

ЛЬВІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені ІВАНА ФРАНКА

На правах рукопису

ОЛІЙНИК ВОЛОДИМИР ВОЛОДИМИРОВИЧ

**СТЕРЕОХІМІЯ КРИСТАЛІЧНИХ π -КОМПЛЕКСІВ
ІОННИХ СОЛЕЙ ЕЛЕМЕНТІВ ІЬ-ПІДГРУПИ З ОЛЕФІНАМИ**

спеціальність 02.00.01 - неорганічна хімія

Автореферат

дисертації на здобуття наукового ступеня

доктора хімічних наук

Львів - 1996



Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі неорганічної хімії Львівського державного університету імені Івана Франка.

Науковий консультант

доктор хімічних наук, професор
Миськів Мар'ян Григорович

Офіційні опоненти:

доктор хімічних наук, професор Ворошилов Юрій Віталійович
доктор хімічних наук Малетін Юрій Андрійович
доктор хімічних наук Філіппов Олексій Павлінович

Провідна установа

Київський національний
університет імені Тараса Шевченка,
Міністерство освіти України

Захист відбудеться "24" квітня 1996 р. о 15³⁰ год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 04.04.03 з хімічних наук у Львівському державному університеті імені Івана Франка за адресою: 290005, Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6, хімічний факультет, аудиторія №2.

З дисертацією можна ознайомитися в науковій бібліотеці Львівського державного університету імені Івана Франка (вул. Драгоманова, 5).

Автореферат розісланий "19" березня 1996 року

Вчений секретар

спеціалізованої вченої ради

ЛНБ ім. В. Стефаніка
АН України

Мокра І. Р.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Металоорганічна хімія як самостійна наука виникла лише в середині ХХ століття, хоч першу сполуку зі зв'язком метал-вуглець було отримано ще у 1827 році (π -комплекс $K[Pt(C_2H_4)Cl_3]$ - сіль Цейзе). Це символічно відображає наявний і зараз розрив між поширеністю, значенням, перспективами використання металоорганічних сполук та теоретичним осмисленням закономірностей їх будови і реакційної здатності. Сказане у повній мірі стосується і η^2 -олефінових π -комплексів солей одновалентних металів Ів-підгрупи, які через найбільш поширеного представника - $Cu(I)$, знайшли застосування у нафтохімії і, особливо, у гомогенному каталізі. Сполуки $Ag(I)$ ще з середини століття успішно застосовуються для ідентифікації і вивчення конформації складних циклічних вуглеводнів, тоді як солі $Au(I)$ активно реагують з ненасиченими вуглеводнями з утворенням продуктів приєднання та циклізації.

Оскільки проблема реакційної здатності координованих лігандів та металічного центру пов'язана зі створенням у майбутньому загальної теорії металокомплексного каталізу, виникає потреба проведення порівняльного стереохімічного аналізу для π -адуктів $Cu(I)$, $Ag(I)$, $Au(I)$. Це можливо зробити на прикладі іонних π -комплексів солей Ів-елементів з ациклічними олефінами, оскільки AgX ($X=Cl, Br$) (на відміну від CuX) не схильні до утворення адуктів з алкенами. Такі дослідження дозволяють також визначити місце цих сполук у ізоелектронному ряду $ns^0(n-1)d^{10}$ -металічних центрів, до яких зокрема належать комплекси $Ni(0)$, $Pd(0)$, $Pt(0)$, що широко використовуються у важливих технологічних процесах з участю ненасичених органічних молекул. Разом з цим з'являється можливість оцінити потенціальні можливості π -комплексів Ів-елементів та вказати можливі шляхи для більш вдалого моделювання центрів активації лігандів, матриць для темплатних синтезів, хемосорбентів і ін. Існує потреба і в дальшому розвитку

уявлень про металоолефіновий зв'язок, оскільки модель двокомпонентного π -зв'язку Дюара-Чатта-Дункансона не була пов'язана зі стереохімією комплексів з участю Іb-елементів.

Мета роботи. Синтез нових іонних π -комплексів міді(І), срібла(І), в тому числі невідомих раніше типів, вивчення їх кристалічної структури, встановлення стереохімічних закономірностей, виявлення центрів ініціювання можливих стехіометричних реакцій і каталітичних перетворень з участю π -комплексів та вивчення факторів, що активізують такі центри.

Основні завдання роботи.

- Розробити методи синтезу іонних π -комплексів міді(І), срібла(І), які забезпечили б отримання якісних монокристалів, та синтезувати π -комплекси з низкою неорганічних аніонів.
- Провести повне рентгеноструктурне дослідження таких сполук.
- Розробити методику виділення оптимальних кластерів для квантово-хімічних розрахунків та провести їх для всіх типів досліджуваних π -комплексів.
- Провести теоретичний порівняльний аналіз ефективності металоолефінової взаємодії в ряді Cu(І)-Ag(І)-Au(І) , а також серед ізоелектронних $ns^0(n-1)d^{10}$ -металічних центрів.
- Виявити стереохімічні закономірності формування координаційної сфери в олефінових π -комплексах Cu(І) і Ag(І) та показати її залежність від типу неорганічного аніону, ефективності металоолефінового зв'язування і міжлігандної взаємодії.
- З метою оцінки реакційної здатності π -комплексів дослідити напрямки електронних переміщень в різнолігандній координаційній сфері центрального атома та виявити їх зв'язок зі стереохімією координаційного вузла.

Наукова новизна роботи.

На основі розроблених методів синтезу вперше отримано 34 іонні π -

комплекси міді(I) та срібла(I) з олефінами, серед яких сполуки нових типів - складнокатіонні та цвітеріонні комплекси.

Тракування результатів кристалохімічного аналізу іонних π -комплексів Cu(I) і Ag(I) з позицій запропонованої моделі металоолефінової взаємодії, а також порівняння стереохімічних особливостей η^2 -олефінових π -комплексів з участю всіх можливих d^{10} -металічних центрів дає підстави прогнозувати утворення в цьому ряді нових алкенових адуктів та оцінювати їх стійкість і реакційну здатність. Вперше показано, що координаційна ненасиченість атома Cu(I) в 16-електронних олефінових π -комплексах може супроводжуватися зростанням його нуклеофільності, обумовленої як металоолефіновим зв'язуванням в присутності сильних σ -електронодонорів, так і утвореними за рахунок міжлігандної взаємодії полярними електронно-трансферними циклами. Це формує теоретичні передумови для створення каталітичних систем з участю активованого шляхом координації монооксиду вуглецю та інших π -електроноакцепторних реагентів. Вперше розглянуто підвищену лабільність координаційних вузлів комплексів, яка підтверджується рядом виявлених структурних ефектів, спричинених слабкими взаємодіями та наявністю хіральних центрів в різнолігандній координаційній сфері центрального атома.

Наукове і практичне значення. В рамках здійсненого фундаментального дослідження в металоорганічній хімії сформульовані загальні положення про іонні π -комплекси міді(I) та срібла(I) з олефінами. Співставлення стереохімічних особливостей алкенових π -комплексів Cu(I), Ag(I), Au(I) дозволило, виходячи з оцінки активності металічного центру, з одного боку, та олефінового зв'язку - з іншого, виявити перспективність технологічних розробок на основі іонних π -комплексів міді(I). Показано, що використовуючи відповідні ліганди, можна моделювати координаційний вузол Cu(I) з наперед заданою, електронно-просторовою будовою, що є необхідною передумовою вивчення

стехіометричних і каталітичних перетворень з участю таких сполук. Виявлені в рамках ізоелектронного ряду d^{10} -металічних центрів закономірності будуть корисними для спеціалістів в області хімії мономерів, а також для дослідників, що працюють в галузі гомогенного та гетерогенного каталізу.

Основні положення, що виносяться на захист.

1. Методи синтезу іонних кристалічних π -комплексів Cu(I) та Ag(I) в багатокомпонентних системах.
2. Модель металоолефінової взаємодії у реальному координаційному вузлі d^{10} -металічного центру.
3. Кристалохімічні ефекти конкуренції різнотипних лігандів (основи-кислоти, σ - π , м'які-жорсткі) у координаційній сфері Cu(I), Ag(I).
4. Міжлігандні взаємодії та їх роль в структурних ефектах (локальне і загальне розпорядкування, поліморфізм, галогенідна морфотропія).
5. Способи стабілізації збагаченого електронами (завдяки лігандному доноруванню) металічного центру, характер та напрямки можливої атаки у реакціях з участю олефінових π -комплексів.

Достовірність і обґрунтованість одержаних результатів обумовлюється достатнім за обсягом, логічно пов'язаним і відтворюваним експериментальним матеріалом, одержаним за допомогою сучасних методів фізико-хімічного дослідження та обробки експериментальних результатів. Викладені теоретичні положення і висновки ґрунтуються на об'єктивних кристалохімічних даних і підтверджуються результатами квантово-хімічних обрахунків та наявною в літературі інформацією про реакційну здатність сполук даного класу.

Синтез π -комплексів, одержання монокристалів, дослідження їх фотометодом, обробка експериментальних даних (розшифрування структури, квантово-хімічні розрахунки) здійснені, переважно, особисто автором. Масиви дифракційних даних були отримані спільно з к.х.н., старшим науковим співробітником Аксельрудом Л.Г. (кафедра

неорганічної хімії Львівського державного університету ім. І.Франка; автоматичний чотириколовий монокристальний дифрактометр ДАРЧ). Окремі дослідження виконувалися у співпраці з к.х.н., старшим науковим співробітником Мазусом М.Д. (Інститут Прикладної Фізики АН Республіки Молдова; дифрактометр РЕД-4 та професором Глов'яком Т. (Інститут Хімії Вроцлавського університету, Польща; дифрактометр КМ-4).

Апробація роботи. Основні положення та результати роботи викладені на Сесії секції кристалохімії Наукової ради з хімічної кінетики і будови, присвяченій проблемам фундаментальної кристалохімії (Новосибірськ, 1990), VI Нараді з кристалохімії неорганічних і координаційних сполук (Львів, 1992), XIV Європейській кристалографічній конференції (Енсхеде - Нідерланди, 1992), III Сесії з проблем прикладної кристалохімії (Санкт-Петербург, 1993), XV Європейській кристалографічній конференції (Дрезден - Німеччина, 1994), VII Зимовій школі з координаційної хімії (Карпач - Польща, 1994).

Основні положення і висновки роботи доповідалися автором і обговорювалися на VII Нараді з неорганічної кристалохімії (Санкт-Петербург, 1995). Робота в цілому представлена автором на розширеному науковому семінарі кафедри неорганічної хімії Львівського державного університету ім. І.Франка (грудень, 1995), була схвалена і рекомендована до захисту.

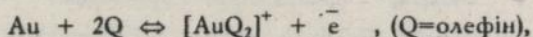
Публікації. Матеріали дисертації представлені в 28 публікаціях, в тому числі в 21 статті.

Структура і обсяг роботи. Дисертаційна робота складається з вступу, шести розділів з викладом результатів, висновків, списку літературних джерел, а також додатку, в якому описані особливості дослідження та наведені таблиці параметрів атомів в структурах вивчених автором сполук. Дисертація викладена на 345 сторінках, містить 71 таблицю і 91 рисунок. Список використаних літературних джерел нараховує 163 позиції.

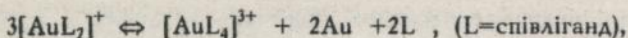
ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі відображені актуальність, мета, основні завдання, наукова новизна, значення роботи та викладені основні положення, представлені до захисту.

