)	0,0363(16)
C35	-0,1217(6)	1,0189(6)	0,4414(5)	0,0345(16)
C36	-0,1980(7)	1,1127(7)	0,4616(6)	0,053(2)
H36A	-0,2349	1,1008	0,531	0,079
H36B	-0,2518	1,1263	0,4282	0,079
H36C	-0,1577	1,1728	0,439	0,079

Продовження таблиці Б5

C41	-0,1571(7)	1,2476(6)	0,2301(6)	0,0428(18)
H41A	-0,2252	1,2214	0,2552	0,051
H41B	-0,1335	1,2739	0,2689	0,051
C42	-0,0929(7)	1,2473(6)	0,1377(6)	0,0429(18)
H42	-0,0251	1,2738	0,1137	0,051
C43	-0,1273(6)	1,2052(6)	0,0707(6)	0,0415(18)
H43A	-0,1739	1,1494	0,1104	0,05
H43B	-0,1705	1,262	0,0364	0,05
C44	0,0443(6)	1,0949(6)	0,0250(5)	0,0347(16)
C45	0,2065(6)	0,9742(5)	0,0342(5)	0,0330(15)
C46	0,3141(6)	0,9057(6)	0,0185(6)	0,0427(18)
H46A	0,3553	0,9215	-0,0502	0,064
H46B	0,3015	0,8325	0,0411	0,064
H46C	0,3554	0,9188	0,0543	0,064
H1A	0,2832	0,4499	0,3773	0,051
H1B	0,2864	0,4852	0,2673	0,051
H1O4	0,1286	0,2356	0,1984	0,051
H1O5	0,3898	0,0908	0,0687	0,051
H1O6	0,7734	0,7437	0,3994	0,051
H1O7	0,1081	0,4287	0,543	0,051
H1O8	0,9841	0,6792	0,2142	0,051
H1O9	0,689	0,0218	0,2711	0,051
H2A	0,4991	0,6603	0,1416	0,051
H2B	0,4665	0,649	0,2545	0,051
H2O4	0,1494	0,1641	0,1436	0,051
H2O5	0,3426	0,151	-0,0018	0,051
H2O6	0,7557	0,7901	0,3104	0,051
H2O7	0,1534	0,3942	0,4587	0,051

Продовження таблиці Б5

H2O8	0,9952	0,7637	0,2423	0,051
H2O9	0,7839	0,0061	0,2956	0,051
H3A	0,1795	1,0463	0,302	0,051
H3B	0,2962	0,9923	0,2507	0,051

Таблиця Б6

Координати та параметри зміщення атомів в структурі 6

$[\text{Cu}(\text{LI})(\text{CF}_3\text{SO}_3)]_2$; $T = 200$; $F(000) = 736$; $2\theta_{\text{max}} = 56,2$; $N_{\text{вим}} = 5591$;
 $N_{\text{незал}} = 2874$; $P = 172$; $R = 0,0537$; $\omega R = 0,1497$; $S = 1,009$; $P2_1/n$; $a = 7,6412(10)$;
 $b = 20,7907(18)$; $c = 8,6997(11) \text{ \AA}$; $\beta = 113,168(5)^\circ$; $V = 1270,6(3)$; $Z = 2$.

	x	y	z	$U, \text{ \AA}^2$
Cu1	1,00449(9)	0,07934(3)	0,56768(8)	0,0401(2)
S1	0,41580(18)	0,01428(7)	0,23761(19)	0,0484(4)
S2	0,9144(2)	0,12764(8)	0,16003(18)	0,0502(4)
F1	0,9061(6)	0,23806(18)	0,0129(5)	0,0710(11)
F2	1,0265(6)	0,24224(19)	0,2817(5)	0,0754(12)
F3	1,1873(5)	0,20179(18)	0,1516(5)	0,0646(10)
O1	0,8977(8)	0,0977(2)	0,0063(6)	0,0752(15)
O2	0,7344(6)	0,1425(3)	0,1683(6)	0,0805(16)
O3	1,0535(5)	0,0993(2)	0,3108(5)	0,0525(10)
N2	0,5616(7)	-0,0894(2)	0,1464(6)	0,0525(12)
H1N2	0,4448	-0,0991	0,0872	0,063
N3	0,7677(6)	-0,0205(2)	0,3524(5)	0,0375(9)
N4	0,7596(6)	0,0361(2)	0,4380(5)	0,0379(9)
C1	1,0270(8)	-0,1701(3)	0,3439(9)	0,0536(15)
H1A	1,0808	-0,1630	0,2663	0,064
H1B	1,1014	-0,1860	0,4494	0,064
C2	0,8396(8)	-0,1571(3)	0,3031(7)	0,0484(13)

Продовження таблиці Б6

H2	0,7892	-0,1646	0,3830	0,058
C3	0,7103(8)	-0,1314(3)	0,1362(7)	0,0506(14)
H3A	0,7852	-0,1075	0,0879	0,061
H3B	0,6511	-0,1671	0,0624	0,061
C4	0,5970(7)	-0,0370(3)	0,2424(7)	0,0412(12)
C5	0,5868(7)	0,0588(3)	0,3906(7)	0,0421(12)
C6	0,5352(8)	0,1194(3)	0,4557(8)	0,0528(15)
H6A	0,4087	0,1322	0,3836	0,079
H6B	0,6233	0,1528	0,4589	0,079
H6C	0,5404	0,1121	0,5664	0,079
C7	1,0133(8)	0,2065(3)	0,1495(8)	0,0499(13)

Таблиця Б7

Координати та параметри зміщення атомів в структурі 7

[Cu₂(LI)₂(SO₃NH₂)₂]; $T = 200$; $F(000) = 320$; $2\theta_{max} = 57,8$; $N_{вим} = 5263$; $N_{незал} = 2255$; $P = 145$; $R = 0,0556$; $\omega R = 0,1616$; $S = 1,116$; $P - I$; $a = 7,7994(18)$; $b = 8,054(3)$; $c = 10,165(2)$ Å; $\alpha = 96,003(7)$; $\beta = 109,168(4)$; $\gamma = 112,949(5)^\circ$; $V = 535,2(3)$; $Z = 1$.

	x	y	z	$U, \text{Å}^2$
Cu1	0,12336(7)	0,07023(6)	0,69000(5)	0,0316(2)
S1	0,26845(16)	0,55461(15)	0,49556(13)	0,0382(3)
S2	0,57274(15)	0,05866(15)	0,74792(12)	0,0338(3)
O1	0,6962(7)	0,0364(9)	0,6763(5)	0,0833(17)
O2	0,4699(7)	-0,1050(6)	0,7863(6)	0,0872(18)
O3	0,6748(5)	0,2242(5)	0,8626(4)	0,0548(10)
N4	0,0641(5)	0,1987(5)	0,4151(4)	0,0290(7)
N3	0,0936(5)	0,2506(5)	0,5600(4)	0,0280(7)
N2	0,2420(6)	0,5222(5)	0,7508(4)	0,0400(8)

Продовження таблиці Б7

H1N2	0,3094	0,6422	0,7796	0,048
N4	0,3804(5)	0,0805(6)	0,6279(4)	0,0383(8)
H1N4	0,3262	-0,0109	0,5461	0,046
H2N4	0,4335	0,1901	0,6068	0,046
C1	0,1779(8)	0,1221(7)	0,9091(5)	0,0423(10)
H11	0,0519	0,0889	0,9135	0,051
H12	0,2396	0,0437	0,9258	0,051
C2	0,2714(6)	0,2846(6)	0,8783(4)	0,0359(9)
H21	0,3972	0,3149	0,8744	0,043
C3	0,1803(7)	0,4196(6)	0,8498(5)	0,0382(9)
H31	0,0331	0,3504	0,8095	0,046
H32	0,223	0,5076	0,9406	0,046
C4	0,1961(6)	0,4338(5)	0,6152(5)	0,0309(8)
C5	0,1475(6)	0,3415(6)	0,3680(5)	0,0343(9)
C6	0,1431(8)	0,3295(7)	0,2199(5)	0,0455(11)
H61	0,2169	0,2631	0,2047	0,068
H62	0,205	0,4533	0,2092	0,068
H63	0,0047	0,2643	0,1501	0,068

Таблиця Б8

Координати та параметри зміщення атомів в структурі 8

$[\text{Cu}_2(\text{LI})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{SO}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$; $T = 100$; $F(000) = 580$; $2\theta_{\max} = 70,2$; $N_{\text{вим}} = 15534$;
 $N_{\text{незал}} = 7722$; $P = 328$; $R = 0,0292$; $\omega R = 0,0599$; $S = 1,022$; $P - I$; $a = 8,917(3)$;
 $b = 10,554(3)$; $c = 10,968(3)$ Å; $\alpha = 82,13(3)$; $\beta = 88,38(3)$; $\gamma = 66,80(4)^\circ$; $V = 939,4(5)$;
 $Z = 2$.

	x	y	z	$U, \text{Å}^2$
Cu1	0,78633(2)	0,157864(19)	0,148749(17)	0,01007(5)
Cu2	0,88932(2)	-0,192740(19)	0,249769(17)	0,00974(5)
S1	0,63843(5)	-0,06149(4)	-0,12379(3)	0,01204(8)

Продовження таблиці Б8

C15	0,74754(19)	-0,17325(16)	0,00296(13)	0,0108(3)
N14	0,80069(16)	-0,11388(13)	0,07764(11)	0,0095(2)
N13	0,76040(16)	0,02763(13)	0,03888(11)	0,0105(3)
C14	0,67690(19)	0,06890(16)	-0,06747(13)	0,0116(3)
C16	0,7738(2)	-0,32262(17)	0,01930(15)	0,0145(3)
H16A	0,8889	-0,3800	0,0408	0,022
H16B	0,7445	-0,3460	-0,0576	0,022
H16C	0,7055	-0,3405	0,0854	0,022
N12	0,62445(18)	0,19821(15)	-0,12825(13)	0,0142(3)
C13	0,6801(2)	0,30229(17)	-0,09650(15)	0,0143(3)
C12	0,6450(2)	0,33266(16)	0,03342(14)	0,0132(3)
C11	0,7456(2)	0,36657(17)	0,10121(16)	0,0158(3)
S2	1,20207(5)	-0,01609(4)	0,42885(4)	0,01221(8)
C25	1,06359(19)	0,10436(16)	0,32064(14)	0,0110(3)
N24	0,97668(16)	0,05457(13)	0,26477(11)	0,0097(2)
N23	1,01326(16)	-0,08620(13)	0,30485(11)	0,0096(2)
C24	1,12810(19)	-0,13697(16)	0,39302(13)	0,0107(3)
C26	1,0506(2)	0,25125(17)	0,29863(15)	0,0138(3)
H26A	1,0494	0,2810	0,2099	0,021
H26B	1,1444	0,2573	0,3381	0,021
H26C	0,9496	0,3118	0,3335	0,021
N22	1,18449(17)	-0,26592(14)	0,45450(12)	0,0120(3)
C23	1,1606(2)	-0,38217(16)	0,41274(15)	0,0119(3)
C22	0,9856(2)	-0,35561(16)	0,38915(14)	0,0111(3)
C21	0,9389(2)	-0,40394(17)	0,29333(15)	0,0142(3)
S3	0,47516(5)	0,28816(4)	0,33810(3)	0,00957(7)
O13	0,60364(15)	0,16317(12)	0,29561(10)	0,0147(2)
O23	0,39549(15)	0,24319(13)	0,44510(10)	0,0190(3)

Продовження таблиці Б8

O33	0,35714(14)	0,36747(12)	0,23842(10)	0,0139(2)
O43	0,55681(15)	0,37525(12)	0,37798(11)	0,0186(3)
O1	0,63784(15)	-0,10101(13)	0,32700(11)	0,0143(2)
O2	0,55068(16)	0,63936(14)	0,34031(11)	0,0160(3)
HN12	0,568(3)	0,214(2)	-0,194(2)	0,032(7)
H13A	0,623(3)	0,379(2)	-0,1499(18)	0,026(6)
H13B	0,792(2)	0,278(2)	-0,1112(16)	0,014(5)
H11A	0,843(3)	0,366(2)	0,0740(19)	0,028(6)
H11B	0,712(3)	0,400(2)	0,1755(19)	0,021(6)
HN22	1,276(3)	-0,290(3)	0,508(2)	0,054(8)
H23A	1,219(2)	-0,406(2)	0,3423(17)	0,013(5)
H23B	1,211(2)	-0,465(2)	0,4772(16)	0,010(5)
H22	0,915(2)	-0,3278(19)	0,4529(16)	0,010(5)
H21A	1,017(3)	-0,451(2)	0,2419(18)	0,021(5)
H21B	0,834(3)	-0,409(2)	0,2880(18)	0,023(6)
H1A	0,619(3)	-0,017(3)	0,327(2)	0,035(7)
H1B	0,618(3)	-0,128(3)	0,392(2)	0,036(7)
H2B	0,544(2)	0,564(2)	0,3514(17)	0,014(5)
H2A	0,559(3)	0,668(3)	0,402(2)	0,041(8)

Таблиця Б9

Координати та параметри зміщення атомів в структурі 9

$[\text{Cu}_2(\text{LI})_2]\text{SiF}_6 \cdot \{\text{C}_6\text{H}_6\}$; $T = 200$; $F(000) = 332$; $2\theta_{\text{max}} = 58,3$; $N_{\text{вим}} = 5683$; $N_{\text{незал}} = 2553$; $P = 161$; $R = 0,0527$; $\omega R = 0,1263$; $S = 1,111$; $P - I$; $a = 7,8716(10)$; $b = 8,1709(10)$; $c = 10,3149(14)$ Å; $\alpha = 111,591(3)$; $\beta = 110,158(4)$; $\gamma = 91,756(2)^\circ$; $V = 569,59(13)$; $Z = 1$.

	x	y	z	$U, \text{Å}^2$
Cu1	1,16839(5)	0,58632(4)	0,68508(4)	0,02891(10)
S1	1,19181(11)	0,92723(9)	0,43517(8)	0,03282(19)

