

Міністерство освіти і науки України
Львівський національний університет імені Івана Франка

АРДАН БОГДАН РОМАНОВИЧ



УДК 546;548;548.736:546.561

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

02.00.01 – неорганічна хімія

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Львів – 2017

Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор
Миськів Мар'ян Григорович,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
професор кафедри неорганічної хімії

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Гельмбольдт Володимир Олегович,
Одеський національний медичний університет,
завідувач кафедри фармацевтичної хімії

доктор хімічних наук, професор
Штеменко Олександр Васильович,
Державний вищий навчальний заклад
«Український хіміко-технологічний університет»,
завідувач кафедри неорганічної хімії

Захист відбудеться "14" березня 2018 р. о 16⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д.35.051.10 Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України за адресою: 79005, м. Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6, хімічний факультет, ауд. № 2.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Львівського національного університету імені Івана Франка (м. Львів, вул. Драгоманова, 5).

Автореферат розісланий "___" _____ 2018 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради



Яремко З.М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Конструювання бажаних структурних фрагментів в координаційних сполуках з очікуваними властивостями стає неможливим без правильного підбору ліганду. 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 $[Ar]3d^{10}4s^04p^0$, окрім утворення σ -зв'язків, здатен брати участь у формуванні π -зв'язку $Cu(I)-(C=C)$, який характеризується строгою напрямленістю і сприяє виникненню полімерних металорганічних фрагментів, що є цікавими як для супрамолекулярної і координаційної хімії, так і для створення нових функціональних матеріалів. Особливий інтерес викликають поліфункціональні ліганди, що здатні об'єднувати окремі кластери купруму(I) в полімерні агрегати чи каркасні структури, завдяки чому такі сполуки проявляють здатність до люмінесценції, термохромізму чи каталітичних властивостей.

Тіадіазоли, зокрема, 1,3,4-тіадіазоли – давно відомий клас сполук, що володіють цілим спектром корисних властивостей: антимікробних, протиракових, антиоксидантних. Вони також є важливими будівельними блоками в кристалічній інженерії різноманітних металоорганічних комплексів. Незважаючи на значний поступ в дослідженнях, пов'язаних з тіадіазолами, до початку даної роботи в Кембриджському банку кристалографічних даних було представлено лише 6 структур π -комплексів металів 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 в 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 “Сtereохімія 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 деяких 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 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).

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 ХІХ міжнародній конференції молодих вчених «Ломоносов-2012» (Москва, 2012), ХІІІ конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 2012), VІІІ Японо-Французькому семінарі з хімії флуору (Кіото, 2012), ХІХ Міжнародному Семінарі з хімії і фізики твердого тіла (Ченстохова, 2013), ХХІІ Хорватсько-Словенському кристалографічному з'їзді (Біоград, 2013), ХІХ Українській конференції з неорганічної хімії (Одеса, 2014), ХІV, ХV та ХVІ наукових конференціях «Львівські хімічні читання» (Львів, 2013, 2015 і 2017), 57 та 58 Конверсаторіумах з кристалографії (Вроцлав, 2015 і 2016), ІХ Українській науковій конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення» (Вінниця, 2016), ХІХ 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.

ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність наукової роботи, визначено мету та задачі дослідження, висвітлено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів.

У **першому** розділі систематизовано літературні дані структурних досліджень сполук купруму(І) з похідними 1,3,4-тіадіазолів, а також деяких представників π -комплексів Cu(I) з алільними похідними п'ятичленних гетероциклів. Основна увага присвячена розглядові структурних типів комплексів купруму(І) із вказаними лігандами, акцентовано увагу на поведінці органічних лігандів в утворених сполуках, описано координаційні вузли центральних атомів і кристалічну будову згаданих сполук.

У **другому** розділі описано методику експериментальних досліджень: синтезу лігандів, одержання π -комплексів купруму(І), РСА, деяких інших методів фізико-хімічного дослідження.

В результаті зміннострумного електрохімічного та, частково, прямого синтезу отримано 22 сполуки, з яких 21 – π -комплекс, та 1 – σ -комплекс (усі – у вигляді якісних монокристалів). Далі проводились рентгеноструктурне дослідження монокристалів сполук (з локальним використанням методів ІЧ- та КР- спектроскопій, а також DFT-розрахунків) (автоматичні дифрактометри XcaliburXPS, KUMA KM-4, Rigaku AFC7 (MoK α -випромінювання); кристалохімічний аналіз результатів експерименту. Всі розрахунки, пов'язані із визначенням і уточненням кристалічної структури сполук, проводились за допомогою комплексів програм SHELX-14 з використанням інтерфейсів OLEX² чи WinGX.

У третьому розділі наведено результати рентгеноструктурного дослідження продуктів комплексоутворення.

Кристалічні структури сполук

Кристалохімічний аналіз структури купро(I)- π -комплексів з алільними похідними 1,3,4-тіадіазолу дозволив виявити загальні тенденції в утворенні такої групи координаційних сполук. Важливу 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 типово формують аніонні метал-галогенідні фрагменти: як ізольовані (Cu₄I₄, **18**), так і полімерної природи ([Cu₂Cl₂], **1**). Геометрія внутрішнього координаційного оточення центрального атома є вельми схожою для усіх сполук - як для комплексів з йонними солями, так і купрогалогенідних 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 структур сполук проявляється $\pi\cdots\pi$ -стекинг.

Склад та деякі характеристики рентгеноструктурного експерименту наведені у таблиці 1.

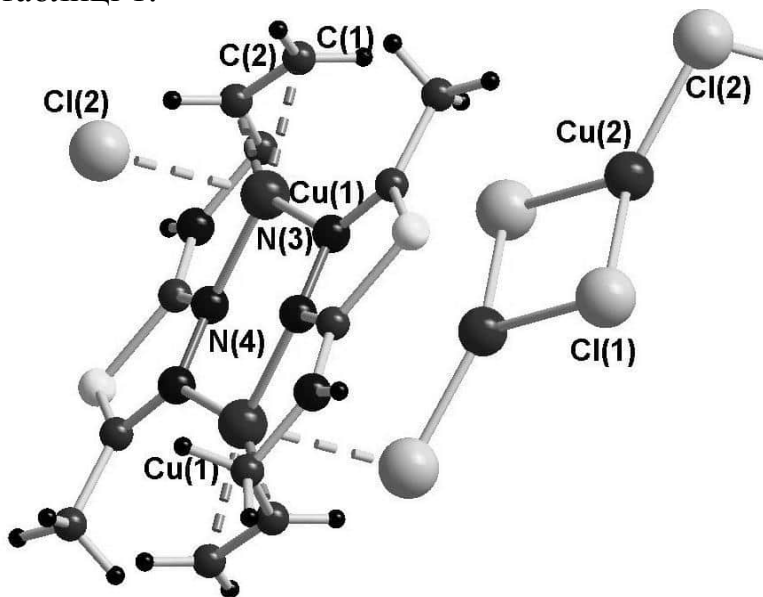


Рис. 1. Координаційне оточення в структурі **1**.