В першому розділі описані особливості синтезу π -комплексів солей металів Ів-підгрупи з олефінами. Обговорюється негативний результат при багаточисельних спробах синтезу π -адуктів Au(I), зумовлений, з одного боку, високим позитивним стандартним електродним потенціалом для пари:

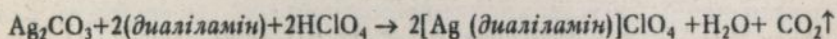


а з другого, термодинамічною вигідністю диспропорціювання:



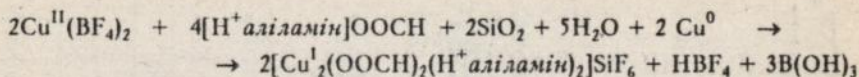
де присутність окисленої форми негайно провокує побічний процес - приєднання співліганда по олефіновому зв'язку.

Для синтезу олефінових π -комплексів Ag(I) розроблений метод, що ґрунтується на безпосередній взаємодії компонентів і передбачає участь неорганічної складової у комплексоутворенні *in statu nascendi*, наприклад:



Це запобігає відновленню ненасиченими амінами Ag(I) до Ag(0) та сприяє утворенню якісних монокристалів шляхом регулювання швидкості їх росту.

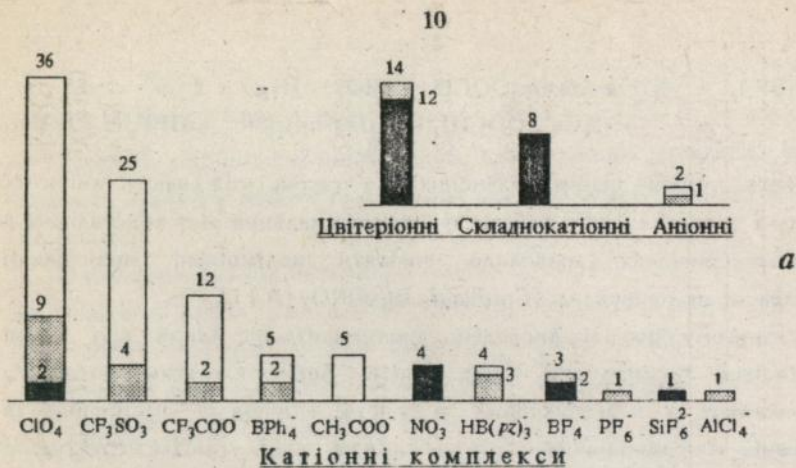
На основі критичного аналізу відомих з літератури методів синтезу олефінових π -комплексів Cu(I) показано, що розроблений метод електрохімічного синтезу цих сполук з солей Cu(II) має ряд переваг. По-перше, використання мідних електродів дозволяє тонко регулювати швидкість відновлення Cu(II) \rightarrow Cu(I) і є місцем росту якісних монокристалів. По-друге, синтез можна здійснювати у багатокомпонентній системі, що, зокрема, дозволило синтезувати складнокатіонні та цвітеріонні π -комплекси, наприклад:



По-третьє, тонкий підбір розчинників, а також можливість зміни їх складу в процесі синтезу забезпечувало оптимальний ріст кристалів та в окремих випадках дозволяло виділяти поліморфні модифікації комплексів, як наприклад, $[\text{Cu}(\text{диалиламин})]\text{NO}_3$ (А і Б).

У другому розділі проведено систематизацію даних про відомі кристалічні π -комплекси $\text{Cu}(\text{I})$, $\text{Ag}(\text{I})$, $\text{Au}(\text{I})$. Сполуки подані у відповідності з класифікацією за типом лігандів у внутрішній та зовнішній координаційних сферах. У зв'язку з відсутністю структурної інформації щодо π -адуктів $\text{Au}(\text{I})$, подається аналіз їх будови на основі ІЧ-спектрів. Зокрема наголошується на відсутності кореляції між помітним видовженням координованого олефінового зв'язку та підвищенням термічної стійкості золотомісних адуктів, наприклад, комплексу $\{\text{Au}(\text{CH}_3)(\text{тетраціаноетилен})(\text{диметилфенілфосфін})\}$. Це, на нашу думку, пояснюється високою реакційною здатністю таких сполук, яка проявляється в наведеному прикладі фактичним окисненням $\text{Au}(\text{I})$ до $\text{Au}(\text{III})$ з утворенням змішаної диалкілціанідної солі останнього та відновленням ненасиченого зв'язку.

Серед π -комплексів $\text{Cu}(\text{I})$ та $\text{Ag}(\text{I})$ рентгеноструктурно вивченими виявилися 85 сполук, з яких 34 синтезовані та досліджені автором (класифікацію π -комплексів $\text{Cu}(\text{I})$ (а) та $\text{Ag}(\text{I})$ (б) ілюструє рис.1). Таким чином, істотно збільшився перелік присутніх у π -комплексах $\text{Cu}(\text{I})$ неорганічних аніонів (NO_3^- , BF_4^- , SiF_6^{2-}), що уможливило порівняння однотипних за олефіновими лігандами сполук міді(I) та срібла(I). Крім цього таке дослідження спричинилося до появи нових типів сполук $\text{Cu}(\text{I})$, а саме складнокатіонних (8) та цвітеріонних π -комплексів (12). Все разом взяте забезпечило достатню експериментальну базу для всебічного кристалохімічного аналізу даних сполук, чому присвячений третій розділ. Основні кристалографічні характеристики досліджених автором комплексів представлені в табл. 1.



a



b

Рис. 1. Розподіл іонних π -комплексів Cu(I) (a) та Ag(I) (б) з олефінами.

Рентгенографічні характеристики іонних π -комплексів міді(I) та срібла(I) з олефінами

№	Сполука	Пр. гр.	Z	Параметри елементарної комірки					
				a, Å	b, Å	c, Å	$\alpha, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$\gamma, ^\circ$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

Катіонні комплекси Cu(I)

1	[Cu(диаліліціанамід)]NO ₃	P2 ₁ /b	4	6.603(2)	8.318(2)	18.342(4)			92.28(3)
2	[Cu(диаліліамін)]NO ₃ (A)	I4 ₁ /a	16	14.346(6)		16.719(7)			
3	[Cu(диаліліамін)]NO ₃ (Б)	I4 ₁ cd	16	15.083(5)		14.694(5)			
4	[Cu(аліліціанід)]NO ₃ *	P2 ₁ /b	4	6.92(2)	9.78(3)	10.19(3)			101.6(2)
5	[Cu(диаліліамін)]BF ₄	I4 ₁ /a	16	14.947(4)		16.38(1)			
6	[Cu(диаліліціанамід)]BF ₄	Bb	4	13.180(4)	12.561(4)	7.551(3)			122.82(2)
7	[Cu(диаліліамін)]ClO ₄	I4 ₁ /a	16	15.26(1)		16.24(1)			
8	[Cu(диаліліціанамід)]ClO ₄	Bb	4	13.217(4)	12.613(4)	7.584(2)			120.12(2)
9	[Cu ₂ (диаліліціанамід) _x x(H ₂ O) ₃ (CH ₃ OH)]SiF ₆	P2 ₁ /a	4	18.73(1)	15.036(9)	6.680(3)			121.62(4)

Складнокатіонні комплекси Cu(I)

10	[CuOOSH(H ⁺ аліліамін)]CuBr ₂ (A)	P4 ₂	4	12.200(6)		6.138(4)			
11	[CuOOSH(H ⁺ аліліамін)]CuBr ₂ (Б)	I4 ₁ /a	16	17.073(8)		12.410(5)			
12	[CuOOSH(H ⁺ аліліамін)]CuCl ₂	I4 ₁ /a	16	16.780(5)		12.293(4)			
13	[Cu ₂ Cl ₂ (H ⁺ аліліамін) ₂ (H ₂ O)]SO ₄	P2 ₁ /a	4	6.246(3)	8.693(3)	25.768(6)			95.02(3)
14	[Cu ₂ (OOCH) ₂ (H ⁺ аліліамін) ₂]SiF ₆	P2 ₁ /b	2	13.039(5)	10.586(4)	6.072(2)			100.23(2)
15	[Cu ₂ Cl ₂ (H ⁺ аліліамін) ₂](NO ₃) ₂	P2 ₁ /a	4	7.229(1)	7.824(1)	26.098(4)			94.46(5)

Таблиця 1 (закінчення)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
16	$[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{H}^+\text{аліламін})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{SO}_4$	$P \bar{I}$	2	6.405(4)	8.698(3)	13.284(4)	101.19(3)	83.38(4)	94.38(4)
17	$[\text{Cu}_4\text{Cl}_6(\text{H}^+\text{аліламін})_4]\text{SiF}_6$	$P \bar{I}$	1	14.495(5)	7.633(2)	6.429(8)	90.67(8)	81.80(8)	94.05(3)
<i>Цвітеріонні комплекси</i>									
<i>Cu(I)</i>									
18	$[\text{H}^+\text{диаліламін}][\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]$	$P \bar{I}$	2	7.218(2)	7.536(2)	10.231(3)	74.75(3)	82.47(3)	77.22(3)
19	$[\text{H}^+\text{аліламін}]\text{CuCl}_2$	$P2_1/b$	4	6.5755(6)	13.488(3)	7.416(2)			93.55(1)
20	$[\text{H}^+\text{аліламін}]\text{CuBr}_2$	$P \bar{I}$	4	8.078(2)	9.858(2)	9.992(2)	97.51(2)	109.14(2)	69.70(2)
21	$[\text{H}^+\text{аліламін}]\text{CuCl}_{1.9}, \text{Br}_{0.1}$	$P \bar{I}$	4	9.670(3)	9.738(3)	7.792(3)	69.49(3)	108.55(3)	96.13(3)
22	$[\text{H}^+\text{аліламін}]\text{CuBr}_{1.69}\text{Cl}_{0.31}$	$P \bar{I}$	4	9.936(3)	9.828(3)	8.023(3)	69.74(3)	109.05(3)	97.25(3)
23	$[\text{H}^+\text{аліламін}]\text{Cu}_{2-x}\text{J}_x, x \approx 0.7^*$	$P2_1/b$	4	6.62(4)	13.51(7)	7.47(5)			93.2(4)
24	$[\text{H}^+\text{диаліламін}]\text{CuCl}_2$	$P2_1/b$	4	7.086(1)	13.132(3)	10.025(3)			92.06(2)
25	$[\text{H}^+\text{диаліламін}]\text{CuBr}_2$	$B2/b$	8	11.992(7)	14.996(8)	11.793(3)			70.74(3)
26	$[\text{H}^+\text{диаліламін}]\text{Cu}_2\text{Cl}_3^*$	$P \bar{I}$	2	10.05(4)	7.46(2)	7.19(2)	88.0(1)	107.9(1)	84.3(1)
27	$[\text{H}^+\text{диаліламін}]\text{Cu}_2\text{Br}_3$	$P2_1/n$	4	10.710(4)	13.868(5)	7.508(3)		91.88(3)	
28	$[\text{H}^+\text{диаліламін}]_2\text{Cu}_7\text{Cl}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$Pnat$	4	15.934(5)	14.817(4)	11.368(3)			
29	$[\text{H}^+\text{диаліламін}]_2\text{Cu}_7\text{Br}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$Pnat$	4	16.59(2)	15.35(1)	11.64(1)			
<i>Катіонні комплекси Ag(I)</i>									
30	$2\text{AgNO}_3 \cdot (\text{диалілсульфід})$	$P2_12_12_1$	4	8.027(2)	11.562(2)	12.791(3)			
31	$\text{AgNO}_3 \cdot \text{фумародинітрил}^*$	$Ptca$	8	11.21(2)	12.54(2)	9.59(4)			
32	$[\text{Ag}(\text{фумародинітрил})_2]\text{BF}_4^*$	$P2_1/n$	4	10.89(4)	5.500(6)	21.29(8)			94.0(1)
33	$[\text{Ag}(\text{диаліламін})]\text{ClO}_4$	$I4_1cd$	16	15.727(4)		15.573(7)			
34	$[\text{Ag}(\text{диаліліціанамід})]\text{ClO}_4$	$Pna2_1$	4	11.154(3)	7.792(1)	12.375(3)			

* - Дані першого етапу PCA

В четвертому розділі, виходячи з атомних характеристик для Cu(I), Ag(I), Au(I) (енергій орбіталей, потенціалів іонізації), обговорюються передумови стереохімічної індивідуальності цих елементів. Обґрунтовується збільшення координаційного числа центрального атома (ц. а.) в ряді Au < Cu < Ag. Опираючись на стереохімічну спорідненість між π -комплексамі металів з d^{10} - та d^8 -електронною конфігурацією, яка проявляється тенденцією ц. а. до планального оточення, запропонована модель металоолефінового зв'язування. В її основі - зміна гібридизації орбіталей комплексоутворювача від sp^3 ("правильна структура") через dsp^3 до dsp^2 . При цьому dsp^2 -гібридизовані орбіталі металу утворюють з електронодонорними p_π -орбіталями атомів вуглецю (олефін в металоциклі - двозарядний аніон, рис. 2б) 4-електронну трицентрову спряжену систему, побудовану за зразком вигнутих зв'язків Полінга (рис. 2а).