Продовження таблиці Б9

Si1	1,0000	1,0000	0,0000	0,0244(2)
F1	0,9790(3)	1,1642(3)	0,1465(2)	0,0422(5)
F2	1,1453(2)	0,9238(2)	0,12095(19)	0,0359(5)
F3	0,8207(2)	0,8670(2)	-0,0151(2)	0,0410(5)
N2	0,9424(4)	0,6816(3)	0,1787(3)	0,0346(6)
H1N2	0,9546	0,7587	0,1425	0,041
N3	1,0200(3)	0,6329(3)	0,4024(2)	0,0266(6)
N4	1,1385(3)	0,7188(3)	0,5551(3)	0,0271(6)
C1	0,6105(4)	0,2969(4)	0,1060(3)	0,0326(8)
H1A	0,6493	0,1997	0,0489	0,039
H1B	0,5242	0,2784	0,1444	0,039
C2	0,6800(4)	0,4663(4)	0,1332(3)	0,0297(7)
H2	0,6385	0,5607	0,1906	0,036
C3	0,8215(4)	0,5105(4)	0,0755(3)	0,0324(7)
H3A	0,8948	0,4169	0,0623	0,039
H3B	0,7584	0,5140	-0,0222	0,039
C4	1,0351(4)	0,7267(4)	0,3248(3)	0,0282(7)
C5	1,2334(4)	0,8717(4)	0,5886(3)	0,0284(7)
C6	1,3694(5)	0,9942(4)	0,7408(4)	0,0372(8)
H6A	1,3977	1,1093	0,7407	0,056
H6B	1,4798	0,9452	0,7642	0,056
H6C	1,3181	1,0069	0,8152	0,056
C7	0,5125(5)	0,6184(4)	0,4361(4)	0,0406(8)
H7	0,5207	0,6986	0,3929	0,049
C8	0,3759(4)	0,4678(4)	0,3566(4)	0,0388(9)
H8	0,2931	0,4469	0,2601	0,047
C9	0,3621(4)	0,3491(4)	0,4199(4)	0,0375(8)
H9	0,2698	0,2481	0,3670	0,045

Координати та параметри зміщення атомів в структурі 10

$[\text{Cu}_2(\text{LI})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SiF}_6 \cdot \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NH}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $T = 150$; $F(000) = 1448$;
 $2\theta_{\text{max}} = 59,8$; $N_{\text{вим}} = 107978$; $N_{\text{незал}} = 7037$; $P = 380$; $R = 0,0332$; $\omega R = 0,0736$; $S = 1,062$;
 $P \ 2_1/n$; $a = 8,0730(2)$; $b = 19,7500(5)$; $c = 16,3139(5) \text{ \AA}$; $\alpha = 111,591(3)$;
 $\beta = 102,739(3)$; $\gamma = 91,756(2)^\circ$; $V = 2537,09$; $Z = 4$.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> , Å ²
Cu1	0,70757(3)	0,667409(12)	0,458151(16)	0,01591(6)
Cu2	0,71256(3)	0,842354(12)	0,478262(16)	0,01694(6)
S1	0,18316(6)	0,75775(3)	0,40440(3)	0,01806(10)
S2	1,19047(6)	0,74326(3)	0,62575(3)	0,02180(11)
Si1	0,99667(7)	0,56361(3)	0,24700(4)	0,01839(12)
F1	0,79035(15)	0,55850(7)	0,25324(9)	0,0258(3)
F2	0,93487(17)	0,59690(8)	0,15043(9)	0,0326(3)
F3	0,99096(18)	0,48546(7)	0,20961(10)	0,0352(3)
F4	1,20311(15)	0,57197(7)	0,24249(9)	0,0276(3)
F5	1,05867(16)	0,53465(7)	0,34639(8)	0,0279(3)
F6	1,00426(15)	0,64371(6)	0,28849(9)	0,0251(3)
O1	0,73878(19)	0,70365(9)	0,33277(10)	0,0202(3)
O2	0,7156(2)	0,83846(8)	0,33199(10)	0,0224(3)
O3	0,6064(2)	0,43729(10)	0,22421(13)	0,0331(4)
O4	0,3401(2)	0,43473(11)	0,30853(14)	0,0358(4)
O5	0,11698(19)	0,31981(8)	0,26472(10)	0,0256(3)
N1	0,1237(3)	0,20581(11)	0,25674(12)	0,0234(4)
N13	0,4944(2)	0,72268(8)	0,45576(11)	0,0156(3)
N14	0,4914(2)	0,79342(8)	0,45411(10)	0,0159(3)
N12	0,3032(2)	0,63117(9)	0,42887(12)	0,0201(3)
H12	0,219(4)	0,6194(14)	0,4007(17)	0,024
N23	0,9043(2)	0,78242(8)	0,53663(10)	0,0163(3)

Продовження таблиці Б10

N24	0,9062(2)	0,71160(8)	0,53216(11)	0,0167(3)
N22	1,0822(2)	0,87110(10)	0,60253(13)	0,0257(4)
H22	1,174(4)	0,8805(15)	0,6280(18)	0,031
C1	0,1957(3)	0,26542(12)	0,27937(13)	0,0214(4)
C2	0,3789(3)	0,26481(13)	0,32396(15)	0,0275(5)
H2C	0,3909	0,2855	0,3782	0,041
H2D	0,4444	0,2896	0,2916	0,041
H2E	0,4187	0,2189	0,3307	0,041
C11	0,7374(3)	0,56338(10)	0,45071(15)	0,0238(4)
H11A	0,7604	0,5484	0,5061	0,029
H11B	0,8243	0,5661	0,4217	0,029
C12	0,5765(3)	0,58130(10)	0,41208(14)	0,0207(4)
H12	0,5563	0,5961	0,3567	0,025
C13	0,4301(3)	0,57822(11)	0,45484(14)	0,0222(4)
H13A	0,3752	0,5345	0,4434	0,027
H13B	0,4736	0,5815	0,5150	0,027
C14	0,3405(2)	0,69672(10)	0,43155(12)	0,0155(4)
C15	0,3402(2)	0,81853(10)	0,42922(13)	0,0174(4)
C16	0,2955(3)	0,89175(11)	0,42030(15)	0,0250(4)
H16A	0,3596	0,9130	0,3844	0,037
H16B	0,3218	0,9129	0,4746	0,037
H16C	0,1765	0,8965	0,3962	0,037
C21	0,6827(3)	0,94636(11)	0,48776(15)	0,0255(4)
H21A	0,6276	0,9540	0,5313	0,031
H21B	0,6230	0,9498	0,4323	0,031
C22	0,8505(3)	0,93020(10)	0,50523(14)	0,0222(4)
H22	0,9034	0,9227	0,4608	0,027
C23	0,9534(3)	0,92397(11)	0,59330(14)	0,0246(4)

Продовження таблиці Б10

H23A	1,0085	0,9669	0,6103	0,029
H23B	0,8780	0,9143	0,6306	0,029
C24	1,0466(2)	0,80639(11)	0,58449(13)	0,0185(4)
C25	1,0451(2)	0,68473(11)	0,57501(13)	0,0192(4)
C26	1,0841(3)	0,61079(12)	0,58526(15)	0,0272(5)
H26A	1,2014	0,6048	0,6123	0,041
H26B	1,0622	0,5895	0,5311	0,041
H1A	0,809(4)	0,6852(16)	0,317(2)	0,038(9)
H1B	0,751(4)	0,7431(16)	0,3315(19)	0,033(8)
H2A	0,770(4)	0,8674(16)	0,3142(19)	0,035(8)
H2B	0,622(5)	0,8388(16)	0,307(2)	0,043(9)
H3A	0,530(4)	0,4380(17)	0,251(2)	0,047(10)
H3B	0,660(4)	0,4673(17)	0,236(2)	0,039(9)
H4A	0,274(5)	0,4033(19)	0,297(2)	0,052(10)
H4B	0,295(5)	0,4657(19)	0,298(2)	0,051(11)
H1C	0,177(4)	0,1702(14)	0,2651(18)	0,026(7)
H1D	0,020(4)	0,2047(15)	0,2326(19)	0,033(8)

Таблиця Б11

Координати та параметри зміщення атомів в структурі 11

$[\text{Cu}_2(\text{LI})_2(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_2]$; $T = 200$; $F(000) = 796$; $2\theta_{\max} = 58,4$; $N_{\text{вим}} = 6657$;
 $N_{\text{незал}} = 3464$; $P = 199$; $R = 0,0679$; $\omega R = 0,2198$; $S = 1,13$; $P_{21/c}$; $a = 8,4229(5)$;
 $b = 20,5199(13)$; $c = 8,7247(5)$ Å; $\beta = 92,332(4)^\circ$; $V = 1506,70(16)$; $Z = 2$.

	x	y	z	$U, \text{Å}^2$
Cu1	-0,07404(7)	0,05628(3)	0,86227(6)	0,0422(3)
S1	0,13246(15)	0,15406(6)	1,28490(14)	0,0472(3)
S2	0,26392(14)	0,12912(6)	0,74396(13)	0,0422(3)
O1	0,1779(4)	0,06799(17)	0,7612(4)	0,0498(8)

Продовження таблиці Б11

O2	0,1622(4)	0,18555(18)	0,7262(4)	0,0535(9)
O3	0,3789(4)	0,12414(18)	0,6237(4)	0,0504(9)
N2	0,2519(7)	0,0418(2)	1,3916(5)	0,0591(12)
N3	0,0888(5)	0,0409(2)	1,1625(4)	0,0414(8)
N4	0,0076(5)	0,08584(18)	1,0684(4)	0,0382(8)
C01	0,3772(5)	0,1407(2)	0,9184(5)	0,0391(9)
C1	0,2026(7)	-0,1286(2)	1,2622(6)	0,0541(13)
H1A	0,2984	-0,1374	1,2171	0,065
H1B	0,1177	-0,1573	1,2490	0,065
C02	0,4061(6)	0,2030(2)	0,9745(5)	0,0424(10)
H02	0,3637	0,2391	0,9228	0,051
C2	0,1863(8)	-0,0725(3)	1,3496(7)	0,0663(17)
H2	0,0889	-0,0651	1,3932	0,080
C3	0,3126(9)	-0,0242(3)	1,3774(8)	0,0724(18)
H3A	0,3726	-0,0356	1,4708	0,087
H3B	0,3846	-0,0257	1,2936	0,087
C03	0,4986(6)	0,2111(2)	1,1082(5)	0,0436(10)
H03	0,5169	0,2530	1,1456	0,052
C04	0,5649(6)	0,1582(2)	1,1880(6)	0,0432(10)
C4	0,1602(6)	0,0701(2)	1,2819(5)	0,0443(10)
C5	0,0199(5)	0,1464(2)	1,1156(5)	0,0414(9)
C05	0,5341(7)	0,0962(2)	1,1271(6)	0,0491(11)
H05	0,5785	0,0600	1,1765	0,059
C6	-0,0511(7)	0,2047(2)	1,0386(7)	0,0543(12)
H6A	-0,0508	0,2405	1,1096	0,081
H6B	-0,1583	0,1953	1,0043	0,081
H6C	0,0101	0,2162	0,9521	0,081
C06	0,4395(6)	0,0872(2)	0,9953(6)	0,0487(11)

Продовження таблиці Б11

H06	0,4181	0,0454	0,9588	0,058
C07	0,6628(7)	0,1671(3)	1,3346(6)	0,0546(12)
H07A	0,7544	0,1393	1,3336	0,082
H07B	0,6001	0,1560	1,4202	0,082
H07C	0,6963	0,2117	1,3434	0,082

Таблиця Б12

Координати та параметри зміщення атомів в структурі 12

[Cu₄(LI)₄(C₆H₅SO₃)₄]; $T = 293$; $F(000) = 1536$; $2\theta_{max} = 73,7$; $N_{вум} = 10071$; $N_{незал} = 9516$; $P = 751$; $R = 0,0800$; $\omega R = 0,2309$; $S = 1,031$; $P 2_1$; $a = 8,1972(12)$; $b = 20,2585(10)$; $c = 17,3042(10)$ Å; $\beta = 92,404(6)^\circ$; $V = 2871,0(5)$; $Z = 2$.

	x	y	z	$U, \text{Å}^2$
Cu1	-0,2580(3)	0,23041(11)	-0,05039(10)	0,0208(5)
Cu2	0,3193(4)	0,22962(12)	0,44963(11)	0,0264(6)
Cu3	0,1595(8)	0,32680(13)	0,29654(12)	0,0227(14)
Cu4	-0,1397(4)	0,33244(11)	-0,20432(11)	0,0269(6)
S5	-0,1666(6)	0,44147(19)	0,02146(19)	0,0266(9)
S6	-0,2563(6)	0,12381(19)	-0,2786(2)	0,0260(9)
S7	0,2959(7)	0,1215(2)	0,2218(2)	0,0309(10)
S8	0,0826(5)	0,13975(19)	-0,02687(18)	0,0218(8)
S9	0,4915(6)	0,4194(2)	0,25410(19)	0,0238(8)
S10	-0,0207(6)	0,1425(2)	0,47585(19)	0,0262(9)
S11	0,2360(7)	0,4414(2)	0,5182(2)	0,0328(10)
S12	-0,4819(6)	0,4184(2)	-0,23464(19)	0,0264(8)
C1	0,324(3)	0,3632(8)	0,5213(8)	0,026(3)
N2	-0,1749(17)	0,2344(7)	-0,2143(6)	0,019(2)
C3	-0,168(2)	0,2018(8)	-0,2795(8)	0,023(3)
O4	0,0116(17)	0,2061(7)	-0,0196(6)	0,030(3)