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 навколо себе катіонний димер $\{CuL\}_2^{2+}$ (рис. 1), в якому метал знаходиться в тригонально-пірамідальному оточенні.

Апікальні положення координаційних поліедрів металу катіонних фрагментів займають атоми Cl(2) з аніонних фрагментів,

внаслідок чого можна спостерігати послідовно-паралельну укладку катіон-аніон у металонеорганічний полімерний ланцюг уздовж напрямку [010].

Таблиця 1

Характеристики рентгеноструктурного експерименту отриманих сполук

№	Склад\ліганд	Пр.гр.	N _{вим} ^a	N _{викор} ^b	P ^c	R ^d	ρ _{обч} ^e
1	[Cu ₂ (L1)Cl ₂]	P-1	4934	1921	127	0.0558	2.276
2	[Cu(L1)BF ₄]	P-1	6709	4163	149	0.0269	2.011
3	[Cu ₂ (L1) ₂ (ClO ₄) ₂]	P-1	5123	1993	145	0.0438	2.013
4	[Cu(L1)NO ₃]	P-1	8459	6900	141	0.0466	1.934
5	[Cu ₄ (L1) ₄ (H ₂ O) ₄][SiF ₆ ·4H ₂ O]	P-1	15081	14123	623	0.0936	1.896
6	[Cu(L1)(CF ₃ SO ₃) ₂]	P-1	5591	1887	172	0.0537	1.923
7	[Cu ₂ (L1) ₂ (SO ₃ NH ₂) ₂]	P-1	5263	2052	145	0.0556	1.954
8	[Cu ₂ (L1) ₂ (H ₂ O)(SO ₄)·H ₂ O]	P-1	15534	5745	328	0.0292	2.014
9	[Cu ₂ (L1) ₂][SiF ₆ ·{C ₆ H ₆ }]	P-1	5683	2091	161	0.0527	1.917
10	[Cu ₂ (L1) ₂ (H ₂ O) ₂][SiF ₆ ·CH ₃ C(O)NH ₂ ·2H ₂ O]	P ₂ ₁ /n	38479	6174	380	0.0332	1.8606
11	[Cu ₂ (L1) ₂ (CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃) ₂]	P-1	6657	2673	199	0.0679	1.715
12	[Cu ₂ (L1) ₂ (C ₆ H ₅ SO ₃) ₂]	P ₂ ₁	14735	9516	751	0.0800	1.739
13	[Cu ₄ (L2) ₄]	I4 ₁ /a	8593	2141	145	0.0486	1.589
14	[Cu ₂ (L3)(SO ₃ NH ₂) ₂ ·2H ₂ O]	P-1	8829	2671	250	0.1239	2.050
15	[Cu ₂ (L4) ₂ (H ₂ O)(SiF ₆)·CH ₃ CN]	P ₂ ₁ /n	24572	3717	412	0.0369	1.942
16	[Cu ₂ (L4) ₂ (H ₂ O)(NO ₃) ₂]	P ₂ ₁ /c	11883	4618	346	0.0750	2.014
17	[Cu ₂ (L4) ₂ (H ₂ O)(BF ₄)](BF ₄)	P-1	9878	2433	319	0.1224	2.006
18	[Cu ₂ (L4) ₂]	P ₂ ₁ /n	13796	2647	127	0.0248	2.319
19	[Cu(L4)(SO ₃ NH ₂)]	P-1	11453	2375	157	0.0232	2.135
20	[Cu ₃ Cl(CF ₃ COO)(L5)]	Fdd2	17620	4065	216	0.0487	2.057
21	[Cu ₃ Cl ₃ (L5)]	P ₂ ₁ 2 ₁ 2 ₁	10209	3016	171	0.0510	2,40
22	[Cu ₂ Cl ₂ (L5)]	Pca2 ₁	12053	3751	172	0.0412	2.143

^aкількість зареєстрованих відбитів;

^bкількість використаних відбитів (з $I \geq 2\sigma(I)$);

^cкількість уточнюваних параметрів;

^dфактор розбіжності (R_F);

^eобчислена питома густина, г·см⁻³;

L1 - аліламіно-5-метил-1,3,4-тіадіазол; **HL2**

- 2-аліламіно-5-феніл-1,3,4-тіадіазол; **L3** -

2,5-біс(аліламіно)-1,3,4-тіадіазол; **L4** - 2-

алілтіо-5-аміно-1,3,4-тіадіазол; **L5** - 2,5-

біс(алілтіо)-1,3,4-тіадіазол.

У структурі (2) асиметричний фрагмент містить атом Cu(I), одну молекулу ліганду (L1) та один аніон BF₄⁻. Ліганд координований до атома металу двома атомами нітрогену тіадіазольного ядра та зв'язком C=C алільної групи, формуючи тригонально-пірамідальне оточення. Базову площину формують два атоми нітрогену різних молекул ліганду та алільний зв'язок; апікальне положення посідає слабо координований флюор тетрафлуороборат-аніону. Таким чином формуються центросиметричні димери (Cu(L1)BF₄)₂. Відстань Cu...Cu складає 3.488(2) Å, що надто багато для купрофільної взаємодії. Два тіадіазольні кільця одного димеру повністю копланарні.

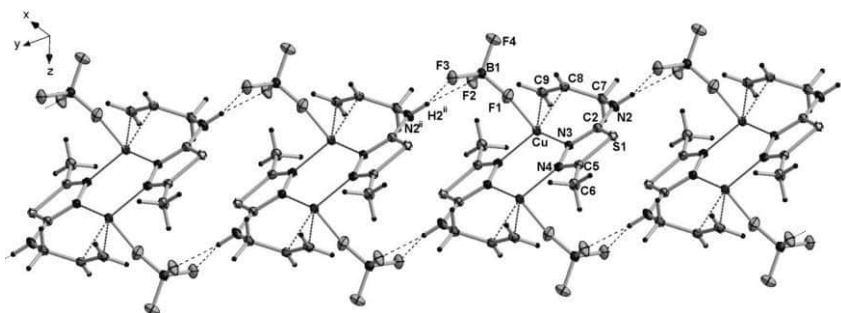


Рис. 2. Водневі зв'язки у структурі 2.

Молекула ліганду в структурі 3 виступає тридентатним хелатно-містковим лігандом, координованим до атома металу двома атомами нітрогену тіадіазольного ядра та алільним C=C-зв'язком, формуючи базову площину тригонально-пірамідального координаційного оточення Cu(I); апікальне положення займає оксиген перхлорат-аніону. Таким чином формуються центросиметричні димери $(\text{Cu}(\text{L1})\text{ClO}_4)_2$. Два тіадіазольні кільця одного димеру повністю копланарні (рис. 3).