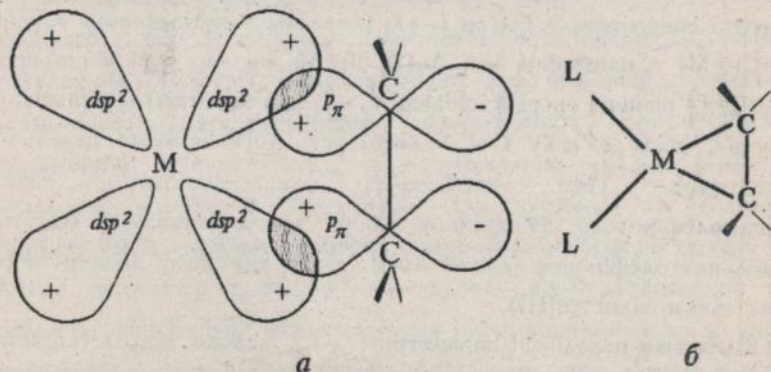


Рис. 2. Модель металоолефінової взаємодії при окисному приєднанні олефінового зв'язку (а) з утворенням тричленного металоциклу (б).

Застосовуючи дану модель до олефінових π -комплексів металів Іb-групи, слід припустити, що у подібній dsp^2 -гібридизації приймає участь

заповнена $d_{x^2-y^2}$ -орбіталь, а спряжена чотириелектронна система утворюється з пари електронів цієї d -орбіталі та двох неспарених електронів на $2p$ -орбіталах олефінових атомів вуглецю. Такий підхід, не змінюючи основних принципів моделі Дюара (двокомпонентний характер взаємодії $M-(C=C)$), дозволяє розглядати стереохімічні особливості координаційного вузла атома M в цілому. Поза тим, об'єднуючи в один ряд η^2 -олефінові комплекси d^{10} - та d^8 -металів, запропонована модель прямо відображає окисно-відновну природу металоолефінового зв'язку, що особливо важливо при розгляді процесів гомогенного металокомплексного каталізу. Тому питання стійкості ступенів окиснення для M , розміщених по обидва боки від значення, яке забезпечує d^{10} -конфігурацію ц.а., є актуальним при співставленні рядів сполук з ізоелектронними металічними центрами. Розглядаючи потенціали іонізації для елементів, здатних генерувати атоми з d^{10} -електронною конфігурацією можна помітити, що в Ів-підгрупі енергетичний бар'єр $I_1 \rightarrow I_0$ (корелює з електронним переносом $(C=C) \rightarrow M$) є найвищим для $Au(I)$. В той же час відповідна процесу $M \rightarrow (C=C)$ різниця енергій іонізації $I_3 - I_1$ для золота(I) найнижча; отже донорні, щодо зв'язку $C=C$, властивості $Au(I)$ помітно переважають акцепторні. Таке порушення окисно-відновної рівноваги металоолефінового зв'язування добре узгоджується з відсутністю стабільних олефінових адуктів $Au(I)$ та з їх здатністю до перетворення в алкільні похідні $Au(III)$.

Відклавши перелічені параметри ($I_m - I_n$) вздовж осі ΔI (кДж/моль), можна провести умовну межу існування η^2 -олефінових комплексів з d^{10} -металічними центрами (область зліва від похилої лінії, рис. 3), яка добре корелює з експериментальними даними. Ця схема, однак, істотно обмежена через неврахування природи олефінового ліганду, бо вплив замісників при молекулі алкена на металоолефінову взаємодію може бути дуже істотним.

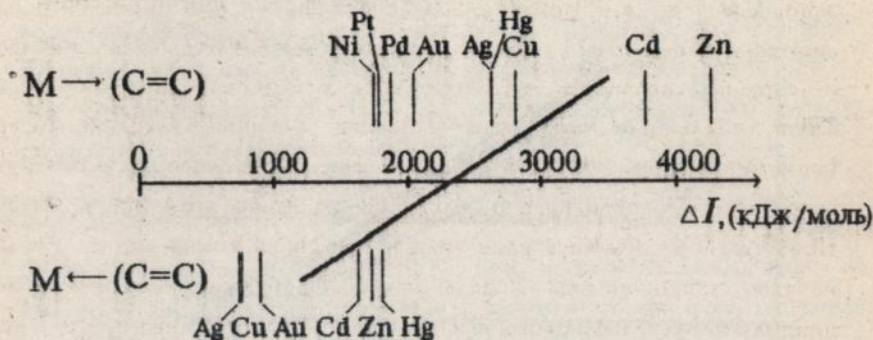


Рис. 3. Область існування η^2 -олефінових комплексів з d^{10} -металічними центрами, визначена на основі аналізу потенціалів іонізації.

П'ятий розділ, який складається з чотирьох параграфів, містить аналіз виявлених стереохімічних закономірностей.

5.1 Обговорюється геометрія оточення центрального атома як результат сукупного впливу різнолігандної координаційної сфери. Показано, що спотворення геометрії оточення атома міді пов'язані з аксіальною деформацією її координаційного многогранника, яка проявляється видовженням зв'язку $\text{Cu-L}_{\text{ап}}$ ($\text{L}_{\text{ап}}$ - апікальний ліганд). При цьому детального з'ясування потребують два питання: як видовження контакту $\text{Cu-L}_{\text{ап}}$ впливає на форму координаційної сфери та якого типу ліганди займають апікальне положення. Кристалохімічний аналіз дозволив встановити, що залежність між виходом ц.а. з площини трикутника екваторіальних лігандів в бік апікального ліганда - Δ (Å) та довжиною зв'язку $\text{Cu-L}_{\text{ап}}$ (Å) має практично лінійний характер. Такий ефект спостерігається для п'яти груп π -комплексів, що різняться співлігандами (крім зв'язку $\text{C}=\text{C}$) в площині основи (екваторіальній площині) тригонально-пірамідальної координаційної сфери ц.а (рис. 4, 5).

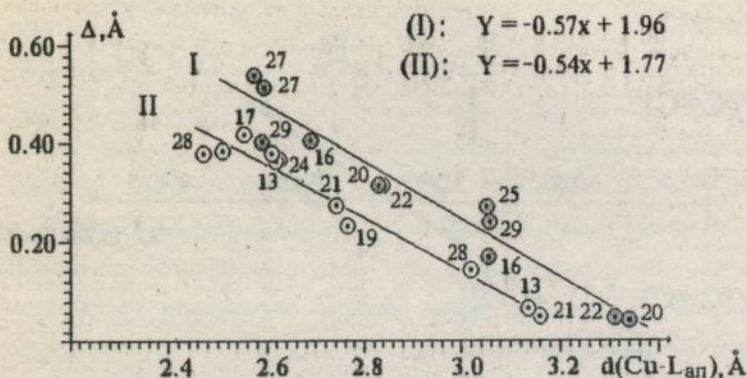


Рис. 4. Залежність Δ від $d(\text{Cu-L}_{\text{ап}})$ в координаційних многогранниках з двома атомами X (X=Br -затінені кола, пряма I; X=Cl -світлі кола, пряма II) та зв'язком C=C в екваторіальній площині. Тут і далі номери точок відповідають сполукам у табл. I; непідписані точки стосуються літературних даних.

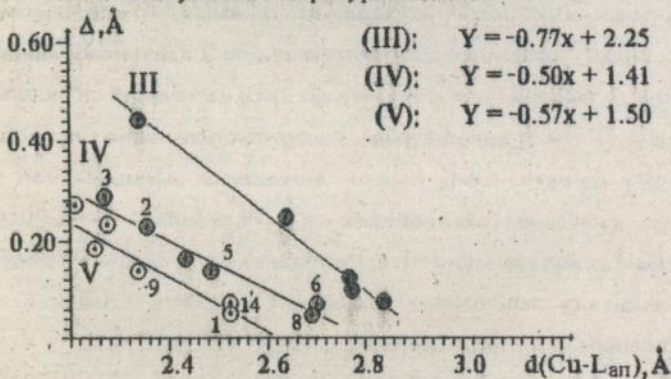
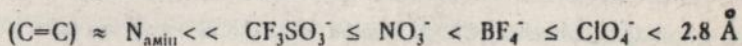


Рис. 5. Залежність Δ від $d(\text{Cu-L}_{\text{ап}})$ в координаційних многогранниках з двома атомами N (піридинним або імінним) та зв'язком C=C (темні кола, пряма III), з двома зв'язками C=C та атомом N (чи O) (затінені кола, пряма IV) та з двома атомами N (амінними або нітрильними, або двома атомами кисню) та зв'язком C=C (світлі кола, пряма V) в екваторіальній площині.

Оскільки інтереси апікального ліганда у зовнішній координаційній сфері у великій мірі зумовлюються міжмолекулярними водневими зв'язками, то такі ліганди розташовуються на прямих I-V в ряд (за видовженням $\text{Cu-L}_{\text{ап}}$), що корелює з посиленням іонного характеру їх зв'язку з центральним атомом:



В той же час аніони SO_4^{2-} , SiF_6^{2-} , PF_6^- , BPh_4^- в сполуках даного класу не входять в координаційну сферу Cu(I) зовсім. Важливо й те, що групи NO_3^- , CF_3SO_3^- інколи, а HCOO^- - завжди, виступають у ролі місткових лігандів, утворюючи нескінченні мідьвмісні фрагменти, тоді як BF_4^- , ClO_4^- віддають перевагу монодентатній поведінці.

Таким чином, аксіальна деформація тетраедричної координаційної сфери Cu(I) в олефінових π -комплексах визначається в рівній мірі як характером апікального ліганда, так і природою координаційних центрів в екваторіальному трикутнику і поглиблюється (якщо відсутні істотні стеричні впливи) з ростом жорсткості апікального ліганда. Це безпосередньо стосується третьої-п'ятої груп сполук (рис. 5), аксіальна ж деформація оточення ц.а. першої і другої групи π -адуктів (рис. 4) стає можливою завдяки універсальній поведінці одного й того ж галогенідного аніону (Cl , чи Br), знаходження яких в апікальному положенні нерідко пов'язане одночасно як з їх містковими властивостями, так і зі схильністю до утворення міжмолекулярних водневих зв'язків.

