

ОСОБЛИВОСТІ СЛАБКИХ ВЗАЄМОДІЙ У КРИСТАЛІЧНІЙ СТРУКТУРІ КОМПЛЕКСІВ КУПРУМУ(І) З N,N-ДИАЛІЛТІОМОРФОЛІНІЄМ*Луба А. О., Павлюк О. В.*

Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, Україна
luba_alona@ukr.net

В умовах зміннострумного електрохімічного синтезу, використовуючи відповідні галогеніди купруму(ІІ) та діалілільного похідного тіоморфоліну, добуто кристали сполук $[C_{10}H_{18}NSCuCl_2]$ (**I**), $[C_{10}H_{18}NSCuCl_{0.96}Br_{1.04}]$ (**II**), $[C_{10}H_{18}NSCuBr_2]$ (**III**) та $C_{10}H_{18}NSI$ (**IV**).

Для синтезованих сполук встановлено кристалічну структуру методом монокристалу (MoKa або CuKa, графітовий монохроматор, дифрактометр Rigaku Oxford Diffraction New Gemini, Dual, Atlas).

Спосіб побудови кристалічної ґратки $[C_{10}H_{18}NSCuX_2]$ ($X = Cl, Cl/Br, Br$) ідентичний, оскільки сполуки ізоструктурні. Координаційний многогранник атома металу – деформований тетраедр ($\tau_4' = 0,86, 0,86$ та $0,87$ відповідно для **I**, **II** та **III**), що утворений атомами сульфуру N,N-діалілітіоморфолінію (відстань Cu–S складає 2,283, 2,289, 2,298 Å) та трьома позиціями, зайнятими атомами галогенів (відстань Cu–X в **I** – складає 2,282–2,440, для **II** – 2,364–2,520 та 2,415–2,556 Å для **III**, відповідно).

Обидві алільні групи катіону N,N-діалілітіоморфолінію некоординовані з атомами металу (відстань C=C складає близько 1,32 Å), незначна деформація відстаней C–S тіоморфолінового ядра сполук **I–III** не корелює зі збільшенням відстані Cu–S.

Поява димерних топологічних блоків складу $[C_{10}H_{18}NSCuX_2]_2$ у кристалічній структурі досліджених комплексів обумовлена містковою функцією атомів, розташованих в позиціях X(1) елементарної комірки. Звертає на себе увагу поява скорочених контактів Cu...Cu в середині димерних блоків, причому відстань між атомами металу зменшується від 3,18 до 3,08 Å, протилежно до зростання вмісту Бром у сполуках **I–III**.

Відмінності у силі водневих контактів C–H...Hal очікувано співпадають зі змінами складу досліджених сполук. Найбільш міцними згадані зв'язки є у комплексі **I** (відстань H...Cl становить 2,70–2,83 Å, C...Cl – 3,53–3,74 Å, кути C–H...Cl складають 130–161°, відповідно), а для **III** структуроформуючий вплив водневих взаємодій менш помітний (відстань H...Br становить 2,81–2,91 Å, C...Br – 3,55–3,88 Å, кути C–H... Br складають 120–167°, відповідно).

Натомість структура $C_{10}H_{18}NSI$ побудована з катіонів N,N-діалілітіоморфолінію та аніонів I⁻. Геометрія органічного катіону подібна до попередньо описаного, за виключенням того, що одна з алільних груп в сполуці **IV** розвпорядкована між двома позиціями (заселеності 0,529/0,471). Довжина зв'язків C=C алільних груп складає 1,27 та 1,32(1,30) Å, відстані C–S в межах 1,79–1,80 Å. Враховуючи великий розмір аніону та менше значення електронегативності відповідного елемента в структурі $C_{10}H_{18}NSI$, спостерігаються скоріше геометричні контакти між I⁻ та N катіону (відстані H...I в межах 2,85–3,14 Å, C...I – 3,79–4,12 Å (сума радіусів Ван-дер-Ваальса для відповідних елементів складає 3,68 Å), величина кутів C–H...I в інтервалі 151,9–162,7°, відповідно).