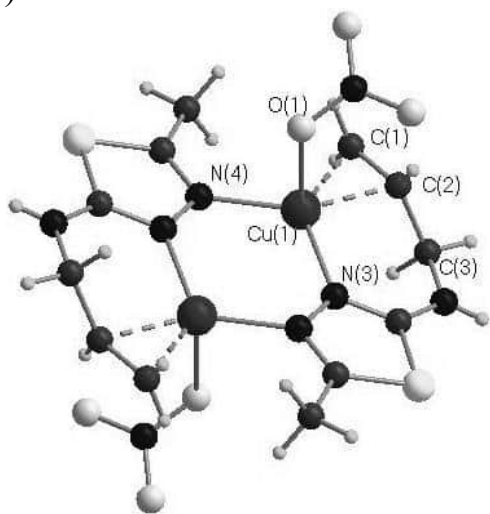


Рис. 4. Координаційний вузол у структурі 4.

У структурі комплексу $[\text{Cu}_4(\text{L1})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SiF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (5) молекула органічного ліганду *L1* відіграє роль тридентатного хелатно-місткового ліганду, будучи зв'язаним до атома Cu(I) через два атоми тіадіазольного ядра та зв'язком C=C алільної групи. Як наслідок, купрум(I) має тригонально-пірамідальне координаційне оточен-

Завдяки водневим зв'язкам $\text{N}-\text{H} \cdots \text{F}$ між атомами Н аміногрупи одного ліганду та аніоном, що координований до сусіднього димеру, формуються водневозв'язані «східці», що простягаються в напрямку [010] (Рис. 2).

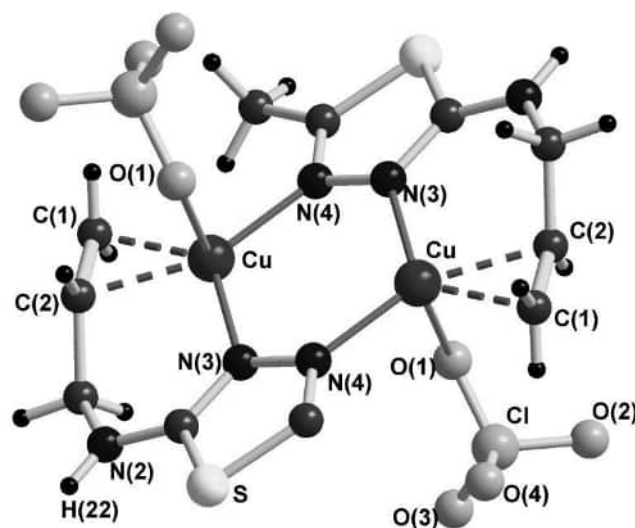


Рис. 3. Координаційний вузол в структурі 3.

Будова сполуки 4 доволі схожа на будову сполуки 2. В ній також асиметричний фрагмент містить атом Cu(I), один ліганд (*L1*) та один аніон NO_3^- . Ліганд координований до металу двома атомами нітрогену тіадіазольного ядра та зв'язком C=C алільної групи, формуючи тригонально-пірамідальне оточення (рис. 4). Базову площину формують два атоми нітрогену різних молекул ліганду та зв'язок C=C; апікальне положення займає оксиген нітрат-аніону.

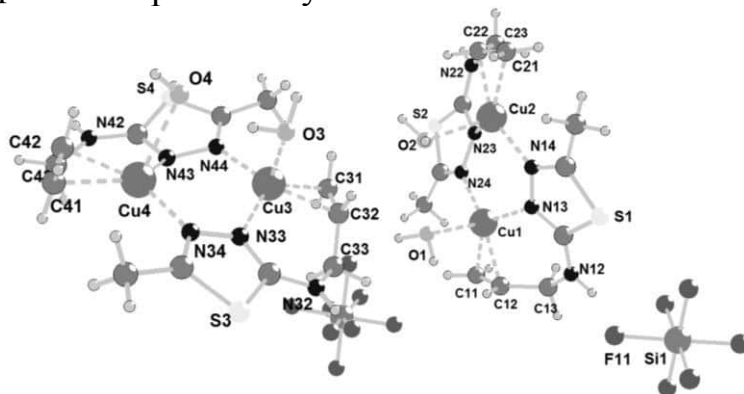


Рис. 5. Координаційні вузли у структурі 5.

ня, але у випадку апікальної позиції координаційного поліедру відбувається заміщення атома F гексафлуоросилікат-аніону на атом оксигену молекули води. Варто зауважити, що дві апікальні молекули води розташовані з одного боку кільця $\{Cu_2N_4\}$, внаслідок чого в структурі формуються два кристалографічно незалежні нецентросиметричні катіонні димери $[\{Cu(LI)(H_2O)\}_2]^{2+}$, що розташовані під кутом 78° один відносно одного (рис. 5).

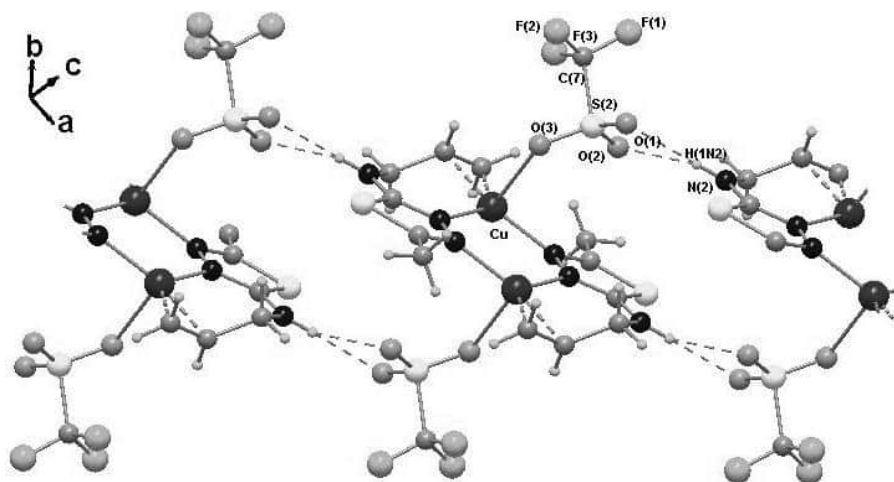


Рис. 6. Водневі зв'язки у структурі **6**.
 уються стабільні димери $\{Cu(L)CF_3SO_3\}_2$, що містять два шестичленні цикли $\{Cu(C_2)C_2N_2\}$ та один - $\{Cu_2N_4\}$.

Як і у попередніх структурах, важливу роль відіграють водневі зв'язки. Так, за допомогою взаємодій $N-H \cdots O(S)$ сусідні димери $\{Cu(L)CF_3SO_3\}_2$ об'єднуються у нескінченні ланцюги, котрі, в свою чергу, завдяки слабким водневим контактам $C-H \cdots F(C)$ з'єднані в шари, що лежать у площині (101) (Рис. 6).

У випадку структури комплексу $[Cu_2(L1)_2(SO_3NH_2)_2]$ (**7**) ми бачимо типову поведінку молекули 2-аліламіно-5-метил-1,3,4-тіадіазолу, котра виступає тридентатним містково-хелатним лігандом, сприяючи формуванню координаційних димерних фрагментів $(Cu_2(L1)_2)^{2+}$; сульфамат аніон координований до атома металу не оксигеном, а більш купрофільним, близько розташованим нітрогеном, що наближає пірамідальне оточення купруму(I) до тетраедра (рис. 7).