Продовження таблиці Б12

N5	-0,2353(17)	0,3297(7)	-0,0431(6)	0,022(3)
N6	-0,1508(17)	0,3677(6)	-0,0965(7)	0,020(3)
N7	0,2332(19)	0,2335(7)	0,2841(6)	0,024(3)
N8	0,205(2)	0,3682(7)	0,4001(7)	0,026(3)
N9	-0,336(2)	0,3421(7)	0,0823(7)	0,029(3)
H9	-0,3363	0,3661	0,1232	0,034
N10	0,304(2)	0,1929(7)	0,3430(7)	0,026(3)
N11	0,2921(19)	0,3287(8)	0,4561(6)	0,026(3)
C12	0,011(3)	0,3223(10)	0,1984(8)	0,035(4)
H12	-0,0606	0,2932	0,2212	0,042
N13	-0,2529(18)	0,1959(6)	-0,1582(6)	0,021(3)
O14	0,2202(15)	0,1313(6)	0,0279(6)	0,029(3)
C15	0,1579(19)	0,1379(8)	-0,1200(7)	0,020(3)
C16	-0,256(3)	0,3630(7)	0,0211(9)	0,028(4)
C17	-0,370(2)	0,1668(7)	0,0251(8)	0,023(3)
H17A	-0,4777	0,1623	0,0070	0,027
H17B	-0,2953	0,1331	0,0171	0,027
C18	0,119(3)	0,2953(9)	0,1362(8)	0,031(4)
H18A	0,0611	0,2988	0,0863	0,038
H18B	0,2165	0,3222	0,1346	0,038
C19	0,223(3)	0,2015(8)	0,2162(8)	0,026(3)
C20	0,344(2)	0,1362(8)	0,3189(8)	0,027(4)
N21	0,166(2)	0,2269(8)	0,1494(7)	0,035(4)
H21	0,1563	0,2004	0,1106	0,042
O22	-0,4147(17)	0,3514(7)	-0,2408(7)	0,031(3)
C23	0,011(2)	0,3866(9)	0,2228(9)	0,024(3)
H23A	0,0808	0,4170	0,2012	0,029
H23B	-0,0584	0,3998	0,2611	0,029

Продовження таблиці Б12

C24	0,443(3)	0,1668(10)	0,5284(9)	0,033(4)
H24A	0,5517	0,1643	0,5145	0,040
H24B	0,3724	0,1320	0,5169	0,040
O25	0,373(2)	0,4709(7)	0,2604(7)	0,036(3)
C26	-0,321(2)	0,2222(8)	0,0630(7)	0,023(3)
H26	-0,2121	0,2240	0,0798	0,027
C27	-0,300(2)	0,1387(8)	-0,1826(8)	0,0211(16)
O28	-0,038(2)	0,0873(7)	-0,0252(7)	0,037(3)
C29	-0,564(2)	0,4214(8)	-0,1412(8)	0,023(3)
O30	0,6177(15)	0,4338(6)	0,1987(6)	0,027(2)
O31	0,099(2)	0,0901(8)	0,4861(7)	0,040(3)
C32	0,493(2)	0,2795(10)	0,5865(9)	0,030(4)
H32A	0,5413	0,2731	0,6381	0,036
H32B	0,5807	0,2822	0,5508	0,036
O33	0,4203(18)	0,3547(6)	0,2404(6)	0,030(3)
N34	-0,101(2)	0,2244(8)	-0,3434(7)	0,035(4)
H34	-0,1105	0,2010	-0,3848	0,042
C35	-0,108(2)	0,4258(8)	-0,0715(8)	0,0211(16)
C36	0,257(3)	0,1905(9)	-0,1438(10)	0,035(4)
H36	0,2826	0,2255	-0,1106	0,042
O37	0,0487(19)	0,2096(7)	0,4788(6)	0,034(3)
O38	-0,6188(16)	0,4279(7)	-0,2905(6)	0,033(3)
C39	-0,524(3)	0,4730(11)	-0,0917(10)	0,038(5)
H39	-0,4545	0,5066	-0,1067	0,046
C40	0,076(3)	0,4781(9)	0,3775(9)	0,032(4)
H40A	-0,0317	0,4626	0,3623	0,048
H40B	0,1341	0,4887	0,3322	0,048
H40C	0,0668	0,5168	0,4091	0,048

Продовження таблиці Б12

C41	-0,015(4)	0,2859(12)	-0,3460(10)	0,057(7)
H41A	0,0855	0,2814	-0,3145	0,069
H41B	0,0164	0,2930	-0,3989	0,069
O42	-0,1544(18)	0,1370(7)	0,5283(6)	0,035(3)
O43	-0,361(2)	0,4694(7)	-0,2364(7)	0,042(4)
C44	-0,090(3)	0,0738(12)	0,3431(11)	0,044(5)
H44	-0,0276	0,0396	0,3650	0,053
C45	-0,172(3)	0,0675(13)	0,2685(13)	0,050(6)
H45	-0,1687	0,0273	0,2427	0,061
C46	-0,108(3)	0,1334(8)	0,3801(8)	0,029(4)
C47	-0,422(2)	0,2803(9)	0,0808(8)	0,027(3)
H47A	-0,5116	0,2831	0,0425	0,032
H47B	-0,4685	0,2735	0,1308	0,032
C48	-0,720(3)	0,3705(12)	-0,0455(12)	0,041(5)
H48	-0,7821	0,3350	-0,0292	0,049
N50	0,402(2)	0,3416(8)	0,5844(7)	0,036(4)
H50	0,3987	0,3649	0,6258	0,044
C51	-0,024(3)	0,4789(9)	-0,1160(9)	0,030(4)
H51A	0,0111	0,5135	-0,0813	0,045
H51B	-0,0989	0,4965	-0,1549	0,045
H51C	0,0687	0,4605	-0,1402	0,045
C52	0,389(3)	0,2218(10)	0,5659(8)	0,033(4)
H52	0,2797	0,2229	0,5791	0,040
C53	0,199(4)	0,0817(12)	-0,2395(11)	0,049(6)
H53	0,1841	0,0446	-0,2709	0,059
C54	0,165(2)	0,4252(8)	0,4225(8)	0,0211(16)
C55	0,678(3)	0,4619(11)	0,4678(11)	0,045(5)
H55	0,6733	0,4963	0,5031	0,054

Продовження таблиці Б12

C56	0,131(2)	0,0833(10)	-0,1688(10)	0,030(4)
H56	0,0679	0,0482	-0,1529	0,036
C57	0,288(3)	0,1343(12)	-0,2649(10)	0,039(5)
H57	0,3304	0,1332	-0,3139	0,046
C59	-0,023(3)	0,3951(11)	-0,2797(9)	0,038(5)
H59A	0,0879	0,3939	-0,2661	0,046
H59B	-0,0857	0,4311	-0,2657	0,046
C60	0,595(2)	0,4147(9)	0,3462(8)	0,027(3)
C62	0,592(3)	0,4671(11)	0,3980(10)	0,043(6)
H62	0,5326	0,5051	0,3858	0,052
C66	0,315(3)	0,1887(11)	-0,2183(10)	0,041(5)
H66	0,3729	0,2246	-0,2367	0,049
C68	-0,685(3)	0,4220(10)	0,0061(10)	0,045(5)
H68	-0,7258	0,4214	0,0555	0,054
C71	-0,384(3)	0,0866(9)	-0,1370(9)	0,032(4)
H71A	-0,4285	0,0535	-0,1717	0,047
H71B	-0,4705	0,1064	-0,1094	0,047
H71C	-0,3069	0,0665	-0,1010	0,047
C79	-0,591(3)	0,4733(11)	-0,0171(12)	0,039(4)
H79	-0,5705	0,5087	0,0161	0,047
C83	0,768(3)	0,4091(11)	0,4863(9)	0,041(5)
H83	0,8292	0,4080	0,5329	0,050
C86	0,419(3)	0,0831(11)	0,3670(9)	0,046(6)
H86A	0,4431	0,0460	0,3349	0,069
H86B	0,3455	0,0699	0,4057	0,069
H86C	0,5189	0,0991	0,3917	0,069
C96	-0,203(4)	0,1845(12)	0,3482(13)	0,060(8)
H96	-0,2196	0,2229	0,3762	0,072

Продовження таблиці Б12

C98	-0,096(2)	0,3426(10)	-0,3216(9)	0,034(4)
H98	-0,2072	0,3457	-0,3341	0,041
C	0,772(3)	0,3547(11)	0,4353(11)	0,037(4)
H	0,8308	0,3168	0,4487	0,044
C2	-0,256(3)	0,1181(14)	0,2348(10)	0,054(7)
H2	-0,3011	0,1136	0,1849	0,065
C5	-0,273(5)	0,1776(14)	0,2754(17)	0,075(10)
H5	-0,3323	0,2123	0,2529	0,090
C6	-0,667(3)	0,3705(11)	-0,1193(11)	0,041(5)
H6	-0,6983	0,3373	-0,1540	0,049
C99	0,684(3)	0,3592(9)	0,3641(11)	0,035(4)
H99	0,6870	0,3244	0,3290	0,042

Таблиця Б13

Координати та параметри зміщення атомів в структурі 13

[Cu₄(L2)₄]; $T = 150$; $F(000) = 332$; $2\theta_{max} = 58,1$; $N_{вим} = 8593$; $N_{незал} = 2802$;
 $P = 145$; $R = 0,0486$; $\omega R = 0,1158$; $S = 1,228$; $I 4_1/a$; $a = 13,6319(5)$; $c = 25,1706(11)$
 Å ; $V = 4677,4(3)$; $Z = 4$.

	x	y	z	$U, \text{Å}^2$
Cu1	0,59213	0,64309	0,11957	0,03535(18)
S1	0,46636	0,61599	-0,04071	0,0356(2)
N3	0,55644	0,63914	0,04803	0,0368(7)
N4	0,62787	0,64384	0,00905	0,0351(7)
N2	0,38710	0,62164	0,05870	0,0346(7)
C4	0,46573	0,62625	0,02878	0,0333(8)
C5	0,59332	0,63327	-0,03820	0,0341(8)
C3	0,29367	0,60522	0,03115	0,0389(8)
H3A	0,29916	0,54746	0,00896	0,047

Продовження таблиці Б13

H3B	0,28014	0,66048	0,00811	0,047
C2	0,21099	0,59226	0,06879	0,0440(9)
H2	0,21985	0,54818	0,09655	0,053
C1	0,12878	0,63632	0,06641	0,0562(12)
H1A	0,11678	0,68102	0,03931	0,067
H1B	0,08093	0,62369	0,09178	0,067
C6	0,65370	0,63596	-0,08612	0,0380(8)
C7	0,62305	0,59470	-0,13368	0,0438(9)
H7	0,56211	0,56477	-0,13550	0,053
C8	0,68252	0,59742	-0,17903	0,0532(11)
H8	0,66152	0,56901	-0,21065	0,064
C9	0,77160	0,64218	-0,17639	0,0581(12)
H9	0,81111	0,64451	-0,20648	0,070
C10	0,80339	0,68366	-0,12994	0,0592(12)
H10	0,86372	0,71491	-0,12883	0,071
C11	0,74561	0,67924	-0,08423	0,0497(10)
H11	0,76863	0,70529	-0,05243	0,060

Таблиця Б14

Координати та параметри зміщення атомів в структурі 14

$[\text{Cu}_2(\text{L3})(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $T = 150$; $F(000) = 560$; $2\theta_{\text{max}} = 58,7$; $N_{\text{вим}} = 8829$;
 $N_{\text{незал}} = 3994$; $P = 250$; $R = 0,1239$; $\omega R = 0,0844$; $S = 1,086$; $P - I$; $a = 7,879(3)$;
 $b = 8,960(3)$; $c = 13,816(4) \text{ \AA}$; $\alpha = 71,62(3)$; $\beta = 75,03(3)$; $\gamma = 83,53(3)^\circ$; $V = 893,7(6)$; $Z = 2$.

	x	y	z	$U, \text{ \AA}^2$
Cu1	0,18377(13)	0,72304(12)	0,15801(8)	0,0283(3)
Cu2	0,32399(14)	0,80380(12)	0,36362(8)	0,0306(3)
S1	0,1731(3)	0,3092(2)	0,44555(17)	0,0297(5)

Продовження таблиці Б14

S41	-0,0444(3)	0,9754(2)	0,26921(17)	0,0274(5)
S31	0,6104(3)	0,7940(2)	0,14876(17)	0,0289(5)
O41	0,0900(7)	0,9863(7)	0,3211(5)	0,0305(13)
O42	-0,1561(7)	0,8427(7)	0,3228(5)	0,0330(14)
O43	-0,1429(8)	1,1217(7)	0,2397(5)	0,0326(14)
O31	0,4724(7)	0,7945(7)	0,0960(5)	0,0317(13)
O32	0,6566(8)	0,6407(7)	0,2110(5)	0,0369(15)
O33	0,7619(7)	0,8839(7)	0,0777(4)	0,0315(13)
O51	0,5516(8)	0,3326(8)	0,2103(6)	0,0418(16)
H51A	0,6455	0,2768	0,2231	0,063
H51B	0,5626	0,4289	0,2090	0,063
O52	0,3821(8)	0,1781(8)	0,1148(5)	0,0396(16)
H52A	0,4358	0,2194	0,1474	0,059
H52B	0,4531	0,1723	0,0561	0,059
N11	0,1186(9)	0,3503(8)	0,2550(5)	0,0290(15)
H11	0,1191	0,2468	0,2747	0,035
N3	0,1934(9)	0,5678(7)	0,2938(5)	0,0257(15)
N4	0,2254(9)	0,6066(8)	0,3776(6)	0,0288(15)
N21	0,2312(9)	0,4893(8)	0,5567(5)	0,0300(16)
H21	0,1880	0,4105	0,6118	0,036
N41	0,0697(9)	0,9396(8)	0,1565(5)	0,0301(16)
H41A	0,1564	1,0105	0,1265	0,036
H41B	-0,0044	0,9618	0,1127	0,036
N31	0,5170(9)	0,8945(8)	0,2353(6)	0,0312(16)
H31A	0,4736	0,9873	0,1983	0,037
H31B	0,6054	0,9185	0,2586	0,037
C11	0,1486(12)	0,6939(10)	0,0218(7)	0,0322(19)
H11A	0,0273	0,7174	0,0243	0,039