Відповідно до моделі окисного приєднання олефінового зв'язку вимогу максимального аксіального видовження координаційного тетраедра добре задовільняють жорсткі основи, які легко можуть покидати координаційну сферу Cu(I) , тоді як атом міді за типом *м'яка кислота-м'яка основа* зміцнює зв'язки з екваторіальними лігандами. Зовсім інакше поводить ся Ag(I) , бо не тільки не послаблює контакти з основами класу *a*, але й нерідко підкоряє такій взаємодії зв'язки з екваторіальними лігандами. Так, якщо у випадку Cu(I) більшість

негалогенідних аніонів спрямована у зовнішню координаційну сферу, то олефінові комплекси срібла(I), як правило, містять поліядерні неорганічні фрагменти. Тоді як група ClO_4^- відносно Cu(I) чітко дотримується статусу слабкозв'язаного ліганда, в π -комплексах Ag(I) з її участю реалізуються ланцюжкові фрагменти ($[\text{Ag}(\text{аліліціанід})]\text{ClO}_4$) і навіть шари ($[\text{Ag}(\text{бензол})]\text{ClO}_4$). Однак активність неорганічних аніонів в срібловмісних адуктах не обмежується містковою та хелатною роллю. Так, утворюючи екстремально міцні зв'язки Ag-OClO_3 в комплексі $[\text{Ag}_3(5,12\text{-метано-[2.2.2]-}n\text{-циклофан)}_3(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_3$ ($d(\text{Ag-O})$ 2.39(1)-2.43(1) Å), ClO_4^- успішно конкурує з олефіновими зв'язками за внутрішню координаційну сферу атома срібла(I) ($d(\text{Ag-C})$ 2.48(1)-2.89(1) Å). Ця особливість олефінових адуктів Ag(I) є причиною більш складної, ніж аксіальна (виявлена для оточення Cu(I)), деформації координаційної сфери атома срібла(I). Чотиривершинні многогранники, як правило, деформовані вздовж двох напрямків одночасно, п'ятивершинники ж досить віддалено нагадують тригональну біпіраміду. При цьому, якщо у випадку Cu(I) 3/4 всіх координаційних тетраєдрів виявляють істотне тригональне видовження, тобто значення Δ для них не перевищує половини відстані від основи многогранника до "золотого перерізу", то серед олефінових π -комплексів Ag(I) більш ніж половина структур містять центральний атом з квазітетраєдричним і навіть тригонально-біпірамідальним оточенням.

Отже, неорганічна складова в олефінових π -комплексах Cu(I) та Ag(I) побудована зі строгим дотриманням принципу Пірсона, при тому, що срібло(I) виявляє чіткі ознаки більш жорсткої кислоти, ніж мідь(I). Зміщення заповненого $4d$ -рівня (і відповідно незаповненого $5d$ -рівня) в бік нижчих енергій для Ag(I) задовільно інтерпретує виявлений для срібла(I) ріст жорсткості (як кислоти), оскільки надто низька енергія $4d^{10}$ -орбіталей перешкоджає їх участі у гібридизації (наприклад, ds^2). З іншого боку, зменшення енергії вакантних $5d$ -орбіталей створює

передумови для реалізації зовнішньоорбітальних комплексів, в яких координаційне число центрального атома перевищує чотири.

5.2 Виходячи з моделі тричленного металоциклу (рис. 2), найбільш ефективна металоолефінова взаємодія досягається при плоско-тригональному оточенні ц.а. (олефінова група займає одне координаційне місце), в якому зв'язок $C=C$ знаходиться в координаційній площині. І дійсно, кут (τ , град.), утворений віссю $C=C$ з площиною, яка проходить через її середину та два інші екваторіальні ліганди, в π -комплексах $Cu(I)$, як правило, не перевищує 10° . З теорії Дюара-Чатта-Дункансона випливає висновок, що у випадку планального оточення ц.а. олефіновий зв'язок повинен знаходитися в координаційній площині або бути перпендикулярним до неї, оскільки для π -дативної взаємодії ($M \rightarrow (C=C)$) в рівній мірі придатні і d_{xy} , і d_{yz} -орбіталі. Внаслідок цього енергетичний бар'єр ротації зв'язку $C=C$ має бути мінімальний, а визначальну роль при цьому відіграють стеричні фактори, що й підтверджується ортогональним розташуванням олефінового зв'язку в плоско-квадратних π -комплексах $Pt(II)$. При тригональному оточенні ц.а. просторові перешкоди відіграють, звичайно, меншу роль, і група $C=C$ може розташовуватися в координаційній площині, але наведена вище її здатність до строгої копланарності ставить під сумнів можливість низького енергетичного бар'єру ротації олефінового зв'язку для сполук даної групи. Однак, така її поведінка чудово узгоджується з моделлю окисного $C=C$ -приєднання, де винятковість $d_{x^2-y^2}$ -орбіталі обумовлена її участю у dsp^2 -гібридизації. Через це часткова ротація олефінового зв'язку може послаблювати координацію ц.а. іншими лігандами, що енергетично не вигідно.

Іншим фактором, що стабілізує dsp^2 -гібридизацію атомних орбіталей комплексоутворювача є ортогональність кута $L-Cu-L$ (рис. 2), утвореного розташованими у транс-положенні до олефінового зв'язку співлігандами. Це підтверджує виявлена для π -комплексів $Cu(I)$

кореляція між величиною даного кута та ефективністю взаємодії М-(С=C) (за її критерій вибрано величину кута С-Cu-C), яка доводить, що наближення $\omega(L-Cu-L)$ до 90° сприяє кращому металоолефіновому зв'язуванню (рис. 6).

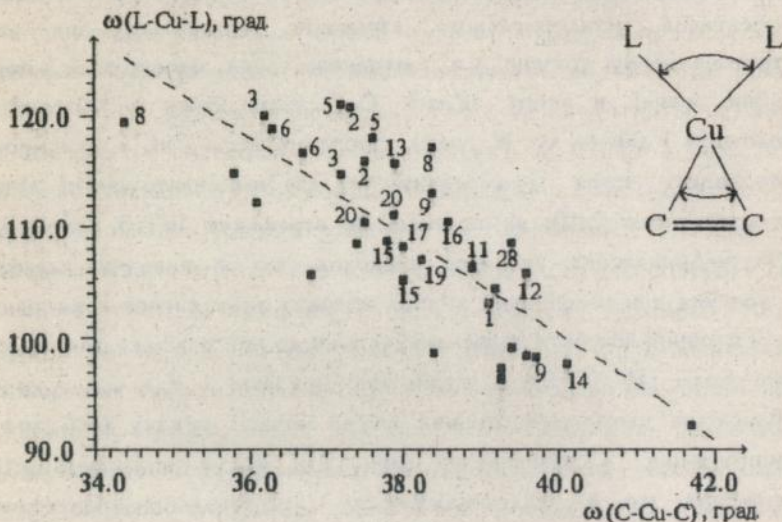


Рис. 6. Залежність між кутами L-Cu-L і С-Cu-C.

Оскільки модель окисного приєднання олефінового зв'язку передбачає синергізм між тригональною деформацією координаційного тетраедра комплексоутворювача і металоолефіною взаємодією, наближення валентного кута L-Cu-L до значення 90° може супроводжуватися значним віддаленням апікального ліганда. Тому в цілому ряді сполук з біпіридиллом, біпіридиламіном, фенантроліном, де валентні кути N-Cu-N через особливості будови цих молекул близькі до прямого, спостерігається більш помітна тенденція до планального оточення центрального атома ($k = 0.77$ для рівняння прямої III, тоді як $k \approx 0.5$ для прямих I, II, IV, V на рис. 4, 5).

У π -комплексах Ag(I) ротація зв'язку $\text{C1}=\text{C2}$ навколо осі Ag - (середина $\text{C}=\text{C}$) значно помітніша і досягає $18-20^\circ$, а в комплексі $\text{Ag}[\text{C}_5(\text{COOCH}_3)_5]\cdot\text{PPb}_3$, де величина Δ рівна лише 0.15 \AA , параметр τ досягає рекордно високого значення - 51° . Значно більша тут і асиметрія π -вузла; якщо для олефінових сполук міді(I) різниця між відстанями $\text{Cu}-\text{C1}$ та $\text{Cu}-\text{C2}$ не перевищує $0.080(3) \text{ \AA}$, то в половині алкенових адуктів срібла(I) цей параметр коливається в межах $0.13(2)-0.45(6) \text{ \AA}$.

Таким чином, розглянуті геометричні параметри свідчать про низьку стереоспецифічність взаємодії $\text{Ag}-(\text{C}=\text{C})$, а нерідко, і про повну відсутність її однозначної просторової фіксації. Це дозволяє ствердно говорити про слабшу, в порівнянні з міддю(I), здатність атома срібла(I) до η^2 - π -комплексотворення, що добре узгоджується з його тенденцією до координаційних многогранників з великими к.ч. та домінуванням іонного характеру зв'язків. Залишається підкреслити, що мова йде саме про класичні η^2 -олефінові комплекси, і не стосується проміжних асиметричних адуктів. Яскравим доказом меншої спорідненості Ag(I) до олефінового зв'язку (або ж більшої спорідненості до більш жорстких σ -донорів) є структура гідромалеату срібла(I) - $\text{Ag}(\text{OOCCH}=\text{CHCOOH})$, в якій, на відміну від гідромалеату міді(I) - $[\text{Cu}(\text{OOCCH}=\text{CHCOOH})(\text{H}_2\text{O})]$, не виявлено координації атома металу олефіновим зв'язком.

5.3 Відомо, що властивості комплексів з гетерогенною координаційною сферою не утворюються з суми властивостей відповідних гомолігандних сполук. Причиною цього є міжлігандна взаємодія, вивчення якої є необхідною передумовою моделювання координаційного центру з заданими електронними параметрами та стереоспецифічністю. Міжлігандний вплив може здійснюватися як через атом комплексотворювача (як у розглянутому вище випадку, рис. 6), так і минаючи його (донорно-акцепторне зв'язування між лігандами, електростатична

взаємодія між функціональними групами лігандів, взаємодія через зовнішньосферні ліганди, міжмолекулярні сили і т.д.).

Особливої уваги заслуговують трицентрові А-Н...Е-зв'язки, бо вони не тільки відіграють вирішальну роль при формуванні структури π -комплексів, але й впливають на металолігандну (в т. ч. і М-(С=C)) взаємодію. Щільне укладання кристалічної структури в переважній більшості випадків забезпечує $d(\text{A}\dots\text{E}) = r_{\text{A}}^0 + r_{\text{E}}^0$ (r^0 - відповідні ван-дер-ваальсові радіуси) і без утворення водневих контактів. В цьому випадку виникнення Н-зв'язків і їх зміцнення відбувається за рахунок зміни кута $\omega(\text{A}-\text{H}\dots\text{E})$ до граничного значення 180° , як це ілюструє рис. 7, побудований на основі аналізу водневих містків N-H...O (або F) в

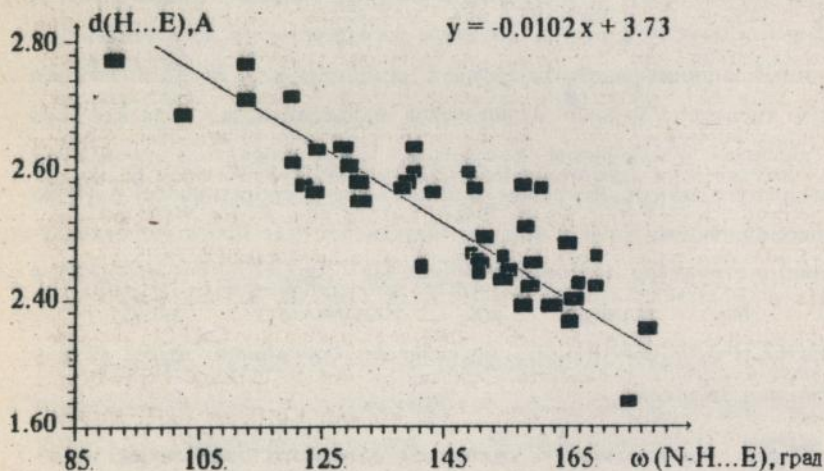


Рис. 7. Залежність $d(\text{H}\dots\text{E})$ від $\omega(\text{A}-\text{H}\dots\text{E})$. Розміри прямокутників співвимірні стандартним відхиленням обидвох параметрів.