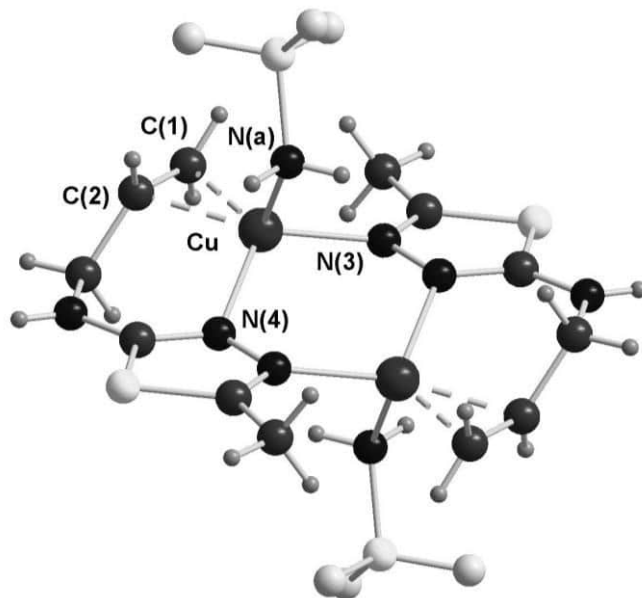
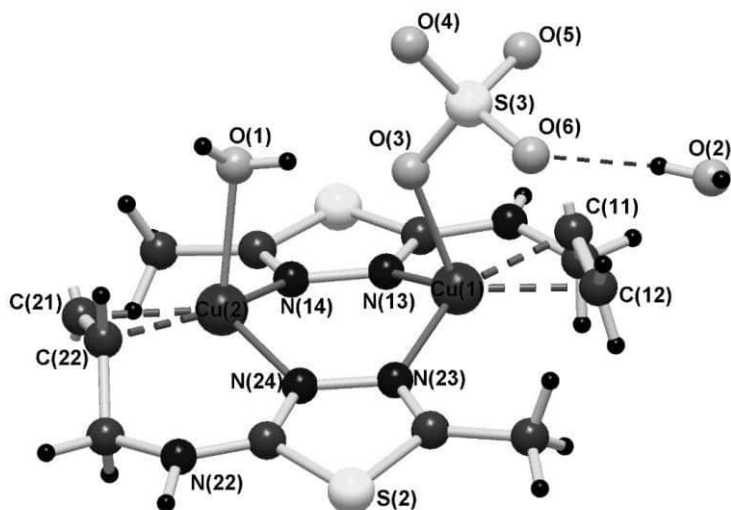


Рис. 7. Координаційний димер у **7**.

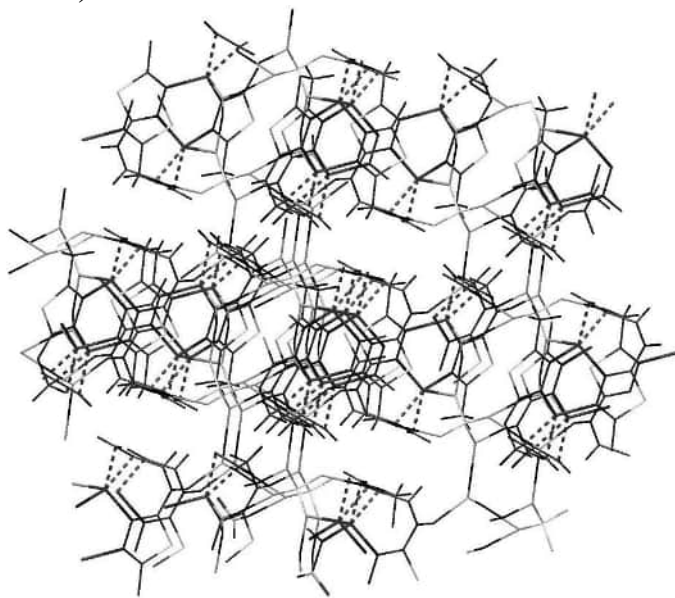
В структурі сполуки $[Cu(L)CF_3SO_3]_2$ (**6**) атом Cu(I) формує тригонально-пірамідальне координаційне оточення з двох атомів N(3) та N(4) двох сусідніх молекул органічного ліганду та олефінового зв'язку $C=C$, що доповнюється оксигеном трифлуорометансульфонат-аніону в апікальній позиції. Внаслідок цього форму-

Рис. 8. Фрагмент структури **8**.

атомами оксигену різного походження: один від молекули води, інший – від сульфат-аніону. Внаслідок цього димерні фрагменти $(\text{Cu}_2(\text{L1})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{SO}_4))$ містять два кристалографічно відмінні атоми металу (рис. 8).

Ряд доволі сильних водневих зв'язків призводить до формування 2-D водневозв'язаної сітки (рис. 9).

В структурі сполуки **9** органічна молекула *L1* відіграє роль N,N,(N-C₃H₅) хелатно-місткового ліганду, зв'язуючи два йони Cu⁺ в центросиметричний димер Cu₂L₂ (Рис. 10), що містить три шестичленні кільця: два CuC₄N₂ (вважаючи C=C зв'язок однією координаційною позицією) та одне Cu₂N₄. Йон купруму(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. Особливістю обговорюваної структури є присутність атома флуору з аніону SiF₆²⁻ в апікальній позиції координаційної сфери купруму(I). 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 [Cu₂(C₆H₄N₃(C₃H₅))₂(H₂O)₂SiF₆]·2H₂O (C₆H₄N₃(C₃H₅) – 1-алілбензотриазол), але все-таки коротше за суму відповідних ван-дер-ваальсових радіусів (2.87 Å). Таким чином структура **9** є лише другим відомим прикладом входження атома F(SiF₅)²⁻ у внутрішнє оточення Cu(I).

Рис. 9. Пориста водневозв'язана структура **8**.