Продовження таблиці Б14

H11B	0,2337	0,7678	-0,0236	0,039
C12	0,2005(11)	0,5549(9)	0,0831(7)	0,0306(19)
H12	0,3223	0,5328	0,0798	0,037
C13	0,0711(12)	0,4353(10)	0,1557(7)	0,033(2)
H13A	-0,0453	0,4887	0,1710	0,040
H13B	0,0601	0,3583	0,1198	0,040
C2	0,1608(10)	0,4188(9)	0,3171(7)	0,0274(18)
C5	0,2144(10)	0,4856(10)	0,4619(7)	0,0267(17)
C23	0,3143(12)	0,6120(10)	0,5754(7)	0,033(2)
H23A	0,4434	0,5975	0,5526	0,040
H23B	0,2853	0,5968	0,6519	0,040
C22	0,2642(12)	0,7776(11)	0,5217(7)	0,035(2)
H22	0,1435	0,8047	0,5237	0,042
C21	0,3842(12)	0,8909(11)	0,4703(7)	0,035(2)
H21A	0,5056	0,8661	0,4674	0,042
H21B	0,3469	0,9948	0,4372	0,042

Таблиця Б15

Координати та параметри зміщення атомів в структурі 15

$[\text{Cu}_2(\text{L4})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{SiF}_6)] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$; $T = 260$; $F(000) = 1380$; $2\theta_{\text{max}} = 58,0$;
 $N_{\text{вим}} = 24572$; $N_{\text{незал}} = 5649$; $P = 412$; $R = 0,0369$; $\omega R = 0,0828$; $S = 1,049$; $P \ 2_1/n$;
 $a = 11,899(4)$; $b = 11,442(4)$; $c = 17,678(5) \text{ \AA}$; $\beta = 102,04(3)^\circ$; $V = 2353,9(13)$; $Z = 4$.

	x	y	z	$U, \text{ \AA}^2$	G
C24	-0,3873(2)	-1,0688(2)	0,07294(15)	0,0321(6)	
C25	-0,4799(2)	-0,9721(2)	0,16465(16)	0,0305(6)	
C14	-0,3561(3)	-0,5332(2)	0,05978(17)	0,0357(7)	
C15	-0,3182(3)	-0,6313(2)	-0,05172(16)	0,0353(7)	
Cu1	-0,26289(3)	-0,86456(3)	0,02532(2)	0,03965(12)	

Продовження таблиці Б15

N12	-0,5426(2)	-0,9414(3)	0,21542(17)	0,0434(7)	
H12A	-0,562(3)	-0,869(3)	0,211(2)	0,052	
H12B	-0,590(3)	-0,987(3)	0,230(2)	0,052	
N13	-0,36247(19)	-0,9572(2)	0,08057(13)	0,0312(5)	
N24	-0,4136(2)	-0,9013(2)	0,13454(13)	0,0320(5)	
N22	-0,2988(3)	-0,6624(3)	-0,12019(16)	0,0537(8)	
H22A	-0,288(3)	-0,737(3)	-0,139(2)	0,064	
H22B	-0,288(3)	-0,609(3)	-0,150(2)	0,064	
N23	-0,3555(2)	-0,6453(2)	0,06740(13)	0,0327(5)	
N14	-0,3312(2)	-0,7043(2)	0,00340(12)	0,0338(5)	
O1	-0,1575(2)	-0,7886(2)	0,14329(14)	0,0535(6)	
H1A	-0,1317	-0,7155	0,1371	0,080	
H1B	-0,0955	-0,8336	0,1620	0,080	
O2	0,0394(2)	-0,9116(3)	0,15841(17)	0,0727(8)	
H2A	0,0713	-0,9607	0,1940	0,109	
H2B	0,0844	-0,8516	0,1583	0,109	
S11	-0,47951(7)	-1,11532(6)	0,13071(4)	0,03665(18)	
S12	-0,33947(8)	-1,16900(7)	0,01339(5)	0,0477(2)	
S21	-0,33098(8)	-0,48476(7)	-0,02800(5)	0,0456(2)	
C23A	-0,2451(6)	-1,0907(5)	-0,0365(4)	0,0449(17)	0,617(10)
H23A	-0,1995	-1,1480	-0,0572	0,054	0,617(10)
H23B	-0,2926	-1,0510	-0,0802	0,054	0,617(10)
C22A	-0,1651(5)	-1,0035(4)	0,0071(4)	0,0404(17)	0,617(10)
H22A	-0,1392	-1,0130	0,0601	0,048	0,617(10)
C21A	-0,1303(15)	-0,9146(16)	-0,0265(11)	0,054(5)	0,617(10)
H21A	-0,1555	-0,9041	-0,0795	0,065	0,617(10)
H21B	-0,0800	-0,8611	0,0022	0,065	0,617(10)
C13A	-0,4091(3)	-0,5095(3)	0,2051(2)	0,0449(9)	0,88

Продовження таблиці Б15

H13A	-0,4137	-0,4558	0,2468	0,054	0,88
H13B	-0,4841	-0,5453	0,1888	0,054	0,88
C12A	-0,3229(4)	-0,6045(3)	0,2367(2)	0,0415(9)	0,88
H12A	-0,2485	-0,5999	0,2282	0,050	0,88
C11A	-0,3530(8)	-0,6966(5)	0,2773(4)	0,0501(19)	0,88
H11A	-0,4272	-0,7019	0,2860	0,060	0,88
H11B	-0,2993	-0,7542	0,2962	0,060	0,88
Cu2A	-0,36197(18)	-0,7398(3)	0,1618(2)	0,0345(4)	0,88
S22A	-0,37812(15)	-0,42713(12)	0,12585(9)	0,0447(3)	0,88
C23B	-0,2026(9)	-1,1074(8)	0,0012(7)	0,042(3)	0,383(10)
H23C	-0,1555	-1,0932	0,0521	0,051	0,383(10)
H23D	-0,1635	-1,1657	-0,0237	0,051	0,383(10)
C22B	-0,2086(7)	-0,9980(7)	-0,0438(6)	0,034(2)	0,383(10)
H22B	-0,2687	-0,9927	-0,0867	0,041	0,383(10)
C22B	-0,135(2)	-0,902(3)	-0,0297(15)	0,034(5)	0,383(10)
H22C	-0,0738	-0,9021	0,0124	0,041	0,383(10)
H22D	-0,1482	-0,8375	-0,0625	0,041	0,383(10)
C13B	-0,298(3)	-0,510(3)	0,2236(19)	0,065(9)	0,12
H13C	-0,2242	-0,5457	0,2237	0,078	0,12
H13D	-0,2866	-0,4536	0,2655	0,078	0,12
C12B	-0,376(2)	-0,603(2)	0,2419(15)	0,027(6)	0,12
H12B	-0,4533	-0,5838	0,2353	0,032	0,12
C11B	-0,345(4)	-0,712(2)	0,267(3)	0,018(8)	0,12
H11C	-0,2684	-0,7356	0,2748	0,022	0,12
H11D	-0,4001	-0,7645	0,2772	0,022	0,12
Cu2B	-0,3927(13)	-0,736(2)	0,1605(14)	0,033(3)	0,12
S22B	-0,3398(9)	-0,4323(12)	0,1362(7)	0,035(3)	0,12
F1	-0,62718(17)	-0,70348(17)	0,16507(10)	0,0531(5)	

Продовження таблиці Б15

F2	-0,81507(19)	-0,63711(17)	0,27744(12)	0,0641(6)	
Si1	-0,72257(8)	-0,67000(7)	0,21978(5)	0,0384(2)	
F3A	-0,7269(6)	-0,8125(4)	0,2448(4)	0,0351(13)	0,428(3)
F5A	-0,7214(8)	-0,5319(4)	0,1966(4)	0,0492(14)	0,428(3)
F6A	-0,6161(5)	-0,6498(7)	0,2977(3)	0,0509(17)	0,428(3)
F3B	-0,7584(8)	-0,8120(5)	0,2227(6)	0,0309(19)	0,288(3)
F4B	-0,8174(7)	-0,6539(12)	0,1374(4)	0,055(3)	0,288(3)
F5B	-0,6735(9)	-0,5315(5)	0,2150(6)	0,0382(18)	0,288(3)
F6B	-0,6144(7)	-0,6912(11)	0,2998(4)	0,047(2)	0,288(3)
F3C	-0,7978(15)	-0,7868(13)	0,1936(11)	0,069(4)	0,168(3)
F4C	-0,8099(11)	-0,5889(17)	0,1521(8)	0,052(3)	0,168(3)
F5C	-0,6468(12)	-0,5443(11)	0,2502(12)	0,060(4)	0,168(3)
F6C	-0,6360(12)	-0,7418(14)	0,2924(6)	0,038(3)	0,168(3)
F3D	-0,8290(15)	-0,7443(19)	0,1626(12)	0,065(6)	0,116(3)
F4D	-0,7765(17)	-0,5445(12)	0,1737(9)	0,023(3)	0,116(3)
F5D	-0,6264(15)	-0,590(2)	0,2817(12)	0,063(6)	0,116(3)
F6D	-0,6817(17)	-0,7901(13)	0,2728(10)	0,026(3)	0,116(3)
C2	-0,0535(7)	-0,4794(9)	0,0952(6)	0,075(3)	0,5
C3	-0,001(3)	-0,379(2)	0,0769(18)	0,100(11)	0,5
H3A	0,0722	-0,3702	0,1111	0,150	0,5
H3B	-0,0487	-0,3127	0,0821	0,150	0,5
H3C	0,0088	-0,3837	0,0245	0,150	0,5
N1	-0,0887(8)	-0,5623(9)	0,1155(6)	0,089(3)	0,5
F4A	-0,8329(5)	-0,6949(7)	0,1425(4)	0,0542(16)	0,428(3)
O4	-0,011(2)	-0,3481(18)	0,0721(15)	0,097(5)	0,5
O3	-0,0385(6)	-0,6046(6)	0,0816(4)	0,0777(18)	0,5

*G – коефіцієнт заповнення правильної системи точок

Координати та параметри зміщення атомів в структурі 16

[Cu₂(L4)₂(H₂O)(NO₃)₂]; $T = 100$; $F(000) = 1240$; $2\theta_{max} = 64,6$; $N_{вим} = 11883$;
 $N_{незал} = 6647$; $P = 346$; $R = 0,0750$; $\omega R = 0,0452$; $S = 1,008$; $P 2_1/c$; $a = 7,379(3)$;
 $b = 18,780(5)$; $c = 14,702(4)$ Å; $\beta = 94,82(3)^\circ$; $V = 2030,2(11)$; $Z = 4$.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> , Å ²	<i>G</i>
Cu1A	0,6758(2)	0,54841(9)	0,28897(8)	0,0254(2)	0,765(6)
Cu1B	0,6292(7)	0,5656(2)	0,2979(3)	0,0226(6)	0,235(6)
Cu2A	0,4280(2)	0,67847(8)	0,15853(14)	0,0280(2)	0,794(7)
Cu2B	0,4045(8)	0,6712(3)	0,1832(4)	0,0222(7)	0,206(7)
S11	0,88194(11)	0,77496(4)	0,33415(5)	0,03405(17)	
S12A	0,9467(2)	0,64460(14)	0,45789(9)	0,0351(4)	0,765(6)
S12B	0,9288(9)	0,6667(3)	0,4581(4)	0,0348(14)	0,235(6)
S21	0,32163(10)	0,45394(3)	0,06167(5)	0,02596(15)	
S22	0,09397(10)	0,58465(4)	0,02178(5)	0,02980(16)	
O1	0,3426(4)	0,61593(15)	0,31989(18)	0,0561(8)	
H1A	0,262(7)	0,578(3)	0,323(3)	0,084	
H1B	0,326(6)	0,647(2)	0,373(3)	0,084	
O21	0,5703(3)	0,69954(12)	0,00949(15)	0,0405(5)	
O22	0,4733(3)	0,80878(11)	0,00474(15)	0,0381(5)	
O23	0,4103(4)	0,73874(12)	-0,10980(15)	0,0468(6)	
N12	0,4863(4)	0,74886(13)	-0,03207(16)	0,0321(6)	
N21	0,6913(4)	0,81795(15)	0,17938(18)	0,0358(6)	
H12A	0,750(5)	0,8612(18)	0,189(2)	0,043	
H12B	0,624(5)	0,8080(19)	0,132(2)	0,043	
N13	0,7304(3)	0,65507(13)	0,29752(15)	0,0280(5)	
N14	0,6605(3)	0,70080(12)	0,22911(15)	0,0264(5)	
N22	0,6172(4)	0,40718(13)	0,16391(18)	0,0301(5)	
H22A	0,717(5)	0,4157(17)	0,196(2)	0,036	

Продовження таблиці Б16

H22B	0,585(5)	0,3677(17)	0,146(2)	0,036	
N23	0,4050(3)	0,57409(11)	0,13393(15)	0,0231(4)	
N24	0,5332(3)	0,52684(12)	0,17360(14)	0,0238(4)	
C14	0,8423(4)	0,68604(17)	0,35797(19)	0,0318(6)	
C15	0,7307(4)	0,76500(15)	0,23714(19)	0,0287(6)	
C13A	0,7803(6)	0,5763(2)	0,4787(3)	0,0313(10)	0,765(6)
H13A	0,8043	0,5588	0,5421	0,038	0,765(6)
H13B	0,6575	0,5979	0,4732	0,038	0,765(6)
C13B	0,8942(19)	0,5707(7)	0,4540(9)	0,033(3)	0,235(6)
H13C	0,9706	0,5504	0,4082	0,040	0,235(6)
H13D	0,9375	0,5505	0,5141	0,040	0,235(6)
C12A	0,7815(6)	0,5150(2)	0,4155(2)	0,0320(10)	0,765(6)
H12A	0,8945	0,5027	0,3932	0,038	0,765(6)
C12B	0,7029(16)	0,5471(6)	0,4311(7)	0,019(2)	0,235(6)
H12B	0,6054	0,5772	0,4447	0,023	0,235(6)
C11A	0,6328(11)	0,4744(4)	0,3864(4)	0,0318(13)	0,765(6)
H11A	0,5172	0,4850	0,4071	0,038	0,765(6)
H11B	0,6456	0,4359	0,3456	0,038	0,765(6)
C11B	0,669(4)	0,4866(14)	0,3933(19)	0,038(7)	0,235(6)
H11C	0,7658	0,4562	0,3796	0,045	0,235(6)
H11D	0,5463	0,4720	0,3791	0,045	0,235(6)
C24	0,2827(4)	0,54435(13)	0,07774(17)	0,0227(5)	
C25	0,5102(4)	0,46214(14)	0,14025(18)	0,0247(5)	
C23A	0,0483(5)	0,65593(18)	0,1045(3)	0,0288(9)	0,794(7)
H23A	-0,0763	0,6745	0,0898	0,035	0,794(7)
H23B	0,0539	0,6353	0,1667	0,035	0,794(7)
C23B	0,0940(17)	0,6732(6)	0,0521(8)	0,020(3)	0,206(7)
H23C	0,1816	0,6983	0,0159	0,024	0,206(7)