олефінових π -комплексах Cu(I) та Ag(I). Отже, система міцних водневих контактів (а в групі $-\text{NH}_3^+$ їх може бути аж три) накладає певні стереоспецифічні умови на координовані олефінові молекули. Порівняння торзійних кутів (φ) C1=C2-C3-N серед всіх аліламонієвих

катіонів у структурах π -комплексів виявило два способи їх конформаційної поведінки. Якщо зазначені водневі зв'язки утворюються з участю масивних поліадерних купрогалогенідних аніонів, які диктують жорсткі просторові умови олефіновим молекулам, то порівнюваний параметр конформації - $\varphi(C1=C2-C3-N)$ змінюється в межах 92-154⁰. При цьому H^+aa можна розглядати як містковий ліганд, що одним кінцем бере участь у металоолефіновій взаємодії, а іншим у водневих зв'язках. Практично не обмежена конформаційна гнучкість ($\varphi(C1=C2-C3-N)$ 8-160⁰) виявляється у олефінових молекул іншої групи π -комплексів, де зв'язки N-H...E виникають із залученням аніонів кислот ($HCOO^-$, NO_3^- , SO_4^{2-} , SiF_6^{2-}), які утворюють практично однорідні зони таких водневих містків. Зважаючи на те, що утворення водневих зв'язків супроводжується, як правило, збагаченням електронами обидвох центрів - A і E (електронодонорний центр E може належати як внутрішньосферному, так і зовнішньосферному ліганду), стає зрозумілим, чому катіони аліламонію та діаліламонію здатні бути не менш ефективними електродонорними лігандами (за допомогою олефінового зв'язку), ніж нейтральні молекули аліламіну та діаліламіну.

На відміну від контактів N-H...E та O-H...E, які приводять до конформаційних структурних змін, водневі зв'язки типу C-H...E швидше самі є результатом укладання окремих ланок в цілісну структуру. Щоправда, π -координацію зв'язку C=C атомом Cu(I) чи Ag(I) можна розглядати як введення електроноакцепторного замісника, що позитивно впливає на поляризацію зв'язку C-H, оскільки металоолефінова взаємодія завжди пов'язана з ростом дипольного моменту координаційного центру. Між тим, зворотньою стороною такої взаємодії мало б стати збільшення електронодонорних властивостей зв'язку C=C, що, зрозуміло, сприяло б більш ефективному зв'язуванню $M \leftarrow (C=C)$. Отже, логічно припускати наявність взаємопідсилення між контактами C-H...E та металоолефіновою взаємодією. Однак, чіткої залежності між міцністю металоолефінового зв'язування та

ефективністю водневих містків С—Н...Е не виявлено і очікувати не слід, бо енергія останніх майже на два порядки нижча від енергії наявних ковалентних взаємодій, які маскують будь-які ознаки подібної кореляції. І все-таки найміцніші водневі зв'язки вищезазначеного типу вдалось вивити саме у π -координаційних вузлах з ефективною металоолефіною взаємодією.

Важливим моментом поведінки діолефінових лігандів в іонних π -комплексах Cu(I) та Ag(I) є утворення π - π -хелатних комплексів, чому сприяє просторова доступність металічного центру, викликана наявністю в координаційній сфері Cu(I), а іноді і Ag(I), слабко зв'язаних лігандів. Вважається, що метали Іb-підгрупи через схильність до лінійної гібридизації не виявляють тенденції до утворення хелатних катіонних комплексів. Тим не менше, в процесі даного дослідження вперше було отримано ряд π -комплексів Cu(I) та Ag(I), в яких мають місце 6-членні π - π -хелатні цикли, утворені молекулами діаліаміну та діаліціанаміду (сполуки 2, 3, 5, 6, 7, 8, 18, 33), тоді як два адукти з п'ятичленними циклами були відомі раніше ($[\text{Ag}_2(1,5\text{-гексадієн})_3] \times (\text{ClO}_4)_2$ та $[\text{Cu}(1,5\text{-гексадієн})]\text{O}_3\text{SCF}_3$). Використавши стереоізомерний спосіб характеристики хелатуючих α, ω -дієнів, відзначимо, що в обидвох вищезгаданих комплексах з 1,5-гексадієном *R,R* та *S,S*-конфігурації циклів (рис. 8 а) присутні у вигляді рацемічної пари

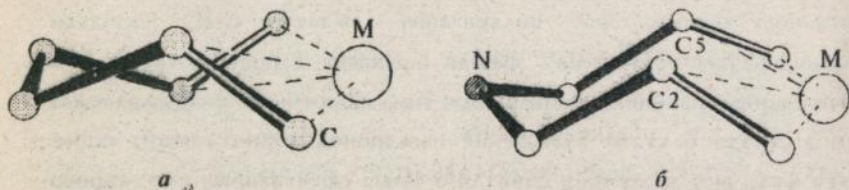


Рис. 8. *R,R* (чи *S,S*) - (а) та *R,S*-(б)-хелатування дієновими лігандами атомів Cu(I) та Ag(I).

$R,R/S,S$. Існування у кристалічних структурах оптично активних циклів R,R чи S,S окремо у сполуках даного класу не виявлено, хоч їм відводиться важлива конформаційно-динамічна роль у реакціях з участю таких комплексів. На відміну від цього, всі виявлені 6-членні хелатні цикли описуються "мезо-формою" (R,S -конформацією), тобто характеризуються квазіплощиною дзеркального відбиття (рис. 8 б).

R,S -конформація хелатного циклу передбачає паралельне розташування олефінових зв'язків, а тому може бути зумовлена доцільністю ефективної металоолефінової взаємодії при домінуючій тенденції до реалізації планального оточення ца. В той же час $R,R/S,S$ -форма 5-членних хелатних циклів з участю 1,5-гексадієну реалізується у сполуці $[Cu(1,5\text{-гексадієн})]O_3SCF_3$ в умовах практично правильної тетраедричної координації міді(I).

Таким чином, позитивний π - π -хелатний ефект досягається не лише стереоспецифічною орієнтацією хелатуючої групи, але й більш ефективною металоолефіною взаємодією. Остання збільшує енергію зв'язування, а отже вносить прямий вклад в ентальпійну складову сумарного хелатного ефекту. Копланарне розташування в хелатному циклі обох олефінових груп передбачає максимальне зближення атомів вуглецю C2...C5, що реально спостерігається у досліджених комплексах (2.85(2) Å в комплексі 5). Отже, можливий електронний обмін між цими атомами, який може розглядатися як їх активація перед скелетною перебудовою органічної молекули.

5.4 Міграція неорганічного аніону у зовнішню координаційну сферу нерідко супроводжується його структурною невпорядкованістю. Характер цього процесу залежить від способу координації, міцності зв'язку з атомом комплексоутворювача та інтенсивністю творення водневих контактів у зовнішній і внутрішній координаційних сферах. Сказане особливо торкається псевдосферичних аніонів - BF_4^- , ClO_4^- ,

SiF_6^{2-} , тоді як плоский NO_3^- лише в одному випадку -
 $[\text{Cu}(\text{диаліламін})]\text{NO}_3$ (А) - характеризується частковою коливною
 делокалізацією.

Перерозподіл слабких взаємодій може служити причиною поліморфізму, оскільки забезпечує стабілізацію відмінних структурних варіантів з близькими енергіями утворення. Це спостерігається у π -комплексі $[\text{Cu}(\text{диаліламін})]\text{NO}_3$, дві модифікації якого кристалізуються відповідно у пр.гр. $I4_1/a$ (А) та $I4_1cd$ (Б). Перехід форми А у форму Б супроводжується впорядкуванням груп NO_3^- з одночасним зміцненням зв'язку $\text{Cu}-\text{ONO}_2$ та деяким перерозподілом міцності зв'язків (N)H...O і (C)H...O. Аналіз позиційних параметрів обох структур виявив їх практичну тотожність в спільних для обидвох груп положеннях загальної правильної системи точок. Таким чином, спорідненість обидвох структур може бути описана неізоморфною супергрупою $I4_1/acd$ (чи $I4_1/amd$) і ґрунтується на відмінних за симетрією способах укладання близьких за кристалохімічними ознаками субодиниць. Важливою деталлю при цьому є зменшення об'єму елементарної комірки на 98 \AA^3 при переході А→Б, що вказує на утворення щільнішої структури і відповідне зниження внутрішньої енергії модифікації Б. Такий ефект досягається частково за рахунок впорядкування аніону NO_3^- , що за умови його розташування в площині (001) приводить до зниження співвідношення c/a в структурі Б до значення 0.974 проти $c/a = 1.165$ в модифікації А. Отже, усунення неупорядкованості через ентропійну складову знижує виграш вільної енергії, зумовлений зміцненням міжатомних зв'язків, а отже, термодинамічний тиск при даному монотропному переході повинен бути невеликий. В цій ситуації роль слабких, а тому еластичних, зв'язків є вирішальною.

Існування метастабільного структурного типу $[\text{Cu}(\text{диаліламін})]_x \times \text{NO}_3$ (А) (пр.гр. $I4_1/a$) виходить за рамки описаного вище поліморфізму. Виявляється, що і π -комплекс $[\text{Cu}(\text{диаліламін})]\text{BF}_4$ та $[\text{Cu}(\text{диаліламін})]\text{ClO}_4$ в яких зустрічається або часткова неупорядко-

ваність аніону (BF_4^-), або ж помітна анізотропія теплових параметрів атомів аніону (ClO_4^-), віддають перевагу пр.гр. $I4_1/a$ зі співвідношенням $c/a > 1$ (табл. 1). В той же час в ізостехіометричному комплексі $[\text{Ag}(\text{диаліламін})]\text{ClO}_4$, який кристалізується у пр.гр. $I4_1cd$, помітної рухливості перхлоратної групи не спостерігається, а співвідношення $c/a < 1$ (як і у комплексі $[\text{Cu}(\text{диаліламін})]\text{NO}_3$ (Б)). Механізм розглянутого поліморфного перетворення підказує структура комплексу $[\text{Cu}(\text{диаліламін})]\text{ClO}_4$ (клас Лауе $4/m$), при розшифруванні якої виявився цікавий спосіб двійникування, що полягає в повороті субмодуля навколо $[001]$ на 90° . Таким чином, кожен рефлекс hkl містить вклади від обидвох ґраток у ваговому співвідношенні 1:1, через що симетрія дифракційної картини описувалася точковою групою $4/mmm$, тобто $I(hkl) = I(khl)$. Якщо ж уявити собі подібне двійникування на рівні мікроблоків, стає можливим симетрійне перетворення: $I4_1/a \rightarrow I4_1cd$.

Інший тип поліморфізму, пов'язаний з рацемізацією комплексу, вперше спостерігався у сполуках даного класу і взагалі належить до унікальних явищ в хімії координаційних сполук. При координації зв'язку $\text{C}=\text{C}$ атомом металу β -атом вуглецю отримує, з врахуванням часткової зміни гібридизації $sp^2 \rightarrow sp^3$, чотири різних замісники і перетворюється в хіральний центр. Так, при дослідженні складнокатіонних олефінових π -комплексів $\text{Cu}(\text{I})$ було виявлено, що один з них - $[\text{CuOOCN}(\text{H}^+ \text{аліламін})]\text{CuVg}_2(\text{A})$ - кристалізується в пр.гр. $P4_2$, яка не містить рацемізуючих елементів симетрії (площин або центру інверсії). Оскільки кристалізація рацемічних пар супроводжується збільшенням густини кристалів (правило Валлаха), а отже відбивається на зниженні внутрішньої енергії, вищеназаний π -комплекс виявився метастабільним і швидко рацемізувався у вигляді модифікації Б (пр. гр. $I4_1/a$). Такий поліморфний перехід є дисторсійним перетворенням і в даному випадку супроводжується підвищенням симетрії та трансформацією елементарної комірки модифікації А, яка описується матрицею $\begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}$. При цьому осі 4_2 розщеплюються на зв'язані центрами

інверсії осі 4_1 та 4_3 , а навколо виниклих осей $\bar{4}$ групуються рацемічні пари катіонів $[\text{Cu}_2(\text{OOCH})_2(\text{H}^+ \text{аліламін})_2]^{2+}$ (рис. 9).