У структурі комплексу $[\text{Cu}_2(\text{L1})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{SO}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**8**) молекула органічного ліганду *L1* відіграє звичну роль тридентатного хелатно-місткового ліганду, будучи зв'язаним до атома купруму через два N(3) та N(4) атоми тіадіазольного ядра та зв'язком C=C N-алільної групи. Як наслідок, купрум(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

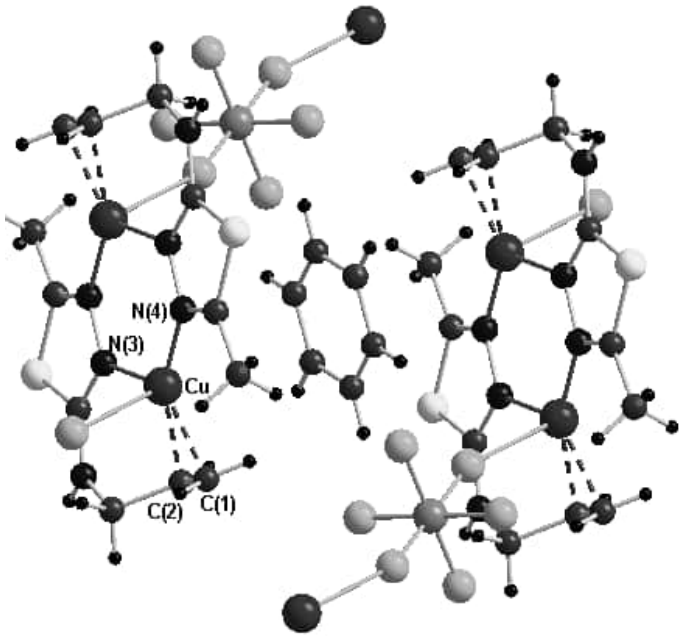


Рис. 10. Координаційний вузол у структурі **9**. Бензенове кільце знаходиться між двома циклами Cu_2N_4 , з відстанями між їх площинами приблизно 3.6 \AA , що вказує на наявність $\pi - \pi$ стекингу. Значення у $3.757(4) \text{ \AA}$ для $\pi - \pi$ -стекингу між бенzenом та імідазотіадіазольною системою було отримано нещодавно.

Структура **10** є продуктом 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 в 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. 11). Решта молекул «гостів» не входять в координаційне оточення металу, але стабілізують кристалічну структуру завдяки мережі водневих зв'язків.

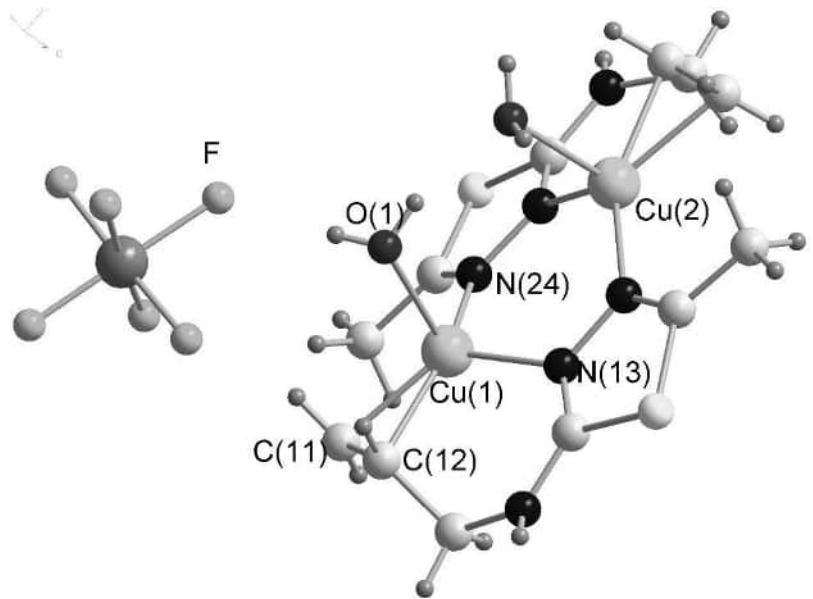


Рис. 11. Фрагмент структури **10**.

Головною причиною формування такого зв'язку в **9** є відсутність води в шарі бензену реакційної суміші, і, відповідно, відсутність молекул води в координаційній сфері купруму, що уможливорює участь гексафлюорсилікат-аніона у координації останнього. Кожен аніон SiF_6^{2-} аніон виступає в ролі містка, будучи зв'язаним до двох металічних центрів з різних димерів, що призводить до утворення нескінченних ланцюгів $\{\text{Cu}_2(\text{LI})_2\text{SiF}_6\}_n$. Цікавим є присутність в структурі молекул бензену, що включені між згадуваними ланцюгами. Кожне

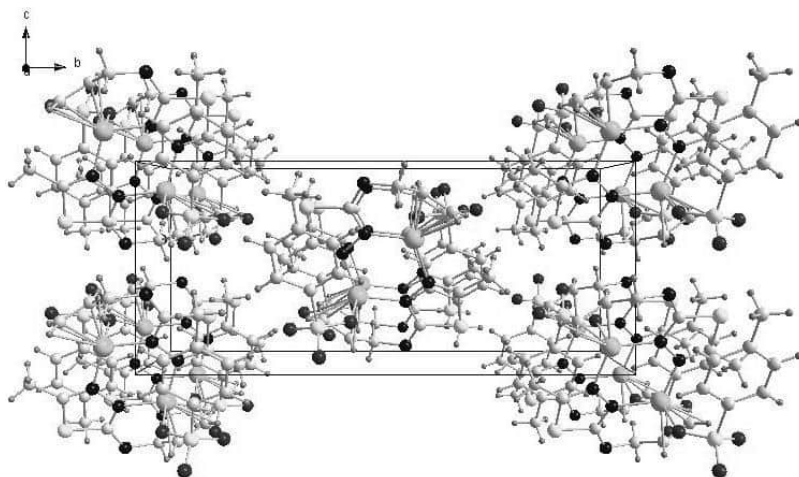


Рис. 12. π - π стекінг у структурі **11**.

ароматичних кілець толуенсульфонат-аніону та 1,3,4-гіадіазолу (кут між їхніми площинами $< 4^\circ$, відстань $d \approx 3.55 \text{ \AA}$), що є явною ознакою помітного π - π стекінгу, завдяки якому димерні фрагменти укладаються в колони вздовж напрямку $[100]$ (рис. 12).

У структурі сполуки **12** наявні чотири кристалографічно відмінні атоми купруму(I). 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 оксигену аніону. Просторова упаковка фрагментів нагадує сполуку **11** – в комплексі **12** теж спостерігаються «колони» вздовж напрямку $[100]$ (рис. 13), які зв'язані між собою завдяки доволі сильним водневим зв'язкам $N-H \cdots O$.

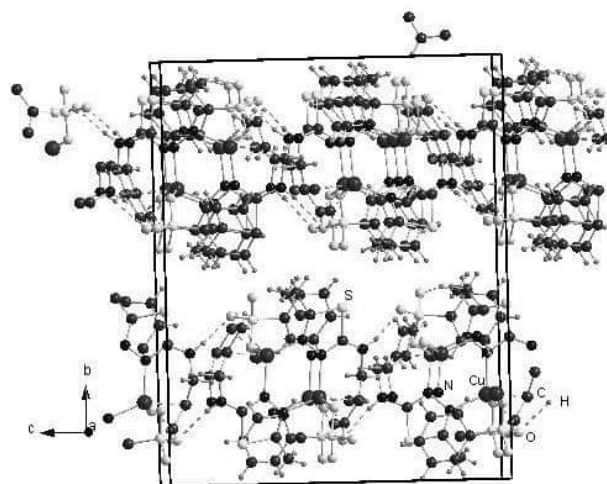


Рис. 13. Фрагмент структури комплексу **12**.