Продовження таблиці Б16

H23D	-0,0281	0,6927	0,0336	0,024	0,206(7)
C22A	0,1794(5)	0,71578(19)	0,1038(3)	0,0298(9)	0,794(7)
H22A	0,2256	0,7269	0,0471	0,036	0,794(7)
C22B	0,1379(17)	0,6907(7)	0,1468(9)	0,021(3)	0,206(7)
H22B	0,1072	0,6591	0,1936	0,025	0,206(7)
C21A	0,2400(13)	0,7564(4)	0,1775(7)	0,0273(14)	0,794(7)
H21A	0,1975	0,7472	0,2356	0,033	0,794(7)
H21B	0,3244	0,7938	0,1705	0,033	0,794(7)
C21B	0,220(6)	0,750(2)	0,167(3)	0,047(13)	0,206(7)
H21C	0,2503	0,7817	0,1197	0,057	0,206(7)
H21D	0,2501	0,7629	0,2291	0,057	0,206(7)
O11	0,9655(3)	0,52030(11)	0,22839(16)	0,0409(5)	
O12	0,9797(3)	0,40739(11)	0,25601(18)	0,0424(6)	
O13	1,2039(3)	0,47483(12)	0,30109(17)	0,0440(6)	
N11	1,0495(3)	0,46788(13)	0,26096(17)	0,0291(5)	

Таблиця Б17

Координати та параметри зміщення атомів в структурі 17

$[\text{Cu}_2(\text{L4})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{BF}_4)](\text{BF}_4)$; $T = 293$; $F(000) = 658$; $2\theta_{\text{max}} = 57,4$; $N_{\text{вим}} = 9878$;
 $N_{\text{незал}} = 5186$; $P = 319$; $R = 0,1224$; $\omega R = 0,2801$; $S = 1,024$; $P - I$; $a = 8,2440(15)$;
 $b = 10,6277(18)$; $c = 14,097(3) \text{ \AA}$; $\alpha = 74,189(15)$; $\beta = 88,623(15)$; $\gamma = 68,283(16)^\circ$;
 $V = 1100,0(4)$; $Z = 2$.

	x	y	z	$U, \text{ \AA}^2$	G
Cu1	0,1989(2)	0,68269(14)	0,20954(10)	0,0320(5)	
Cu2	0,4061(2)	0,31883(15)	0,29361(11)	0,0407(5)	
S3	0,2080(5)	0,5215(3)	0,5374(2)	0,0354(8)	
S4	0,2435(5)	0,4721(3)	-0,0305(2)	0,0391(9)	
S5	0,5021(5)	0,2438(3)	0,5566(2)	0,0412(9)	

Продовження таблиці Б17

S6	0,2357(5)	0,7622(3)	-0,0542(2)	0,0438(9)	
F1	1,2322(11)	0,0990(8)	0,3047(6)	0,050(2)	
N23	0,3265(13)	0,4408(9)	0,3858(7)	0,028(2)	
N24	0,1978(14)	0,5778(9)	0,3485(7)	0,032(2)	
N13	0,2663(14)	0,5595(10)	0,1189(7)	0,032(2)	
F2	-0,1903(13)	0,8721(10)	0,2103(7)	0,070(3)	
F3	-0,3318(16)	0,7142(10)	0,2333(7)	0,086(4)	
F4	0,9637(14)	0,2607(10)	0,2525(6)	0,071(3)	
N14	0,2904(15)	0,4161(10)	0,1576(8)	0,038(3)	
N22	-0,48(16)	0,7567(11)	0,4044(8)	0,045(3)	
H1N22	-0,0455	0,8095	0,3454	0,054	
H2N22	-0,0475	0,7851	0,4545	0,054	
F5	1,27(12)	0,0710(11)	0,3814(8)	0,090(4)	
N12	0,2861(17)	0,2220(11)	0,1067(8)	0,045(3)	
F6	1,0883(15)	0,2406(13)	0,3981(8)	0,103(4)	
C12	0,169(2)	0,8679(11)	0,1056(9)	0,037(3)	
H12	0,0553	0,8801	0,0885	0,044	
C25	0,1235(16)	0,6315(12)	0,4181(8)	0,029(3)	
C21	0,610(2)	0,1220(13)	0,3061(9)	0,044(4)	
H21A	0,7088	0,1406	0,2855	0,053	
H21B	0,5485	0,0968	0,2649	0,053	
C14	0,2534(16)	0,5979(12)	0,0231(8)	0,031(3)	
C22	0,5545(19)	0,1320(13)	0,3969(9)	0,039(3)	
H22	0,4552	0,1130	0,4158	0,047	
C24	0,3488(17)	0,4010(13)	0,4818(9)	0,035(3)	
C11	0,205(2)	0,8793(12)	0,1982(9)	0,041(3)	
H11A	0,3179	0,8677	0,2180	0,049	
H11B	0,1164	0,8985	0,2403	0,049	

Продовження таблиці Б17

C15	0,2784(17)	0,3567(12)	0,0888(8)	0,031(3)	
C23	0,6457(18)	0,1719(13)	0,4674(9)	0,038(3)	
H23A	0,6903	0,2416	0,4302	0,045	
H23B	0,7449	0,0892	0,5030	0,045	
C13	0,298(2)	0,8381(13)	0,0331(9)	0,041(3)	
H13A	0,4103	0,7731	0,0677	0,050	
H13B	0,3108	0,9250	-0,31	0,050	
O1	0,627(2)	0,4496(19)	0,2474(14)	0,108(5)	
H1O1	0,7204	0,3820	0,2766	0,163	
H2O1	0,6317	0,5275	0,2491	0,163	
F7A	-0,187(4)	0,767(3)	0,0934(16)	0,073(7)	0,5
F7B	-0,329(4)	0,849(3)	0,0740(12)	0,066(6)	0,5
F8A	-0,431(2)	0,9258(19)	0,1304(15)	0,063(5)	0,5
B1	-0,258(3)	0,795(2)	0,1694(14)	0,076(6)	
F8B	-0,084(2)	0,669(2)	0,165(2)	0,081(7)	0,5
B2	1,075(2)	0,1707(19)	0,3334(12)	0,046(4)	

Таблиця Б18

Координати та параметри зміщення атомів в структурі 18

[Cu₂(L4)I₂]₂; $T = 100$; $F(000) = 798$; $2\theta_{max} = 59,1$; $N_{вим} = 13796$; $N_{незал} = 3066$;
 $P = 127$; $R = 0,0248$; $\omega R = 0,0409$; $S = 1,085$; $P 2_1/n$; $a = 8,20469(15)$; $b = 10,9773(2)$;
 $c = 13,6493(2)$ Å; $\beta = 95,5759(16)^\circ$; $V = 1223,51(4)$; $Z = 2$.

	x	y	z	$U, \text{Å}^2$
I1	0,77073(3)	0,56326(2)	0,48512(2)	0,01199(6)
I2	0,38493(3)	0,79825(2)	0,54623(2)	0,01223(6)
Cu2	0,45232(5)	0,60119(4)	0,45514(3)	0,01349(10)
Cu1	0,70239(5)	0,40685(4)	0,34518(3)	0,01392(10)
S1	0,55248(11)	0,37063(8)	0,09037(6)	0,01362(19)

Продовження таблиці Б18

S2	0,28592(11)	0,54672(8)	0,12926(6)	0,0154(2)
N3	0,5101(3)	0,4848(2)	0,26428(19)	0,0103(6)
N4	0,4110(3)	0,5671(2)	0,3089(2)	0,0110(6)
N2	0,1703(4)	0,6798(3)	0,2743(2)	0,0240(8)
H1N2	0,1741	0,7062	0,3339	0,029
H2N2	0,0916	0,7017	0,2318	0,029
C2	0,8129(4)	0,3114(3)	0,2318(2)	0,0141(8)
H2C	0,7563	0,2403	0,2437	0,017
C1	0,9316(4)	0,3489(3)	0,35(3)	0,0177(8)
H1A	0,9901	0,4197	0,2904	0,021
H1B	0,9549	0,3041	0,3580	0,021
C4	0,4629(4)	0,4672(3)	0,1709(2)	0,0108(7)
C5	0,2872(4)	0,6045(3)	0,2479(2)	0,0126(7)
C3	0,7681(4)	0,3778(3)	0,1380(2)	0,0145(8)
H3A	0,8331	0,3453	0,0883	0,017
H3B	0,7981	0,4627	0,1477	0,017

Таблиця Б19

Координати та параметри зміщення атомів в структурі 19

[Cu(LA)(SO₃NH₂)]; $T = 100$; $F(000) = 336$; $2\theta_{max} = 59,3$; $N_{вим} = 11453$; $N_{незал} = 2610$; $P = 157$; $R = 0,0232$; $\omega R = 0,0535$; $S = 1,053$; $P - I$; $a = 7,6867(3)$; $b = 7,7110(3)$; $c = 10,1434(5)$ Å; $\alpha = 110,286(4)$; $\beta = 99,436(4)$; $\gamma = 106,337(4)^\circ$; $V = 517,82(4)$; $Z = 2$.

	x	y	z	$U, \text{Å}^2$
Cu1	0,58242(3)	0,59553(3)	0,69267(2)	0,919(7)
S2	1,04015(6)	0,78444(7)	0,49289(5)	0,943(10)
S3	1,09845(6)	0,75646(7)	0,77810(5)	0,01131(10)
S4	0,65178(6)	1,08872(7)	0,74085(5)	0,947(10)

Продовження таблиці Б19

O5	0,83808(19)	1,0895(2)	0,72937(16)	0,0136(3)
O6	0,6354(2)	1,1395(2)	0,88805(16)	0,0189(3)
N3	0,7581(2)	0,6091(2)	0,56404(17)	0,79(3)
N1	0,5088(2)	0,8495(2)	0,64834(19)	0,0119(3)
H1N1	0,479(3)	0,825(4)	0,5534(19)	0,014
H2N2	0,410(3)	0,842(3)	0,679(3)	0,014
O9	0,5835(2)	1,2012(2)	0,66927(17)	0,0186(3)
N4	0,6811(2)	0,5980(2)	0,42441(17)	0,80(3)
N2	0,7763(2)	0,7122(3)	0,25106(18)	0,0126(3)
H1N2	0,665(3)	0,706(4)	0,218(3)	0,015
H2N2	0,872(3)	0,782(3)	0,238(3)	0,015
C2	0,7923(3)	0,7451(3)	0,8894(2)	0,0110(4)
H2	0,8105	0,8686	0,8830	0,013
C3	0,9449(3)	0,6585(3)	0,8731(2)	0,0112(4)
H3A	0,8848	0,5124	0,8183	0,013
H3B	1,0221	0,6872	0,9718	0,013
C21	0,8105(2)	0,6899(3)	0,3767(2)	0,87(3)
C1	0,6287(3)	0,6514(3)	0,9132(2)	0,0137(4)
H1A	0,6084	0,5278	0,9198	0,016
H2B	0,5354	0,71	0,9229	0,016
C13	0,9416(3)	0,72(3)	0,6115(2)	0,88(3)

Таблиця Б20

Координати та параметри зміщення атомів в структурі 20

[Cu₃Cl(CF₃COO)(L5)]; $T = 293$; $F(000) = 336$; $2\theta_{max} = 73,2$; $N_{вим} = 17620$;
 $N_{незал} = 4259$; $P = 216$; $R = 0,0487$; $\omega R = 0,1484$; $S = 1,247$; $Fdd2$; $a = 18,5284(4)$;
 $b = 43,3333(9)$; $c = 8,2346(2)$ Å; $V = 6611,5(3)$; $Z = 16$.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> , Å ²
Cu1	0,45757(4)	0,43866(2)	0,60392(9)	0,02335(18)
Cu2	0,30015(4)	0,41604(2)	0,52465(9)	0,02327(18)
Cl	0,39241(7)	0,39622(2)	0,69253(18)	0,0266(3)
S1	0,55469(8)	0,46118(3)	0,2379(2)	0,0304(3)
S2	0,42156(9)	0,43926(3)	0,06005(19)	0,0297(3)
S3	0,27798(9)	0,40731(4)	0,0843(2)	0,0356(3)
O1	0,3898(2)	0,47436(7)	0,7069(6)	0,0233(7)
Ow	0,5000	0,5000	0,9239(10)	0,0387(15)
1O2	0,5167	0,5086	0,8391	0,058
H2O2	0,4974	0,5132	1,03	0,058
O2	0,2789(2)	0,45498(8)	0,6595(6)	0,0293(9)
N4	0,3621(2)	0,42812(9)	0,3327(6)	0,0229(9)
N2	0,4288(3)	0,44056(9)	0,3687(7)	0,0234(9)
C12	0,5648(3)	0,45269(11)	0,5765(9)	0,0298(12)
H12	0,5526	0,4734	0,5860	0,036
C3	0,3233(3)	0,47308(9)	0,7195(7)	0,0239(10)
C5	0,2069(4)	0,39045(15)	0,5477(11)	0,0387(15)
FF	0,2261(5)	0,4928(2)	0,8760(16)	0,139(6)
C13	0,5913(3)	0,44153(11)	0,4146(10)	0,0317(13)
H13A	0,5802	0,4197	0,4053	0,038
H13B	0,6435	0,4436	0,4124	0,038
C4	0,3511(3)	0,42532(11)	0,1783(7)	0,0236(10)
C6	0,2879(3)	0,49804(11)	0,8328(10)	0,03(12)
C7	0,4658(3)	0,44768(9)	0,2401(7)	0,0226(9)
C11	0,5573(3)	0,43458(14)	0,7104(11)	0,0348(14)
H11A	0,5690	0,4137	0,7053	0,042
H11B	0,5405	0,4431	0,8070	0,042
F1	0,3328(3)	0,5088(2)	0,9378(13)	0,117(4)