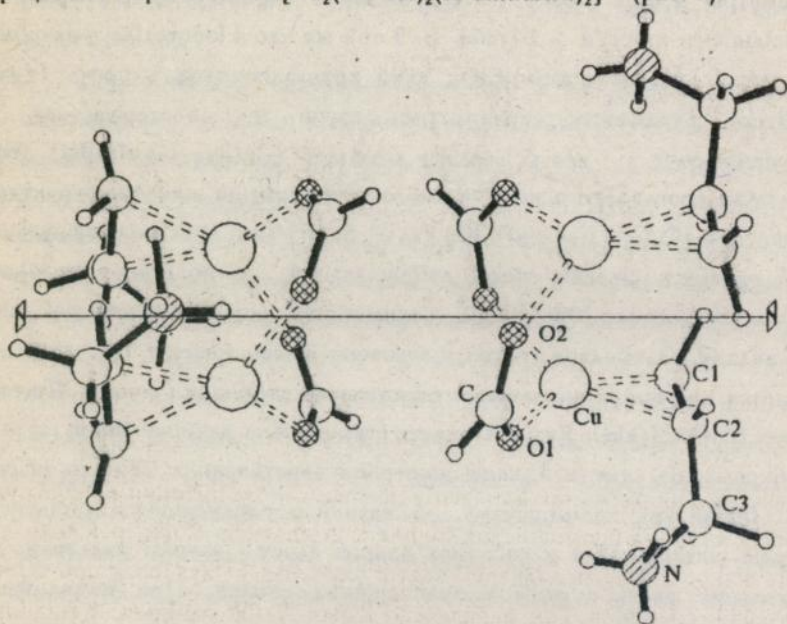


Рис. 9. Укладання одиниць $[\text{Cu}_2(\text{OOCH})_2(\text{H}^+ \text{aa})_2]^{2+}$ вздовж осі $\bar{4}$.

Іншим хіральним центром є атом комплексоутворювача. Наприклад, у комплексі $2\text{AgNO}_3 \cdot \text{диалілсульфід}$ оточення ц.а. формується якісно відмінними лігандами - зв'язком $\text{C}=\text{C}$, атомом S , атомом O групи NO_3^- та хелатною групою нітрат-аніону (рис. 10). Проявитися однозначно таким центрам у нерацемічній пр.гр. $P2_12_12_1$ перешкоджає існування двох кристалографічно незалежних, проте пов'язаних уявною площиною симетрії, субодиниць, що утворюють квазірацемат. Іншим способом нищення хірального центру є розглянута у попередньому розділі мезо-конформація двох кристалографічно незалежних олефінових зв'язків у координаційній сфері ц.а., що рівнозначне появі псевдоплощини m , а отже, зникненню оптичної

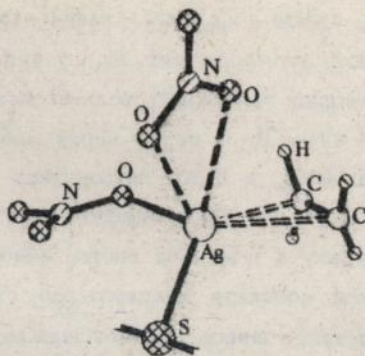


Рис. 10. Різнолігандне квазітетраедричне оточення атома срібла в структурі $2\text{AgNO}_3 \cdot \text{диалілсульфід}$

активності. Проблема поліморфізму зачіпає також питання неізоструктурності хлоро- і бромовмісних іонних π -комплексів Cu(I) , оскільки дві енергетично близькі модифікації здатні окремо реалізуватися при заміні галогенідних лігандів. Так, паралельно з перебудовою мідьгалогенідного скелету та зміною конформації молекули олефіну відбувається перерозподіл сильних водневих зв'язків, який істотно впливає на структуру, стабілізуючи альтернативні (для $\text{X}=\text{Cl}$ і Br) способи укладання субодиниць π -комплексів $[\text{Cu}_2\text{X}_2(\text{H}^+\text{аліламін})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{SO}_4$, $[\text{H}^+\text{диаліламін}]\text{CuX}_2$ та $[\text{H}^+\text{аліламін}]\text{CuX}_2$.

Ще один переконливий доказ істотної ролі слабких взаємодій при поліморфних структурних перетвореннях був отриманий при проведенні кристалохімічного експерименту на морфотропному ряді: $[\text{H}^+\text{аліламін}]\text{CuCl}_2$ (пр.гр. $P2_1/b$); $[\text{H}^+\text{аліламін}]\text{CuCl}_{1,9}\text{Br}_{0,1}$ (пр.гр. $P\bar{1}$); $[\text{H}^+\text{аліламін}]\text{CuBr}_{1,69}\text{Cl}_{0,31}$ (пр.гр. $P\bar{1}$); $[\text{H}^+\text{аліламін}]\text{CuBr}_2$ (пр.гр. $P\bar{1}$). Вже заміна 5% атомів Cl на Br веде до поліморфного переходу $P2_1/b \rightarrow P\bar{1}$, після якого наступні члени ряду можуть розглядатися як окремі точки твердого розчину заміщення. Увагу привертає той факт, що в

структурі $[\text{H}^+ \text{аліламін}] \text{CuCl}_{1,9}, \text{Vg}_{0,1}$ (перша фаза після морфотропного переходу) статистична суміш $\text{Cl}_{0,8} \text{Vg}_{0,2}$ зафіксована саме для термінального галогенідного атома, котрий, як і у випадку комплексів $[\text{H}^+ \text{диаліламін}] \text{CuX}_2$, утворює найміцніші водневі контакти $(\text{N})\text{H}\dots\text{X}$. Отже, заміщення лігандів Cl на Vg в першу чергу відбувається в місці найміцніших водневих зв'язків, а тому навіть така незначна зміна стехіометричного складу веде до морфотропного переходу.

Таким чином, у зв'язку з широкою енергетичною амплітудою і зв'язки $\text{M}-\text{L}_{\text{ат}}$, і водневі контакти належать до структуротворчих взаємодій, а тому забезпечують широко розповсюджений серед сполук даного класу поліморфізм та його особливий прояв - морфотропію при заміні галогенідних лігандів.

У шостому розділі, присвяченому квантово-хімічному дослідженню олефінових π -комплексів $\text{Cu}(\text{I}), \text{Ag}(\text{I})$ (МО ЛКАО в наближенні ЧНДП), спочатку обговорюються особливості кластерного підходу до даних розрахунків та оцінюється їх добротність.

6.1 Олефінові π -комплекси металів містять принаймі два активні центри, що відповідають за їх реакційну здатність - координовану молекулу алкену та стабілізований лігандами центральний атом. У першому випадку привертають увагу можливі взаємодії координованих олефінів з нуклеофільними реагентами, бо їх схильність до електрофільного приєднання пригнічується $\text{M} \leftarrow (\text{C}=\text{C})$ -зв'язуванням, яке, як правило, повністю не компенсується $\text{M} \rightarrow (\text{C}=\text{C})$ -компонентою металоолефінової взаємодії, і, особливо, у випадку однозарядних катіонів елементів Іb-підгрупи. Таким чином, оцінка електроноакцепторних властивостей активованих шляхом координації ненасичених молекул має не тільки винятково теоретичне, але й прикладне значення.

Як впливає з отриманого розподілу ефективних атомних зарядів, донорні зусилля олефінового зв'язку призводять не тільки до зростання позитивного ефективного заряду на атомах вуглецю, але й до збіль-

шення електронodefіцитного характеру атомів водню. Останньому сприяє поляризація з боку неорганічного аніону, що стабілізує позитивний заряд на тих водневих атомах алільної групи, які напрям лені до нього (як, наприклад, в π -комплексі $[\text{Cu}(\text{диаліліціанамід})]\text{ClO}_4$, рис. 11). В такій ситуації можна говорити про збільшення CH-

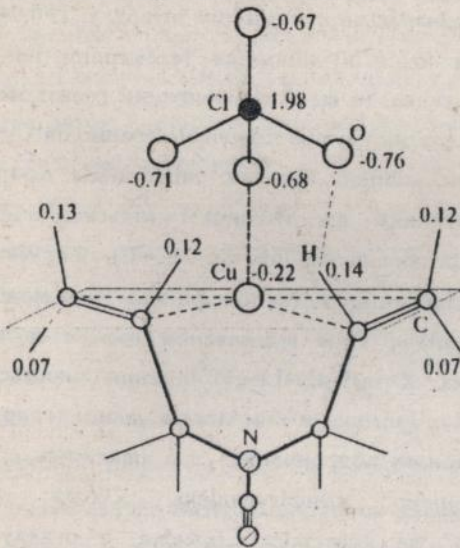


Рис. 11. Поляризація зв'язку C-H за рахунок металоолефінової взаємодії та впливу неорганічного аніону

кислотності в іонному π -комплексі за рахунок спільної дії металічного центру та неорганічного слабкозв'язаного аніону.

6.2 Важливим практичним аспектом будь-якого дослідження в даній галузі є вивчення металоолефінових комплексів як метастабільних адуктів, здатних генерувати в каталітичних системах активовані металічні центри. З цим тісно пов'язане питання координаційної ненасиченості комплексу, що особливо актуальне при розгляді альтернативних механізмів лігандного заміщення - асоціативного та дисоціативного. Саме тут виникає необхідність оцінки донорно-

акцепторних властивостей ц.а., бо сама лише зміна координаційного числа несе обмежену інформацію про його потенціальні можливості.

При аналізі ефективних зарядів для групи з 32 π -комплексів Cu(I) і Ag(I) виділилася група сполук, у яких координаційна сфера ц.а. формується, крім олефінового зв'язку, лише галогенідними лігандами. Тут ефективні заряди на ц.а. характеризуються найвищими алгебраїчними значеннями і змінюються у вузькому інтервалі $(+0.041 \bar{e} + -0.057 \bar{e})$. Як відомо, крім $(\sigma + \pi)$ -донорних (електрони на $3d$ -орбіталях)-, аніони Cl^- здатні виявляти ще й π -акцепторні (незаповнені $3d$ -орбітали) властивості. Отже, конкуруюча π -дативна взаємодія $\text{Cu} \rightarrow \text{X}$ може з успіхом стабілізувати донорні зусилля співлігандів координаційної сфери, а з врахуванням нескінченності мідьгалогенідних одиниць, може бути навіть ефективнішою, ніж $\text{Cu} \rightarrow (\text{C}=\text{C})$ -зв'язування. Таким чином, виявлене послаблення металоолефінової взаємодії в присутності галогенідних лігандів, крім відзначених вже стеричних причин (рис. 6, для великих X $\omega(\text{L-Cu-L}) \gg 90^\circ$), спричинюється і характером взаємодії $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{X}$. Частина π -комплексів даної групи з яскраво вираженою тригональною координацією ц.а. належить до π -комплексів з 16-електронною конфігурацією. Однак така "координаційна ненасиченість" за критерієм Сіджвіка, з огляду на величини ефективних зарядів на атомі міді, що свідчать про його низькі електроноакцепторні можливості, не є передумовою для реакцій окислювального приєднання до атома комплексоутворювача. Проте, безперечно, заслуговують на уважне вивчення матричні процеси за участю координованих на мідьгалогенідних скелетах зв'язків $\text{C}=\text{C}$ (реакції олігомеризації, циклізації і інші). Реалізація останніх забезпечується, з одного боку, стереоспецифічністю масивних мідьгалогенідних аніонів, а з іншого - практично необмеженою здатністю оточення ц.а. до аксіальної деформації без істотної зміни донорно-акцепторних властивостей металічного центру.