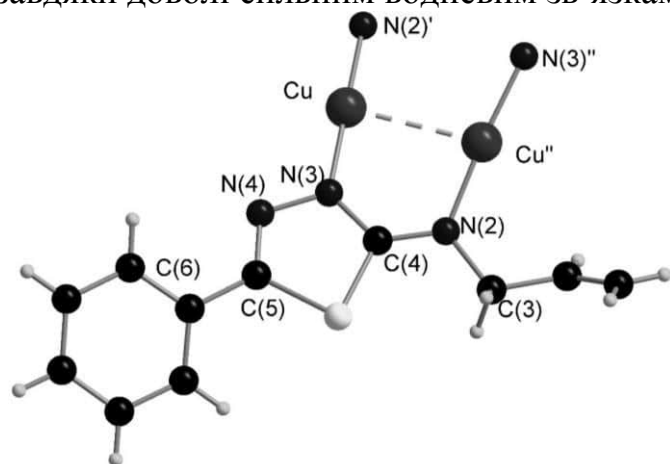


Рис. 14. Фрагмент структури комплексу **13**.

$Cu-N(3)$ становить $1,866(3) \text{ \AA}$ і $Cu-N(2) - 1,873(3) \text{ \AA}$.

Молекула ліганду в структурі сполуки **11** виступає тридентатним хелатно-містковим лігандом, котрий координований до атома металу двома атомами нітрогену тіадіазольного ядра та алільним $C=C$ -зв'язком, формуючи базову площину тригонально-пірамідального координаційного оточення; апікальне положення займає атом оксигену аніону. Більш цікавим є факт практично повної копланарності

У структурі σ -сполуки $[Cu_4(L2)_4]$ (**13**), що є першим прикладом тетрадерного азанідного комплексу, в якому присутня взаємодія $Cu(I) \cdots Cu(I)$, 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. 14). Обидві відстані $Cu-N$ у сполуці є практично ідентичні: відстань

У результаті, чотири атоми купруму зв'язують чотири азанідні ліганди ($L2^-$) в тетрадерні кластери $[Cu_4(L2)_4]$ з віддаллю $Cu(I)\cdots Cu(I)$, рівною $2,7451(6)$ Å (рис. 15). Останнє значення є менше сум вандерваальсових радіусів зазвичай прийнятих для купруму ($r_{vdw}(Cu)$ 1.4 Å), і є цілком порівнюваним із діапазоном відстаней $Cu(I)\cdots Cu(I)$ у 2.71 - 2.75 Å в купрум(I) бензоаті, та дещо більше, ніж 2.58 - 2.60 Å в $[Cu_4(1,3-Ph_2N_3)_4]$ ($1,3-Ph_2N_3$ – $1,3$ -дифенілтриазенід). Фенільні групи в ліганді ($L2^-$) розташовані під кутом в 22.3° 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 вищевказанимим ароматичними кільцями) демонструє наявність майже виключно σ -компоненти у ньому. Через ефект кон'югації між гетероциклічним $C=N$ та азанідним $C-N$ зв'язками $L2^-$ віддалі $C(4)$ – $N(2)$ та $C(4)$ – $N(3)$ є дуже близькими і становлять $1.354(5)$ Å та $1.315(4)$ Å відповідно (в кристалічній структурі вільного $NL2$ для відстаней $C(4)$ – $N(2)$ та $C(4)$ – $N(3)$ бачимо $1.315(6)$ та $1.335(7)$ Å).

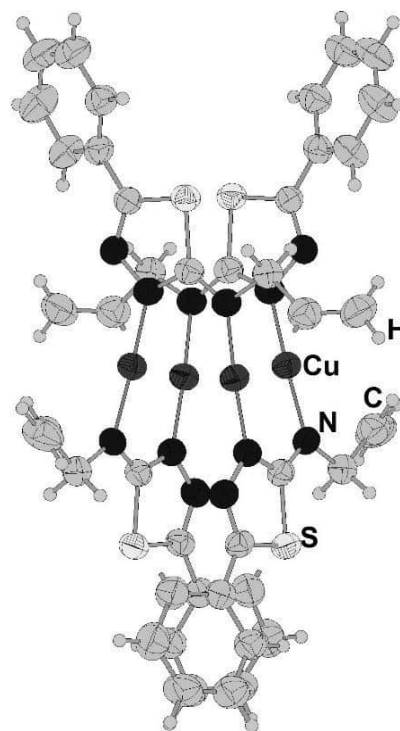


Рис. 15. Тетрамер у структурі **13**.

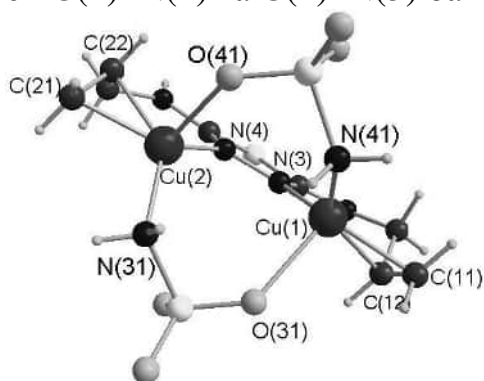


Рис. 16. Координаційні вузли у структурі **14**.

Таким чином, аніон проявляє місткову функцію, призводячи до утворення відносно ізольованих фрагментів $[Cu_2(L3)(SO_3NH_2)_2]$.

У структурі комплексу **15** асиметричний фрагмент містить два йони купруму(I), дві молекули ліганду, одну молекулу води та один гексафлуоросилікат-аніон. Площини тіадіазольних кілець формують діедральний кут у $28.3(1)^\circ$. Даний комплекс є рідкісним прикладом прямої $Cu^I-F(SiF_6^{2-})$ взаємодії: раніше така взаємодія була знайдена лише в одному π -комплексі Cu_2SiF_6 з 1 -алілбензотриазолом. Конформаційна гнучкість

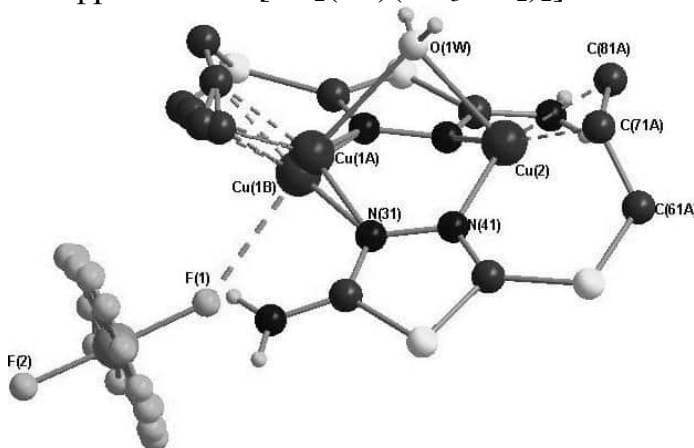


Рис. 17. Координаційний фрагмент у **15**.