Продовження таблиці Б20

F2	0,2853(6)	0,52422(13)	0,75(14)	0,114(4)
C22	0,2253(10)	0,3945(5)	0,3971(16)	0,171(11)
C23	0,2268(8)	0,3942(5)	0,2493(15)	0,127(8)
H23A	0,1794	0,4022	0,2226	0,153
H23B	0,2238	0,3723	0,2267	0,153

Таблиця Б21

Координати та параметри зміщення атомів в структурі 21

[Cu₃Cl₃(L5)]; $T = 120$; $F(000) = 1032$; $2\theta_{max} = 89,1$; $N_{вим} = 10209$; $N_{незал} = 3417$;
 $P = 171$; $R = 0,051$; $\omega R = 0,1334$; $S = 1,027$; $P2_12_12_1$; $a = 8,328(3)$; $b = 10,495(4)$;
 $c = 16,733(5)$ Å; $V = 1462,5(9)$ Å³, $Z = 4$.

	x	y	z	$U, \text{Å}^2$
C14	0,7409(12)	0,4716(8)	0,6325(5)	0,0298(18)
C15	0,7636(11)	0,6640(8)	0,7047(5)	0,0263(17)
Cl1	0,4318(3)	0,7631(2)	0,49415(13)	0,0327(5)
Cl2	0,2224(3)	0,4589(2)	0,53790(16)	0,0407(6)
Cl3	0,2394(3)	0,7351(2)	0,69108(13)	0,0368(5)
Cu1	0,48259(15)	0,53806(12)	0,51677(7)	0,0244(3)
Cu2	0,48216(15)	0,80715(11)	0,63079(7)	0,0227(3)
Cu3	0,13818(17)	0,65244(12)	0,57881(8)	0,0282(3)
N13	0,6262(9)	0,5515(7)	0,6142(5)	0,0295(15)
N14	0,6388(9)	0,6638(7)	0,6554(4)	0,0255(15)
S11	0,8743(3)	0,5281(2)	0,70059(15)	0,0347(5)
S12	0,7590(4)	0,3205(2)	0,59087(17)	0,0439(6)
S13	0,8153(3)	0,7828(3)	0,77041(16)	0,0415(6)
C11	0,5628(17)	0,4806(10)	0,4029(6)	0,048(3)
H11A	0,6367	0,5445	0,3865	0,057
H11B	0,4553	0,4824	0,3840	0,057

Продовження таблиці Б21

C12	0,6110(15)	0,3868(13)	0,4531(7)	0,059(3)
H12	0,5310	0,3261	0,4670	0,071
C13	0,7667(16)	0,3662(12)	0,4885(7)	0,051(3)
H13A	0,8302	0,4456	0,4838	0,061
H13B	0,8233	0,2991	0,4579	0,061
C21A	0,4968(16)	1,0011(12)	0,6565(8)	0,029(3)
H21C	0,4088	1,0141	0,6917	0,035
H21D	0,4901	1,0286	0,6025	0,035
C22A	0,6323(18)	0,9434(16)	0,6834(9)	0,042(4)
H22	0,7171	0,9325	0,6461	0,050
C23A	0,659(2)	0,897(2)	0,7634(10)	0,048(5)
H23A	0,5586	0,8586	0,7836	0,058
H23B	0,6858	0,9702	0,7984	0,058

Таблиця Б22

Координати та параметри зміщення атомів в структурі 22

[Cu₂Cl₂(L5)]; $T = 293$; $F(000) = 846$; $2\theta_{max} = 73,5$; $N_{вим} = 12053$; $N_{незал} = 3981$;
 $P = 172$; $R = 0,0412$; $\omega R = 0,1082$; $S = 1,037$; $Pca2_1$; $a = 11,0330(2)$; $b = 8,3449(2)$;
 $c = 14,3825(3)$ Å; $V = 1324,19(5)$; $Z = 4$.

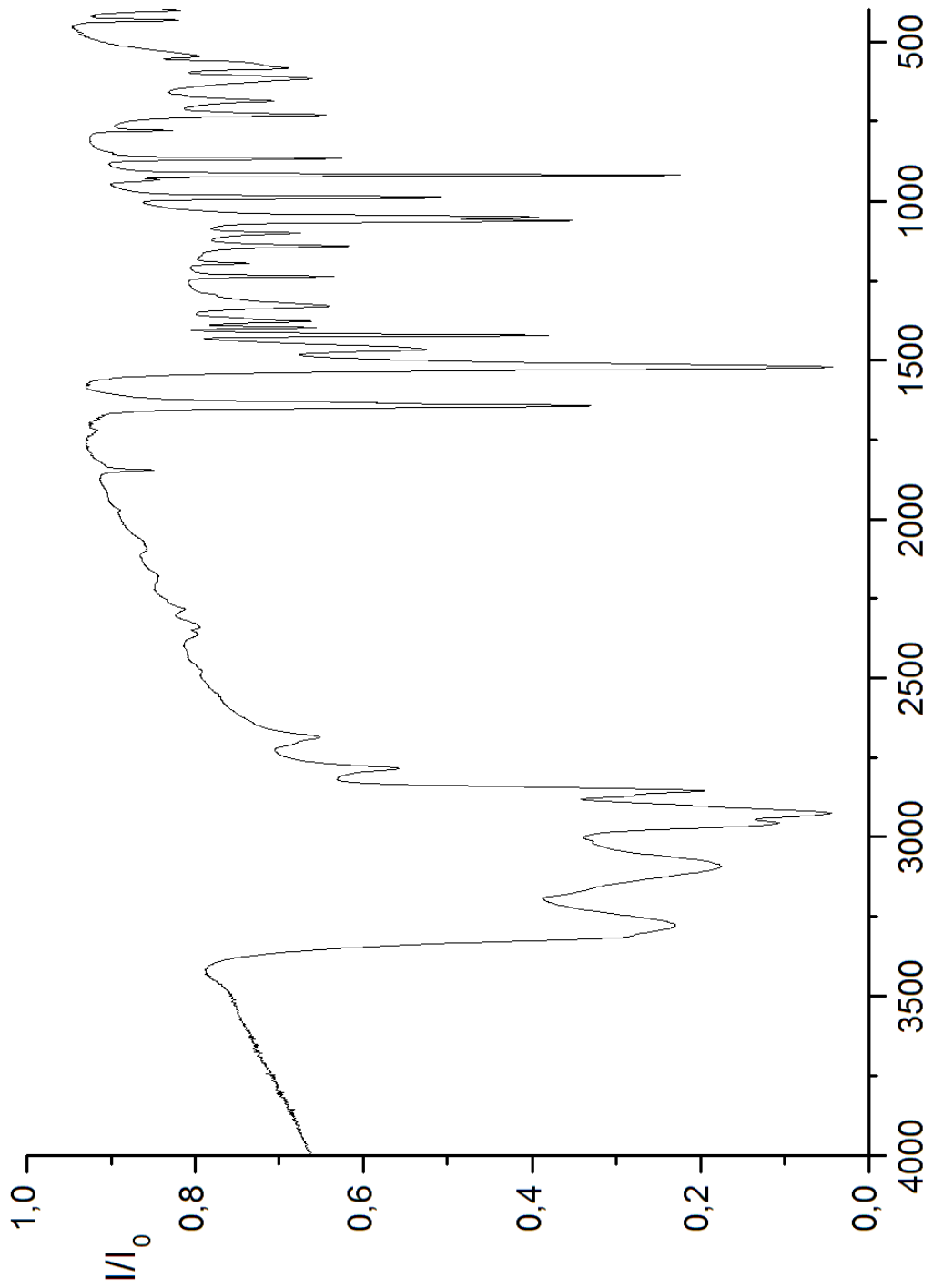
	x	y	z	$U, \text{Å}^2$
Cu1	0,34983(6)	0,18026(10)	0,37307(7)	0,0190(2)
Cu2	0,52423(7)	0,06361(10)	0,54255(7)	0,0230(2)
Cl2	0,52770(11)	0,23916(18)	0,28964(12)	0,0165(3)
Cl1	0,39800(13)	-0,06611(17)	0,44841(13)	0,0188(3)
S12	0,23517(15)	0,57803(19)	0,42886(13)	0,0203(3)
S13	0,59279(13)	0,3865(2)	0,70220(13)	0,0201(3)
S11	0,41350(14)	0,5764(2)	0,58929(14)	0,0213(4)
N13	0,3712(5)	0,3287(7)	0,4902(5)	0,0195(11)

Продовження таблиці Б22

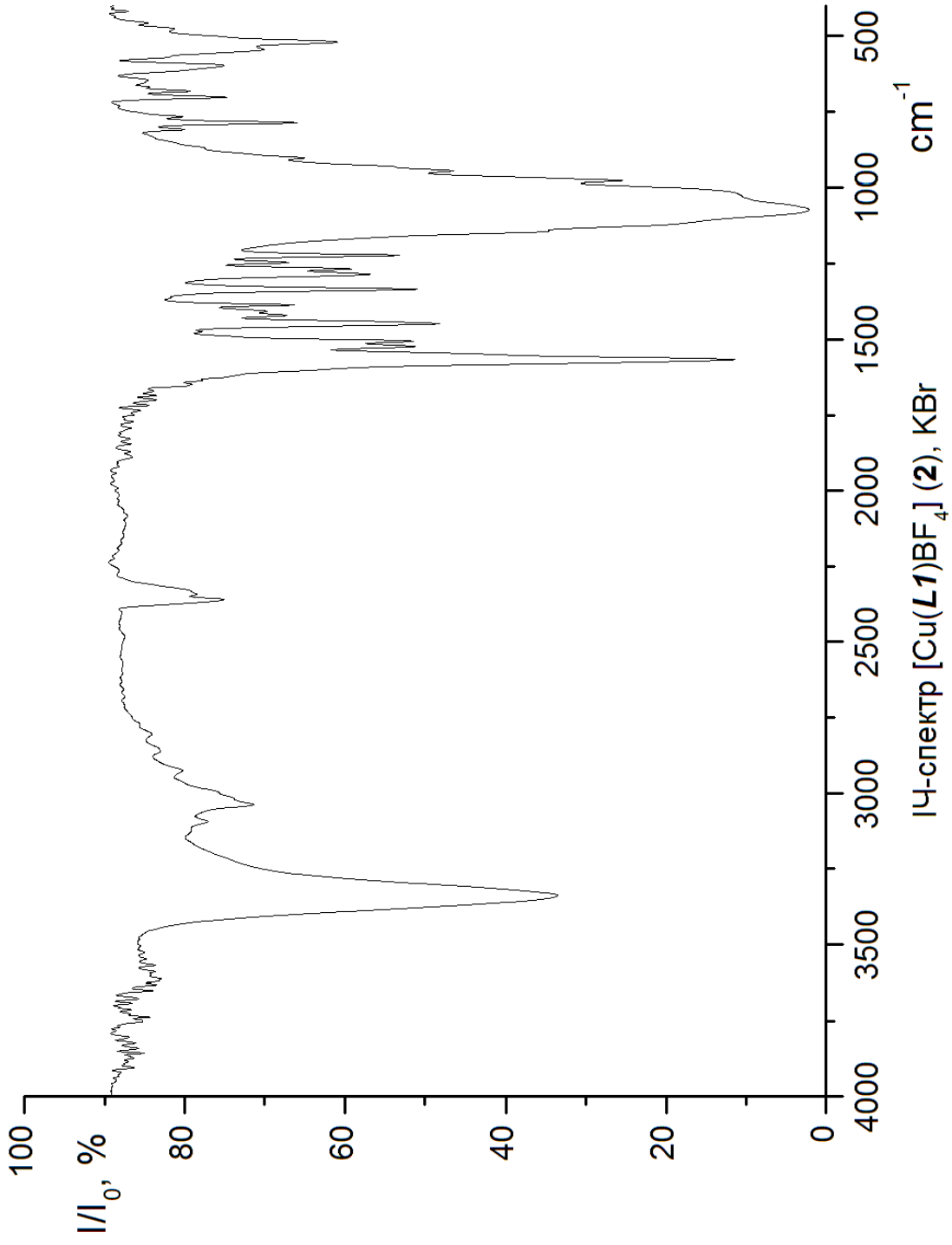
N14	0,4556(4)	0,2809(7)	0,5561(4)	0,0176(11)
C21	0,6572(6)	-0,0675(9)	0,6049(6)	0,0228(14)
H21A	0,6172	-0,1342	0,6488	0,027
H21B	0,6865	-0,1116	0,5483	0,027
C13	0,1442(5)	0,4079(8)	0,3901(6)	0,0198(13)
H13A	0,1259	0,3402	0,4449	0,024
H13B	0,0662	0,4493	0,3662	0,024
C12	0,1996(5)	0,3039(9)	0,3169(5)	0,0187(12)
H12	0,2513	0,3515	0,2719	0,022
C15	0,4874(6)	0,3972(8)	0,6127(5)	0,0193(12)
C11	0,1784(5)	0,1419(8)	0,3125(6)	0,0220(13)
H11A	0,1269	0,0923	0,3570	0,026
H11B	0,2151	0,0795	0,2650	0,026
C22	0,6730(6)	0,0977(9)	0,6238(6)	0,0239(15)
H22	0,7131	0,1629	0,5793	0,029
C14	0,3410(5)	0,4786(9)	0,4984(5)	0,0185(12)
C23	0,6290(7)	0,1716(9)	0,7108(6)	0,0253(15)
H23A	0,6915	0,1571	0,7594	0,030
H23B	0,5554	0,1136	0,7313	0,030