Іншу, більш поширену групу сполук складають π -комплекси, в яких координаційну сферу ц.а., крім олефінового зв'язку, утворюють яскраво виражені основи Люїса - атоми кисню та азоту. Донорні зусилля таких лігандів не можуть бути зкомпенсовані так само ефективно, як у випадку галогенідних лігандів, а тому цілком закономірно виглядають виявлені нижчі, ніж у попередньому випадку, значення ефективних зарядів на ц.а., які до того ж змінюється у значно ширших межах ($-0.056+ -0.360 \bar{e}$). Таким чином, у випадку негалогенідних лігандів результатом донорних зусиль координаційних центрів є збагачення електронами металічного центру, причому тим ефективніше, чим яскравіший катіонний характер має даний комплекс, та чим більшим донорним числом характеризуються ліганди. Максимальної гармонії ліганди досягають у випадку, коли роль групи, що покидає координаційну сферу ц.а., виконує аніон - основа класу a . В цьому випадку збагачення електронами металічного центру і аксіальна деформація його оточення діють симбатно, посилюючи металоолефінову взаємодію (рис. 12, область, обведена пунктиром). З врахуванням цих та інших експериментальних точок для іонних π -комплексів на рис. 12 утворюється однорідна зона, обмежена, з одного боку (вздовж осі Δ), вузькою за значеннями q_M областю сполук з купрохлоридними аніонами (обговорювалися вище), а з іншого (вздовж осі q_M) - олефіновими π -адуктами Ni(0). В останньому випадку ефективні заряди на атомах Ni(0) говорять про значне його збагачення електронами, що добре узгоджується з експериментально підтвердженою ефективною взаємодією Ni-(C=C) та винятково тригонально-планальною координацією ц. а. в різнолігандних π -комплексах. Таким чином, в іонних π -комплексах Cu(I) успішно поєднується характерна для сполук з аніонами $Cu_m X_n^{m-n}$ ($X=Cl, Br$) здатність координаційної сфери ц.а. до

практично необмеженої аксіальної деформації, а також властива адуктам Ni(0) ефективна металоолефінова взаємодія. Така біфункціональність робить досліджувані в даній роботі олефінові π -комплекси привабливими з огляду на металокомплексний гомогенний

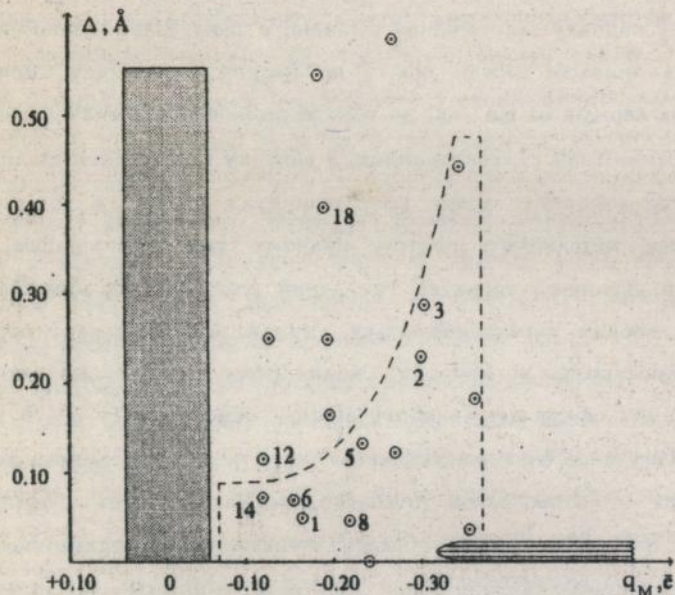


Рис. 12. Розташування іонних π -комплексів Cu(I) в залежності від співвідношення Δ (відстань ц.а. від площини екваторіальних лігандів) і q_M (ефективний заряд на ц.а.).

каталіз, оскільки дозволяє, моделюючи в певних межах геометрію координаційного вузла, одночасно достатньо ефективно активізувати олефіновий зв'язок, чого ні в мідьгалогенідних, ні в Ni(0)- π -комплексах досягти неможливо. Використання в ролі групи, що покидає внутрішню координаційну сферу, аніонів сильних кислот - жорстких основ - робить перспективним дослідження стехіометричних, а далі і каталітичних реакцій з участю таких π -комплексів.

Якщо поляризовуючому впливу зовнішньосферного чи слабкозв'язаного аніону піддається лише олефіновий ліганд, то за рахунок поляризації π -вузла стабілізується надлишковий негативний заряд на ц.а., як це має місце у ряді сполук міді(I) і, частково, срібла(I), у структурах яких виникають помітні зв'язки (C-)H...E. В цьому випадку помітну роль у переносах електронів відіграють побудовані з допомогою водневих зв'язків замкнуті цикли, які потребують більш детального вивчення з огляду на можливі перетворення з участю цих комплексів, що протікатимуть через стадію гетеролітичного приєднання олефінів. Питання лише в тому, як далеко може зайти поляризація зв'язку C-H та наскільки проявиться в протонних розчинниках кислотність такого угруповання.

В рівній мірі, як взаємодія ц.а. з екваторіальними лігандами знижує іонність зв'язку $M-L_{an}$, так іонний характер досліджуваних π -комплексів веде до часткової поляризації ковалентних взаємодій. Внаслідок цього (через посередництво водневих зв'язків) стабілізується як збагачений електронами металічний центр, так і електронodefіцитний олефіновий ліганд. Виникають умови для додаткової координації електрофільних лігандів, а також для нуклеофільної атаки ненасиченої органічної молекули. Участь у іонних π -комплексах галогенідних лігандів (зважаючи на їх істотні π -акцепторні властивості) знижує ступінь поляризації координаційного вузла. За цих обставин координаційний многогранник ц.а. будується переважно завдяки впливу просторових чинників, викликаних поліядерними неорганічними фрагментами.

Збагачений електронами металічний центр, особливо за умов його координаційної ненасиченості або наявності в оточенні лабільної групи, може стати об'єктом атаки особливих електрофільних лігандів - π -кислот, до яких зокрема належить і монооксид вуглецю, який є технологічно важливою сировиною. Так, наприклад, цвітеріонний π -комплекс $[Cu(CO)(en)]BPb_4$ зі слабкою взаємодією Cu-(C=C) саме і є продуктом приєднання CO до π -координаційного вузла, що може

розглядатися як його активація шляхом координації. Таким чином, на противагу мідьгалогенідним олефіновим адуктам катіонні π -комплекси, завдяки збагаченому електронами металічному центру, здатні додатково координувати π -акцепторні ліганди, що робить їх перспективними в цій області купрокаталізу. Можна сподіватися, що процес лігандного заміщення в даному випадку має асоціативний характер, а лабільною групою, що покидає координаційну сферу ц.а., є слабкозв'язаний аксіальний ліганд. Однак у цій ролі може виступати і одне з двох олефінових угруповань π - π -хелатного циклу. І накінець, асоціативний механізм лігандного заміщення передбачає зворотний характер процесу, що відкриває шлях до використання олефінових π -комплексів як оптимальних хемосорбентів у різного роду датчиках та аналізаторах.

ВИСНОВКИ

Використовуючи оригінальні методи синтезу, одержано у вигляді монокристалів 34 іонні π -комплекси міді(I) і срібла(I) та здійснено їх рентгеноструктурне дослідження. Кардинальне розширення переліку сполук даного класу, в тому числі і за рахунок нових типів (цвітеріонні, складнокатіонні π -комплекси), а також використання в їх складі широкого спектру неорганічних аніонів дозволило вперше здійснити кристалохімічне узагальнення для іонних π -комплексів Cu(I), Ag(I). Виконані для кластерів 32 π -комплексів квантово-хімічні розрахунки (метод МО ЛКАО в наближенні Часткового Нехтування Диференціальним Перекриванням) дозволили отримати інформацію про розподіл ефективних атомних зарядів, яка, поряд з кристалохімічними та деякими іншими даними, дала підстави для наступних висновків:

1. В олефінових π -комплексах з участю елементів Ib-підгрупи із ступенем окиснення +1 кислотні (за Люїсом) властивості комплексоутворювача відносно зв'язку C=C зменшуються в ряді:

Ag(1+)-м'яка кислота < Cu(1+)- дуже м'яка кислота < Au(1+)-дуже м'яка основа. Присутність основи класу *a* (неорганічного аніону) в срібловмісних адуках супроводжується не тільки її толеранцією металічним центром, але й викликає ріст жорсткості олефінового ліганду, що приводить до послаблення металоолефінової взаємодії. Внаслідок цього різко спадає ефективність (Ag-(C=C))-зв'язування, а це спричинює порушення чіткої просторової орієнтації π -вузла.

2. Проміжне положення міді(I) у вищенаведеному ряді дозволяє їй в іонних π -комплексах з олефінами перебувати в різнолігандній координаційній сфері з широким спектром геометричних та електронних параметрів, що робить Cu(I) перспективним металоцентром в гомогенному каталізі.

Найефективніша металоолефінова взаємодія, згідно моделі окисного приєднання зв'язку C=C, можлива при плоско-тригональному оточенні Cu(I). В іонних π -комплексах це легко досягається аксіальною деформацією координаційного тетраедра ц.а., апікальне положення якого займає неорганічний аніон - основа класу *a*. За здатністю покидати внутрішню координаційну сферу Cu(I) неорганічні аніони розміщуються в ряд: $\text{HCOO}^- < \text{CF}_3\text{SO}_3^- \leq \text{NO}_3^- < \text{BF}_4^- \leq \text{ClO}_4^- < \text{SiF}_6^{2-} \leq \text{PF}_6^-$. Галогенідні ліганди (в олефінових π -комплексах - м'які основи Люїса) здатні до аксіальної деформації оточення Cu(I) в широких межах, що диктується просторовими інтересами масивних купрогалогенідних поліядерних аніонів. З участю таких фрагментів найбільш перспективні повинні бути темплатні перетворення олефінів (циклізація, ізомеризація, стереоспецифічна полімеризація).

3. Міцність металоолефінової взаємодії зростає, якщо в екваторіальному трикутнику, крім зв'язку C=C, знаходяться інші ліганди (L) з сильними електронодонорними властивостями, а кут L-M-L наближається до 90° . Тим самим створюються оптимальні умови для dsp^2 -гібридизації атомних орбіталей ц.а., яка забезпечує участь електронодонорних *d*-орбіталей у зв'язку M-(C=C).

4. Альтернативною зворотньому доноруванню метал→ліганд є утворення з допомогою водневих контактів А-Н...Е (А=N, O, C; Е=O, Cl, Br, F) замкнутих циклів з полярними зв'язками, здатних, з одного боку, стабілізувати надлишковий негативний заряд на ц.а., а з іншого - надмірні донорні зусилля олефінозих лігандів. Внаслідок цього зміцнюється металоолефінова взаємодія, що й спостерігається в іонних кристалічних π -комплексах міді(I) у порівнянні з її молекулярними ладуктами. Роль таких полярних циклів в електронних переміщеннях часто є дуже значною, а тому мусить обов'язково враховуватися при розгляді реальних гомогенних каталітичних систем.

5. Слабкі взаємодії, до яких належать водневі контакти, зв'язок М - L_{ан}, а іноді, і металоолефінове зв'язування, спричинюють багатоваріантність при формуванні кристалічної структури іонних π -комплексів міді(I). Це породжує ряд структурних ефектів, таких як локальне невпорядкування псевдосферичних неорганічних аніонів, двійникування в кристалах, поліморфізм, морфотропія з заміною галогенідних атомів. Наведені властивості кристалічних π -комплексів дають підставу очікувати появи лабільних координаційних центрів в реакціях з участю таких сполук.

6. Координаційна ненасиченість, що виникає у випадку аксіальної деформації оточення Cu(I), супроводжується, як правило, збагаченням електронами металічного центру. В цій ситуації центральний атом стає об'єктом атаки електрофільних лігандів (наприклад, такої π -кислоти як CO), тоді як подвійний зв'язок притягує нуклеофільні агенти. π - π -Хелатний цикл з участю двох зв'язків C=C робить оточення ц.а. стереоспецифічним, де одне з олефінових угруповань при необхідності стає зручною лабільною групою.