В структурі сполуки $[Cu_2(L3)(SO_3NH_2)_2] \cdot 2H_2O$ (**14**) наявні два кристалографічно відмінні атоми купруму, які, проте, мають практично ідентичне координаційне оточення – тригональні піраміди. До його складу входять по одному нітрогену тіадіазольного ядра, олефіновому зв'язку алільної групи, а також нітроген та оксиген двох різних

ліганду дозволяє атому Cu(I) вибрати між атомами кисню та флуору в якості вершини координаційної піраміди, що призводить до розщеплення однієї з позицій купруму на дві: Cu(2A) та Cu(2B) (0.88:0.12). Відстань Cu(2B)–F(1) 2.833(16) Å в **15** є більша, ніж Cu^I–F 2.44 Å в [Cu₂(Abtr)₂(H₂O)₂SiF₆]·2H₂O, але менша, ніж сума радіусів вандервальса (2.87 Å). Остання взаємодія також відбивається на зниженні показника $U_{eq}(F1)$ до 0.0531(5)Å² (порівняно із $U_{eq}(F2)$ 0.0641(6)Å²), в той час як інші атоми флуору SiF₆²⁻ аніону розупорядковані у вигляді «каруселі» (рис. 17).

В структурі **16** молекула органічного ліганду координована до атома купруму(I) двома нітрогенами тіадіазольного циклу та алільним зв'язком C=C, виступаючи, таким чином, тридентатним хелатно-містковим лігандом, утворюючи викривлений нецентросиметричний димер {Cu₂(L4)₂}²⁺. Площини тіадіазольних кілець утворюють дієдральний кут 31.2(1)°(рис. 18).

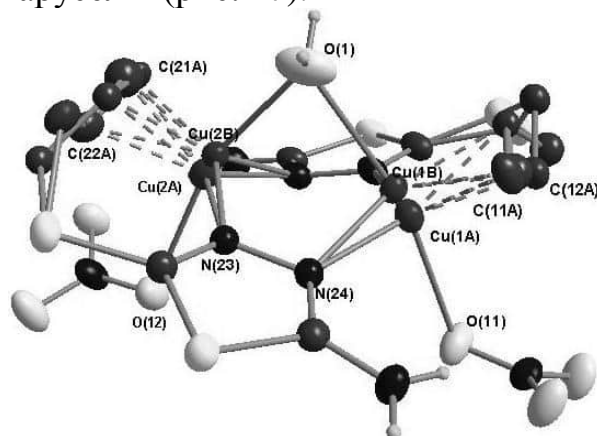


Рис. 18. Координаційний димер у **16**.

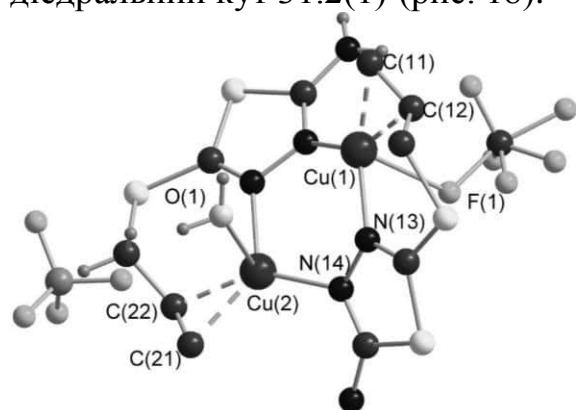


Рис. 19. Фрагмент структури **17**.

замісниками: для Cu(1) ним виступає атом флуору одного з тетрафторборат-аніону, для Cu(2) – кисень молекули води (рис. 19).

Структура **18** містить практично ізольовані тетрамерні центросиметричні фрагменти {Cu₄(L4)₂I₄}, в яких є два кристалографічно відмінні атоми купруму(I). Координаційне оточення першого з складається з трьох атомів йоду, одного атома купруму та нітрогену тіадіазольного циклу і має вигляд викривленої тетрагональної піраміди. Другий ж атом металу є π-координованим, окрім C=C зв'язку, в координаційну сферу входять нітроген ароматичного ядра та два атоми йоду (рис. 20).

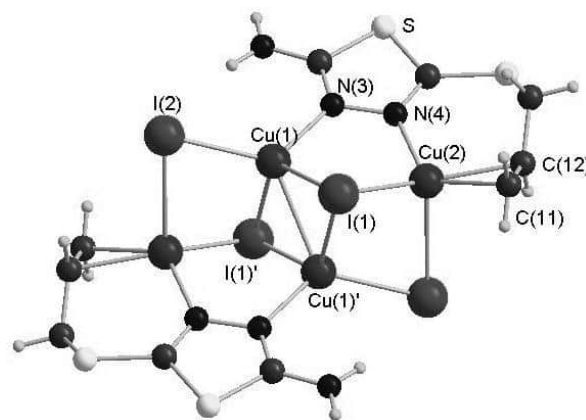


Рис. 20. Структурний фрагмент у **18**.

Структура **19** формується з центросиметричних димерних фрагментів $\{\text{Cu}(\text{L4})(\text{SO}_3\text{NH}_2)\}$ (рис. 21). Координаційним поліедром купруму(I) є тригональна піраміда, екваторіальні позиції якої зайняті двома атомами нітрогену та олефіновим зв'язком $\text{C}=\text{C}$, апікальне ж положення посідає атом нітрогену сульфамат-аніону.

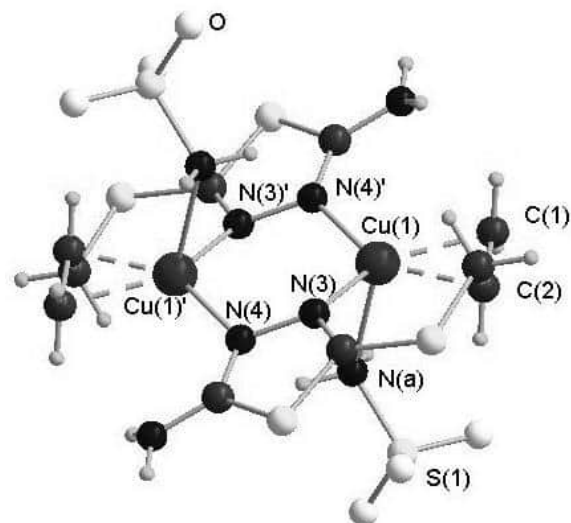


Рис. 21. Димерний фрагмент структури у **19**.

В 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 нітрогену тіадіазольного циклу, місткового атома хлору та по одному атому кисню трифторметансульфонат-аніону, який займає обидва апікальні положення тригональних пірамід і тому виконує місткову функцію.

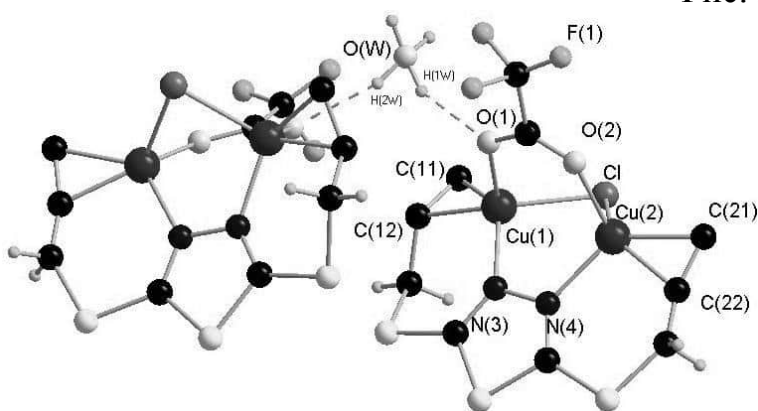


Рис. 22. Подвійний координаційний димер у структурі **20**.