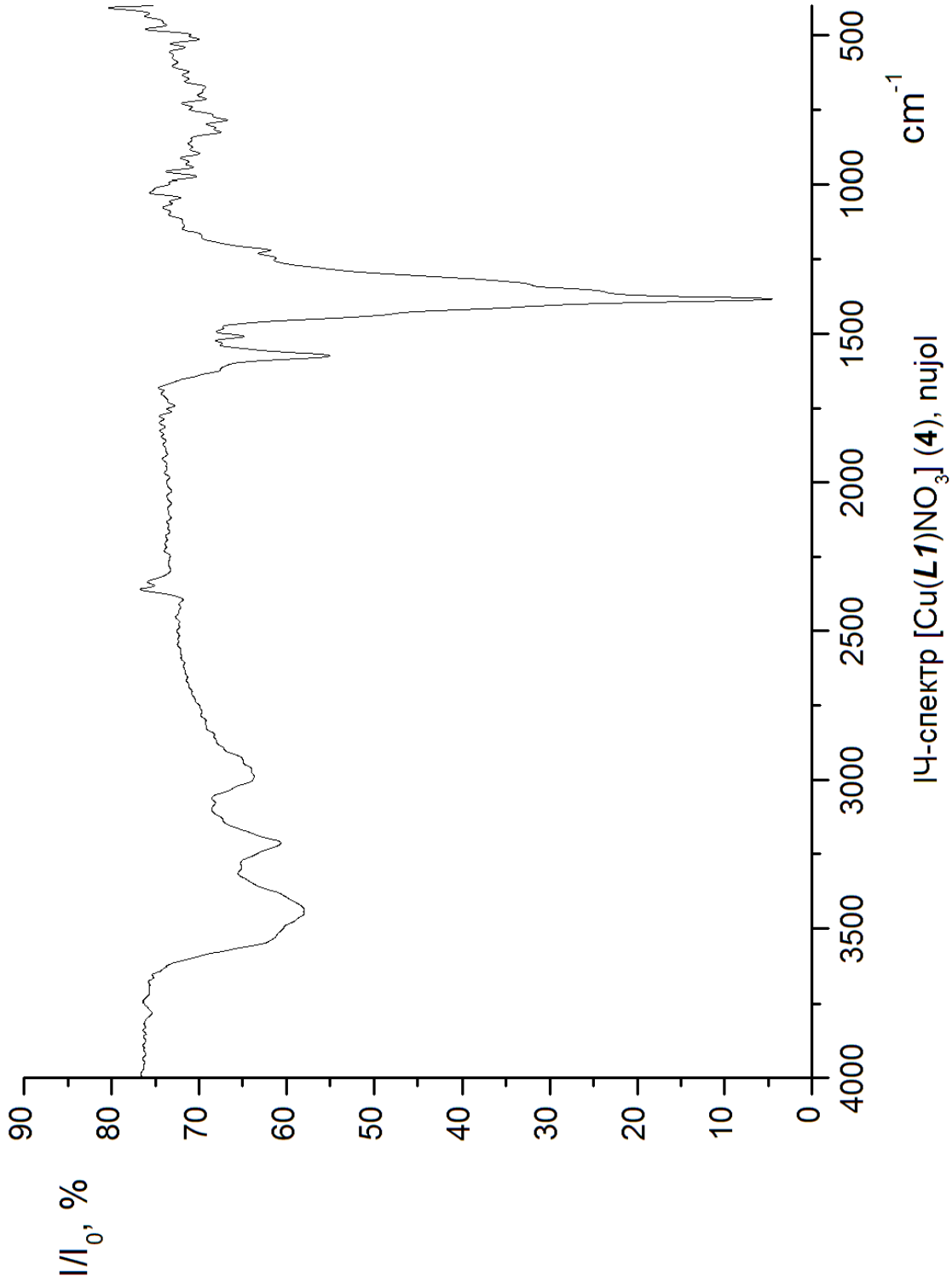
ДОДАТОК В

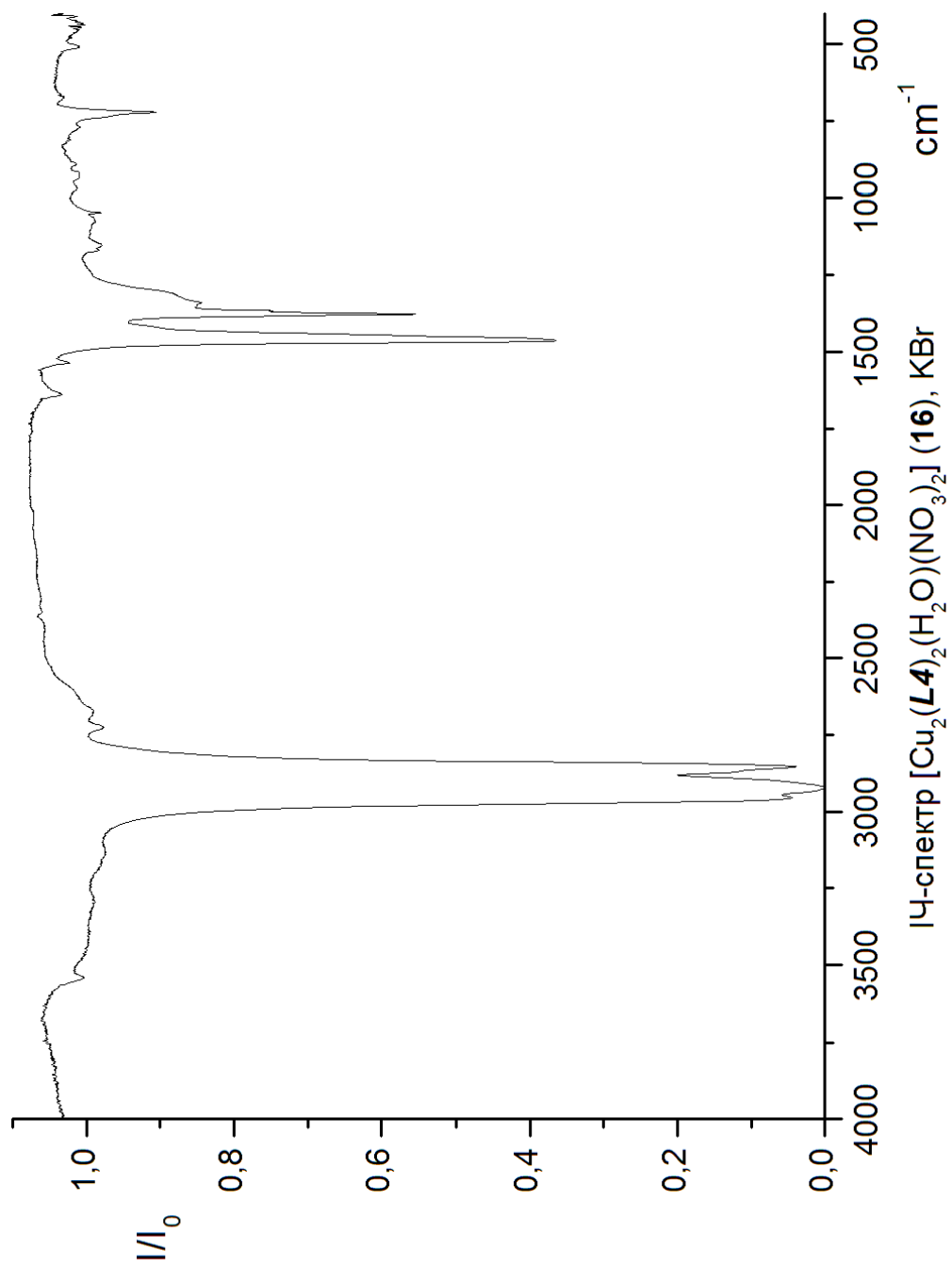
В додатку наведені залежності світлопропускання в діапазоні 4000-400 см⁻¹ для ряду синтезованих лігандів та комплексів.



ІЧ-спектр 2(S-аліл)тіоло-5-аміно-1,3,4-тіадіазолу (L4), КBr cm^{-1}







ДОДАТОК Г

В додатку наведені експериментальні спектри комбінаційного розсіювання, а також теоретично розраховані(DFT) раманівські спектри та оптимізовані варіанти геометрій для деяких комплексів.

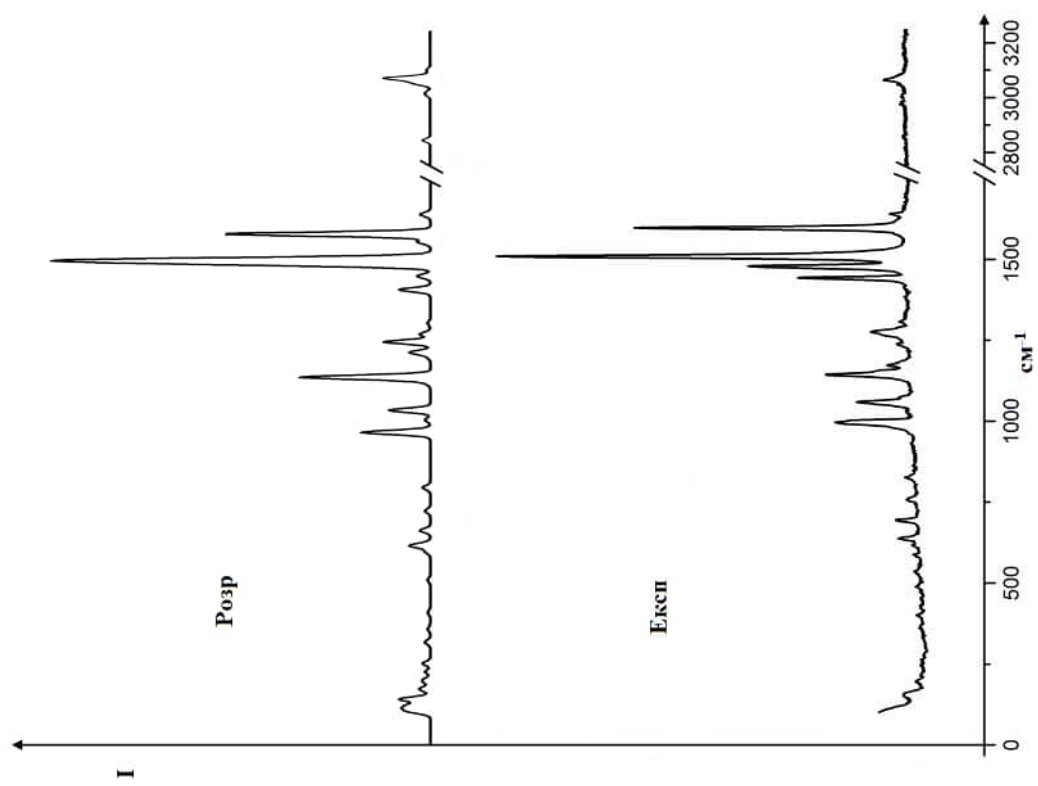


Рис. В1. Розрахований та експериментальні КР-спектри комплексу **13**.

**Експериментальні та розраховані Раманівські спектри
комплексу 13 в діапазоні 100-1700 см⁻¹**

Розрахунок	Експеримент		Коливання
	Зсув	Інт.	
103	0.02		τ
104	0.03		τ
110	0.04		τ
118	0.07		τ
128	0.06		τ
140	0.01		τ
144	0.10		τ
151	0.02	156	τ
171	0.02		τ
175	0.01		τ
180	0.02		τ
197	0.02	197	τ
206	0.02		τ
229	0.02		τ
255	0.03		τ
321	0.02		τ
362	0.01	400	$\delta(\text{C-C}=\text{C})_{\text{allyl}}$
414	0.01	490	$\delta(\text{C}=\text{CC-N})_{\text{allyl}}$
514	0.01	537	$\delta(\text{C-C}=\text{C})_{\text{allyl}}$
602	0.01	588	$\delta(\text{ring})$
603	0.01		$\delta(\text{ring})$
619	0.06	617	$\nu(\text{C-S}) + \nu(\text{C-H})_{\text{allyl}}$
625	0.01		$\text{oop-}\nu(\text{C-H})_{\text{allyl}}$
626	0.02	638	$\nu(\text{Cu-N})$
668	0.04	696	$\nu(\text{C-S})$
729	0.02	758	$\nu(\text{C-S})$