7. Різнолігандна тетраедрична координаційна сфера центрального атома, а також металоолефіновий π -вузол забезпечують виникнення хіральных центрів, які в кристалічному стані стабілізуються за рахунок рацемізації, що в окремих випадках стає причиною специфічного

поліморфізму. Фактична рацемізація комплексу може досягатися і в нерацемічних просторових групах шляхом виникнення пари кристалографічно незалежних енантіомерів або через утворення квазісиметричних π - π -хелатних циклів.

Основний зміст роботи викладений у публікаціях:

1. Мыськив М.Г., Олійник В.В., Завалий П.Ю., Фундаменский В.С., Пак Сек Бон. Синтез и кристаллическая структура ионного π -комплекса хлорида меди(І) с гидрохлоридом диаллиламина. // Металлоорганическая химия. 1989. Т. 2. № 6. С. 1225-1228.
2. Олійник В.В., Мыськив М.Г., Мазус М.Д., Завалий П.Ю., Пак Сек Бон. Кристаллическая структура π -комплексов Cu(І), полученных в системе бромид меди(І)-бромистоводородная кислота-диаллиламин. // Ж. структурн. химии. 1992. Т. 33. № 1. С. 121-125.
3. Олійник В.В., Горешник Е.А., Печарский В.К., Бударин А.И., Мыськив М.Г. π -Комплексы гексафторсилката меди(І) с солями аллиламмония. Синтез и кристаллическая структура соединений состава $[CuOOSi \cdot C_3H_5NH_3]_2SiF_6$ и $[Cu_2Cl_3 \cdot 2C_3H_5NH_3]_2SiF_6$. // Ж. структурн. химии. 1993. Т. 34. № 4. С. 141-148.
4. Олійник В.В., Мыськив М.Г., Печарский В.К. Кристаллическая структура π -комплексов хлорида и бромид меди(І) с диаллиламином: $[C_6H_{12}N]_2Cu_2Cl_9 \cdot H_2O$ и $2CuCl \cdot C_6H_{11}N$. // Ж. структурн. химии. 1993. Т. 34. № 6. С. 43-48.
5. Олійник В.В., Аксельруд А.Г. Кристаллическая структура π -комплекса перхлората серебра с диаллиламином: $[Ag(C_6H_{11}N)]ClO_4$. // Кристаллография. 1994. Т. 39. № 6. С. 1015-1019.
6. Олійник В.В., Горешник Е.А., Мыськив М.Г., Печарский В.К. π -Комплексы нитрата меди(І). Синтез и кристаллическая структура $CuNO_3 \cdot (CH_2=CH-CH_2)_2NCN$. // Ж. структурн. химии. 1994. Т. 35. № 1. С. 95-99.

7. Мыськив М.Г., Горешник Е.А., Печарский В.К., Олийник В.В. π -Комплексы нитрата меди(I). Синтез и кристаллическая структура первого π -комплекса CuNO_3 с диаллиламином эквимольного состава. // Ж. структ. химии. 1994. Т. 35. № 1. С. 90-94.
8. Олийник В.В., Мыськив М.Г., Филинчук Я. Е., Аксельруд Л.Г. π -Комплексы нитрата меди(I). Кристаллическая структура новой модификации соединения $[\text{Cu}(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2)_2\text{NH}]\text{NO}_3$. // Ж. структ. химии. 1994. Т. 35. № 5. С. 188-192.
9. Горешник Е.А., Олийник В.В., Печарский В.К., Мыськив М.Г. Синтез и кристаллическая структура π -комплекса гексафторсиликата меди(I) с диаллицианамидом состава $[\text{Cu}_2(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{NCN}(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{OH})]\text{SiF}_6$. // Ж. неорган. химии. 1994. Т. 39. № 1. С. 71-76.
10. Мыхаличко Б.М., Олийник В.В. Мыськив М.Г., Печарский В.К., Фаяд Х. Полиморфизм катионных π -комплексов состава $[\text{CuOOCN}(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}_3)]\text{CuX}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{Br}$) как результат различной упаковки хиральных субъединиц. // Коорд. химия. 1994. Т. 20. № 3. С. 208-214.
11. Олийник В.В., Горешник Е.А. Особенности сочетания ионной и металл-олефиновой связей в кристаллических π -комплексах меди(I). // Ж. структ. химии. 1994. Т. 35. № 5. С. 109-119.
12. Мыськив М.Г., Олийник В.В., Аксельруд Л.Г. Синтез и кристаллическая структура ионных π -комплексов меди(I) $[\text{Cu}_2\text{X}_2(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]\text{SO}_4$, $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$. // Координ. химия. 1994. Т. 20. № 8-9. С.697-702.
13. Олийник В.В., Гловяк Т., Мыськив М.Г. Синтез и кристаллическая структура π -комплекса перхлората серебра(I) с диаллицианамидом: $[\text{Ag}(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2)_2\text{NCN}]\text{ClO}_4$. // Координ. химия. 1995. Т. 21. № 3. С. 205-208.
14. Мыськив М.Г., Олийник В.В. Стереохимические эффекты взаимодействия медь(I)-кратная C-C-связь в олефиновых и ацетиленовых купро- π -комплексах. // Координ. химия. 1995. Т. 21. N 4. С. 290-310.

15. Olijnyk V.V., Mys'kiv M.G. Die Kristallstrukturen von $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{AA}\cdot\text{H}^+)_2](\text{NO}_3)_2$ und $[\text{AA}\cdot\text{H}^+]\text{Pikr}^-$ ($\text{AA}\cdot\text{H}^+ = \text{Allyllammonium}$; $\text{Pikr}^- = \text{Pikrat}$). // Z. anorg. allg. Chem. 1995. Bd. 621. N 10. S. 1741-1745.
16. Olijnyk V.V., Głowiak T., Mys'kiv M.G. Copper(I) nitrate π -complexation: synthesis and crystal structure of $[(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2)_2\text{NH}_2][\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]$ compound. // J. Chem. Crystallogr. 1995. V. 25. N 10. P. 621-624.
17. Мыськів М.Г., Завалий П.Ю., Олійник В.В., Фондаменський В.С. Поліморфізм аліліціанідних π -комплексів галогенідів міді(I). // Ж. структур. хімії. 1990. Т. 31. № 4. С. 85-89.
18. Олійник В.В., Мыськів М.Г., Аксельруд Л.Г. Ионные π -комплексы міді(I): синтез і кристалічна структура сполучення $[(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2)_2\text{NH}_2]\text{Cu}_2\text{Br}_3$. // Координ. хімія. 1996. Т. 22. № 1. С. 71-75.
19. Горешник Е.А., Олійник В.В. Синтез, структура і магнітні властивості тетраедричного комплексу міді(II) складу $\text{Cu}_4\text{OCl}_6 \times \times (\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{NCN}$. // Ж. неорган. хімії. 1996. Т. 41. № 2. С. 206-208.
20. Олійник В.В., Глов'як Т. Кристалічна структура π -комплексу $2\text{AgNO}_3 \cdot (\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2)_2\text{S}$. // Координ. хімія. 1996. Т. 22. № 3. С. 205-208.
21. Олійник В.В., Мыськів М.Г. Особливості будови кислих малеатів $\text{Cu}(I)$ і $\text{Ag}(I)$. Кристалічна структура гідромалеату срібла(I) складу $\text{AgOOCCH}=\text{CHCOOH}$. // Ж. неорган. хімії. 1996. Т. 41. № 3. С. 398-401.
22. А.с. 1549121. Способ получения монокристаллов π -комплексів галогенідів міді(I) / Мыськів М.Г., Олійник В.В., Осечкин С.И., Мыхаличко Б.М., Калашник О.И., Либет А.В., Василечко Л.О. - Б.И. 1990. № 9. С. 271.
23. Мыськів М.Г., Олійник В.В. Закономерности строения олефиновых и ацетиленовых π -комплексів галогенідів міді(I). // VI Сесія з питань кристаллохімії неорганічних і координаційних сполучень. Тезиси докл. Львов, 1992. С. 47.
24. Горешник Е.А., Бударин А.И., Олійник В.В. Особливості будови π -комплексів перхлората і тетрафторбората міді(I) з азотсодержачими алілічними производними. // VI Сесія з питань

- кристаллохимии неорганических и координационных соединений. Тезисы докл. Львов, 1992. С. 25.
25. Olijnyk V.V., Mys'kiv M.G.. Crystal structures of CuX ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) π -complexes with diallylamine. // XIV-th Europ. Crystallogr. Meet. Enschede. Book of Abstracts, 1992. P. 194.
26. Olijnyk V.V., Goresnik E.A., Mys'kiv M.G. Crystal chemistry of the first copper(I) nitrate π -complexes. // XV-th Europ. Crystallogr. Meet. Dresden. Book of Abstracts, 1994. P. 405.
27. Mys'kiv M.G., Olijnyk V.V. CuNO_3 olefin π -complexes: synthesis, structure, stability. // VII-th. Winter School on Coordination Chemistry. Karpacz, Poland. Book of Abstracts, 1994. P. 30-31.
28. Олийник В.В., Мыськив М.Г. Стереохимия сложно-катионных аллиламмониевых π -комплексов меди(I). // VII Собрание по неорганической кристаллохимии. Тезисы докл. Санкт-Петербург, 1995. С. 68.

АННОТАЦИЯ

Олийник В.В. Стереохимия кристаллических π -комплексов ионных солей элементов Ib-подгруппы с олефинами.

Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 - неорганическая химия. Львовский государственный университет им. Ивана Франко, Львов, 1996.

Защищается 28 научных работ, которые содержат результаты синтеза и изучения кристаллической структуры ионных π -комплексов меди(I) и серебра(I), а также основные закономерности их строения. Впервые с позиций предложенной модели металлоолефинового взаимодействия рассмотрены стереохимические особенности η^2 -олефиновых π -комплексов, образуемых d^{10} -металлическими центрами, дана оценка их устойчивости и реакционной способности. Установлено, что используя соответствующие лиганды, можно создавать координационные узлы меди(I) с требуемыми электронно-пространственными параметрами. Это является предпосылкой для

использования соединений данного класса в каталитических и хемосорбционных системах.

SUMMARY

Oijnyk V.V. Stereochemistry of crystalline π -complexes of the ionic salts of Ib-subgroup elements with olefins.

Thesis for scientific degree of Doctor of Chemical Sciences with speciality of 02.00.01 - inorganic chemistry, I. Franko State University, L'viv, 1996.

28 scientific works, which contain the results on syntheses and crystal structure studying of ionic copper(I) and silver(I) π -complexes as well as the main peculiarities of their construction, are presented to defend. On the base of the proposed model of metal-olefin interaction the stereochemical special features of η^2 -olefin π -complexes, formed on d^{10} -metallic centres, have been considered at first and a stability and reaction ability of the complexes have been estimated. It has been ascertained that, using the appropriate ligands, one may create copper(I) coordination junctions of the necessary electronic-spatial parameters. This appears to be a precondition for utilizing of the compounds as catalysts and in chemisorption systems.

Ключові слова: металоорганічна хімія, кристалохімія, π -комплекс, мідь(I), срібло(I), золото(I), олефіни, стереохімія, електронно-просторова будова.

В. О.

Ав 34.331
Ав 34.331

Підписано до друку 12.03.96. Формат 60x84/16. Папір друк. №1.
Друк офсет. Умови друк. арк. 2,8. Умови фарб. відб. 2,8. Обл.-вид.
арк. 3,0. Тираж 100, замовлення 54.

Машинно-офсетна лабораторія Львівського держуніверситету
Ім. І.Фраєкка. 290602 Львів, вул. Університетська, 1.