800	0.02				$\delta(\text{N-N-C})$
804	0.01	827		0.07	$\delta(\text{N-N-C})$
966	0.01				$\delta(\text{ring})$
973	0.03	996		0.22	$\delta(\text{ring})$
983	0.01				$\text{oop-w}(\text{C-H})_{\text{allyl}}$
1012	0.02				$\delta(\text{ring})_{\text{ip}}$
1039	0.01				$\nu(\text{CH}_2\text{-N})$
1042	0.15	1059		0.15	$\nu(\text{CH}_2\text{-N})$
1126	0.02	1073		0.05	$\text{ip-w}(\text{C-H})_{\text{ring}}$
1142	0.22	1145		0.22	$\nu(\text{C-N}) + \nu(\text{N-N})$
1144	0.03				$\nu(\text{N-N}) + \text{ip-w}(\text{C-H})_{\text{ring}}$
1146	0.27				$\text{ip-w}(\text{C-H})_{\text{ring}}$
1150	0.01				$\text{ip-w}(\text{C-H})_{\text{ring}}$
1207	0.01	1174		0.07	$\text{r}(\text{-CH}_2\text{-})^{\text{a}}$
1221	0.06	1239		0.04	$\text{w}(\text{C-N})$
1223	0.02				$\nu(\text{SC-N}) + \text{w}(\text{-CH}_2\text{-})^{\text{b}}$
1254	0.18	1275		0.10	$\text{ip-w}(\text{C-H})_{\text{ring}}$
1278	0.04				$\text{ip-w}(\text{C-H})_{\text{ring}}$
1313	0.01				$\text{w}(\text{-CH}_2\text{-})^{\text{b}}$
1416	0.12	1444		0.26	$\text{ip-w}(\text{C-H})_{\text{ring}}$
1458	0.03				$\text{ip-w}(\text{C-H})_{\text{ring}}$
1459	0.02				$\text{ip-w}(\text{C-H})_{\text{ring}}$
1492	0.30				$\nu(\text{C-N})$
1498	0.06	1479		0.38	$\nu(\text{C-N})$
1500	0.66				$\nu(\text{C=N})$
1509	1.00	1509		1.00	$\nu(\text{C-N})$
1511	0.03				$\nu(\text{C-N})$
1516	0.20				$\nu(\text{C-N})$
1565	0.05				$\nu(\text{C-C})_{\text{ring}}$
1589	0.80	1598		0.66	$\nu(\text{C-C})_{\text{ring}}$
1650	0.04	1640		0.04	$\nu(\text{C=C})_{\text{allyl}}$

**Експериментальні та розраховані Раманівські спектри
комплексу 13 в діапазоні 2800-3200 см⁻¹**

Розрахунок		Експеримент		Коливання
Зсув	Інт.	Зсув	Інт.	
2843	0.02			v(C-H)
3012	0.01	2976	0.02	v(C-H)
3023	0.01	3048	0.03	v(C-H)
3053	0.03	3064	0.06	v(C-H)
3064	0.04	3081	0.03	v(C-H)
3076	0.11			v(C-H)
3089	0.01			v(C-H)
3106	0.01			v(C-H)

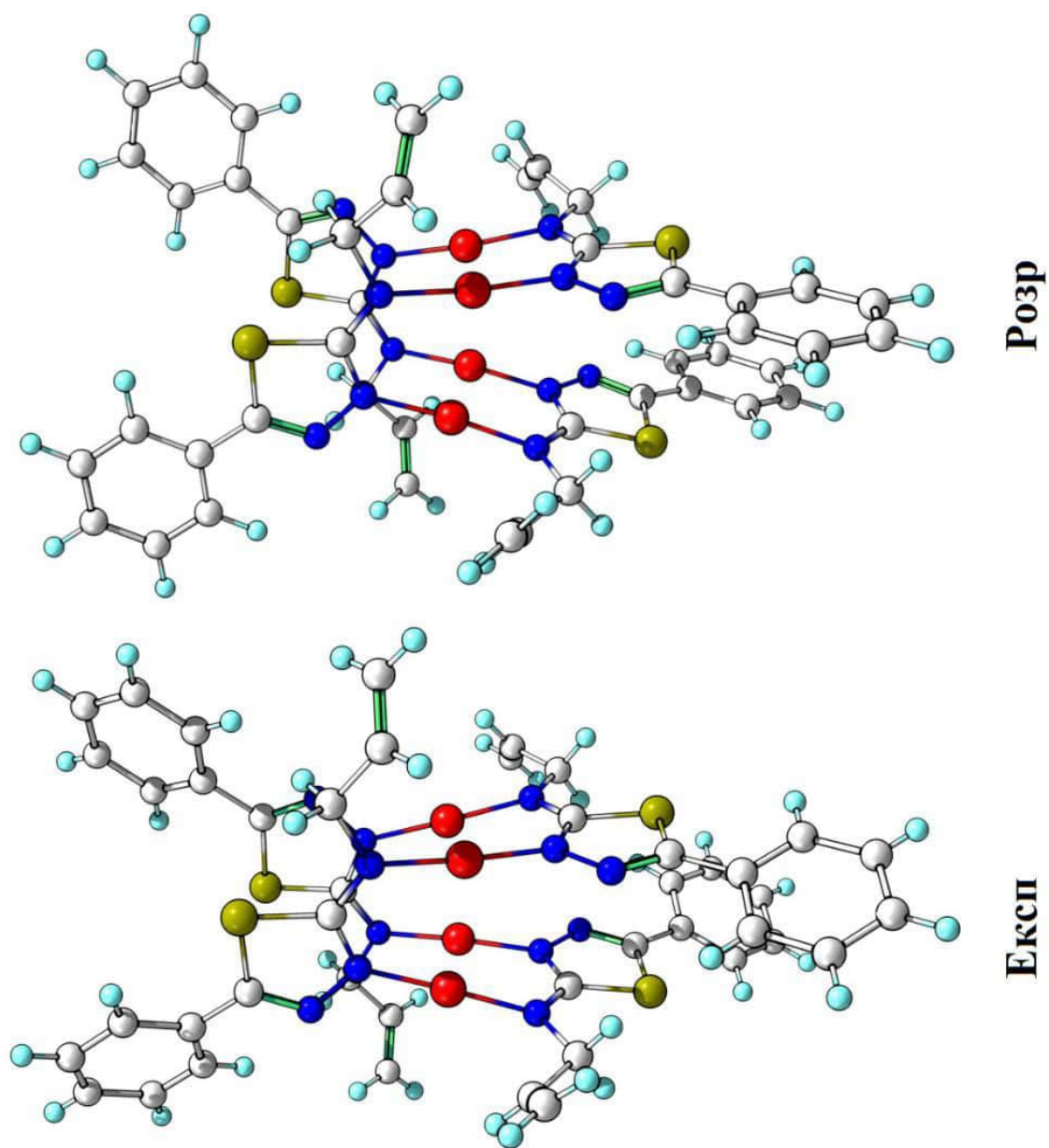


Рис. Г2. Порівняння встановленої та розрахункової структур для 13

Вибрані зв'язки (Å) та кути (°) в експериментальній та розрахованій структурах комплексу 13

Вибрані відстані-кути	Експеримент	Оптимізована геометрія
Cu - Cu	2.7451(6)	2.833
Cu - N2	1.866(3)	1.888
Cu - N3	1.873(3)	1.893
N1 - N2	1.376(4)	1.359
N2 - C2	1.354(5)	1.358
C2 - N3	1.315(4)	1.318
C1 - C6	1.470(5)	1.468
C4 - C5	1.318(6)	1.336
N2 - Cu - N3	175.96(13)	172.32
N1 - N2 - Cu	120.1(2)	119.37
N2 - C2 - N3	123.6(3)	124.62
N1 - C1 - C6	123.0(3)	124.07
C3 - C4 - C5	124.7(4)	124.51

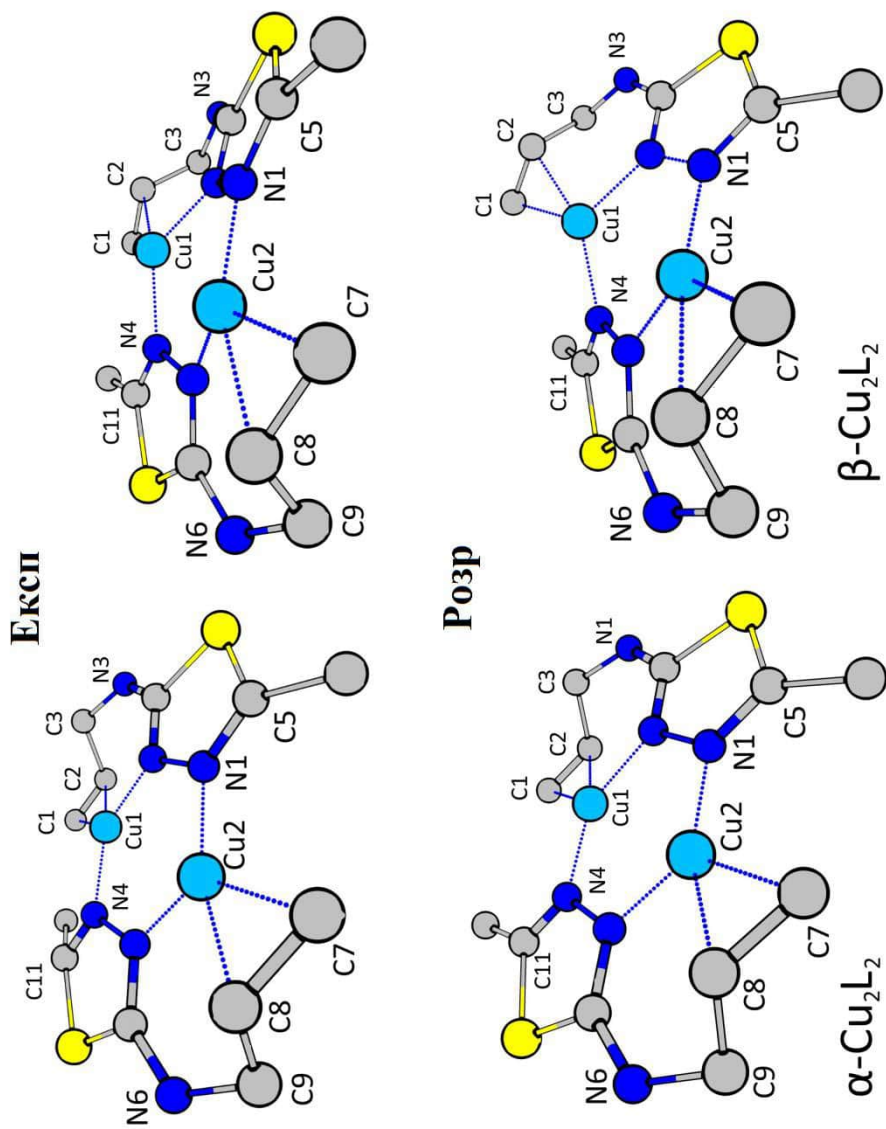


Рис. Г3. Схематичні моделі експериментальної та розрахункової геометрії α - (ліва, спостерігається в комплексі **9**) та β - (права, спостерігається в структурі **10**) Cu₂L₂, атоми гідрогену та подвійні зв'язки опущені для кращої наглядності

Експериментальні та розраховані Раманівські спектри
комплексу 13 в діапазоні 100-1700 см⁻¹

9		Розрахунок α		10		Розрахунок β		Коливання
Зсув	Інт.	Зсув	Інт.	Зсув	Інт.	Зсув	Інт.	
117	0.90	132	1.00	113	1.00	96	0.32	б
				148	0.15	138	0.15	τ
				176	0.11	174	0.16	б
				192	0.28	193	0.12	δ_{lig}
213	0.27	233	0.12	221	0.13	204	0.14	δ_{lig}
302	0.31	311	0.35	302	0.10	286	0.38	$\nu(\text{Cu-C})$
339	0.37	344	0.54	335	0.52	325	0.56	$\nu(\text{Cu-C})$
				359	0.36	329	0.06	$\nu(\text{Cu-C})$
				372	0.35	374	0.49	$\nu(\text{Cu-C})$
381	0.88	380	0.28	380	0.37	379	0.04	$\nu(\text{Cu-C})$
429	0.67	420	0.03	413	0.42	393	0.90	$\nu(\text{Cu-C})$
518	0.68	517	0.20	518	0.36	513	0.49	$\delta(\text{C-S-C})$
						579	0.05	$\delta(\text{N-C-C})$
680	0.83	690	0.18	681	0.78	682	0.71	$\nu(\text{C-S})$
		691	0.29					
790	0.89	792	0.21	718	0.10	707	0.17	$\nu(\text{S-CH}_3)$
		796	0.24	786	0.60	795	0.73	allyl w(C-H) wag
809	0.58	812	0.05	805	0.85	812	0.24	$\nu(\text{Cu-N})$
		814	0.17	871	0.12	898	0.03	$\nu(\text{Cu-N})$
931	0.25	904	0.01	934	0.10	956	0.10	w(C-H) (CH2) allyl
		906	0.01					

979	0.56	973	0.15	975	0.62	974	0.29	w(C-H) (CH2) allyl
		987	0.13					
1001	0.91	1007	0.05	1005	0.15	1009	0.14	w(C-H)
		1013	0.02			1030	0.02	w(C-H)
1117	0.76	1133	0.22	1105	0.25	1105	0.06	v(N-N)
						1143	0.25	v(C-C)
						1144	0.03	
1184	0.28	1224	0.08					v(C-C)CH3
1236	0.72	1233	0.03					v(C-C) CH3
		1235	0.01	1238	0.47	1226	0.07	v(C-N)
1259	0.77	{1256	0.37	1257	0.61	1261	0.34	v(C-C) allyl
		{1258	0.16					
		{1260	0.15					
1280	0.64	{1276	0.19	1279	0.32	1276	0.62	v(C-C) allyl
		{1283	0.17					
1381	0.50	1390	0.06	1380	0.15	1344	0.04	w(CH) CH2 (NH) wag
1411	0.27	{1425	0.07	1423	0.10	1395	0.39	w(CH) CH2 (NH) wag
		{1429	0.06			1424	0.17	w(CH) (ch3)
1450	0.32	{1453	0.04	1450	0.24	1444	0.22	w(CH) (nh-ch2), (ch3)
		{1457	0.05					
1521	0.69	1521	<0.01	1522	0.31	1521	0.04	w(N-H)
1541	1.00	{1554	0.30	1553	0.64	1586	0.62	v(C-N)(N-Cu)
		{1555	0.06					
1569	0.63	{1617	0.01	1579	0.10	1617	0.01	v(C-N)(N-Cu)
		{1620	0.20	1647	0.06	1620	0.50	v(C-N) + δ (H-O-H)

**Експериментальні та розраховані Раманівські спектри
комплексу 13 в діапазоні 2700-3500 см⁻¹**

9		10		Коливання
Зсуб	Інт.	Зсуб	Інт.	
2682	0.17			ν(C-H)
		2868	0.15	
2934	0.62	2932	0.67	
2990	0.21	2979	0.33	
3061	0.16	3012	0.10	
		3281	0.05	
		3463	0.06	ν(O-H)