Разом з тим, будівельним блоком структури є сенс вважати бі-димерний фрагмент $[\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{CF}_3\text{COO})(\text{L5})]_2(\text{H}_2\text{O})$, в якому конституційна молекула води, завдяки парі вельми сильних водневих зв'язків, зв'язує два металоорганічні димери до купи (рис. 22).

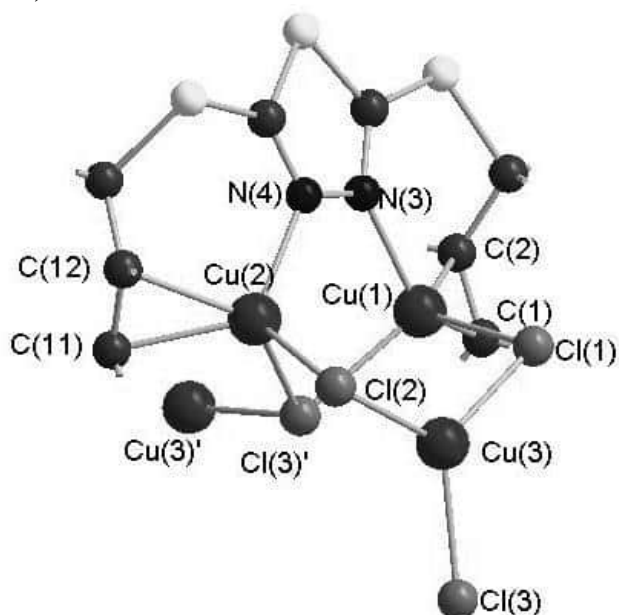


Рис. 23. Координаційний вузол у **21**.

Асиметрична частина сполуки **21** включає в себе по три незалежні атоми купруму(I) і хлору, але лише одну молекулу N-аліл-тіадіазольного ліганду. Координаційна поведінка останнього типова, він виступає тридентатним π, σ -містково-хелатним лігандом завдяки двом атомам нітрогену гетероциклу та олефіновому зв'язку $\text{C}=\text{C}$ (рис. 23).

В структурі **22** наявні два кристалографічно відмінні атоми купруму(I). Cu(1) формує тетраедричне оточення з олефінового зв'язку, атома нітрогену 1,3,4-тіадіазольного циклу і двох атомів галогену. При цьому, один з атомів хлору (Cl(1)) виступає в ролі містка, об'єднуючи два атоми купруму(I) в п'ятичленний цикл {N₂Cu₂Cl}, 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) (рис. 24); найближча відстань Cl(2) до Cu(2) становить 3,922(2) Å, що значно більше за суму ван-дер-ваальсових радіусів.

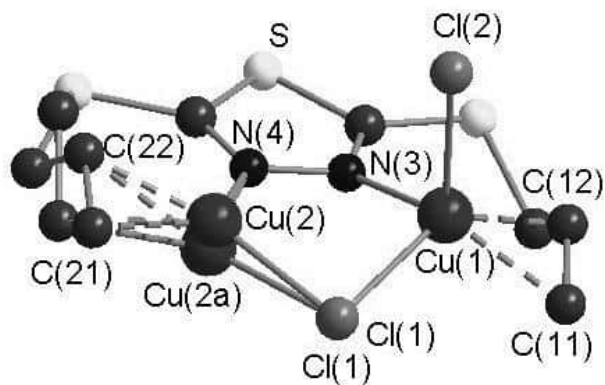


Рис. 24. Координаційний вузол в комплексі **22**.

Оточення ж іншого атома металу - Cu(2) – тригональне, і складається лише із зв'язку C=C, атома N гетероциклу та вищезгаданого місткового Cl(1) (рис. 24); найближча відстань Cl(2) до Cu(2) становить 3,922(2) Å, що значно більше за суму ван-дер-ваальсових радіусів.

У **четвертому розділі** обговорено загальні тенденції в утворенні дослідженої групи координаційних сполук. Велику структуроформуючу роль при цьому відіграють використовувані ліганди. Характерною особливістю їх є прояв хелатно-місткової функції, та полідентатності завдяки парі атомів нітрогену тіадіазольного циклу та олефінового зв'язку C=C алільної групи(груп). При цьому формуються стійкі катіонні димерні фрагменти {Cu₂L₂}²⁺, зазвичай – центросиметричні. Купро(I)галогенідні комплекси доволі типово формують аніонні метал-галогенідні фрагменти: як ізольовані (Cu₄I₄, **18**), так і полімерної природи ([Cu₂Cl₂]_n, **1**).

Геометрія внутрішнього координаційного оточення центрального атома є вельми схожою для усіх сполук: як для комплексів з йонними солями, так і купрогалогенідних сполук.

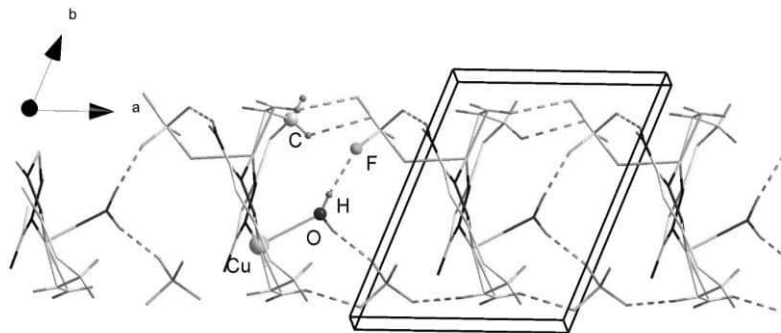


Рис. 25. 1-D водневозв'язані колони у структурі **17**.

аналізу міжчастинкових взаємодій було побудовано відповідні поверхні за d_{norm} для катіонних димерних фрагментів {Cu₂L₂}²⁺ для сполук **9** (рис. 26), **11** та **12**. Базуючись на цьому методі, також були побудовані відповідні графіки «відбитків пальців» для контактів, що відповідають за π...π стекінг та водневі зв'язки між атомами гідрогену молекул лігандів та атомами F(O) аніонів. Поверхні Хіршвельда та відповідні графіки «відбитків пальців» побудовані за допомогою програми CrystalExplorer.

Значну роль у стабілізації структур π-комплексів Cu(I) з алільними похідними 1,3,4-тіадіазолів відіграють слабкі взаємодії, зокрема водневі зв'язки (рис. 25) та π-π стекінг.

Для кращої візуалізації водневих взаємодій добре себе зарекомендував метод аналізу поверхонь Хіршвельда. Для

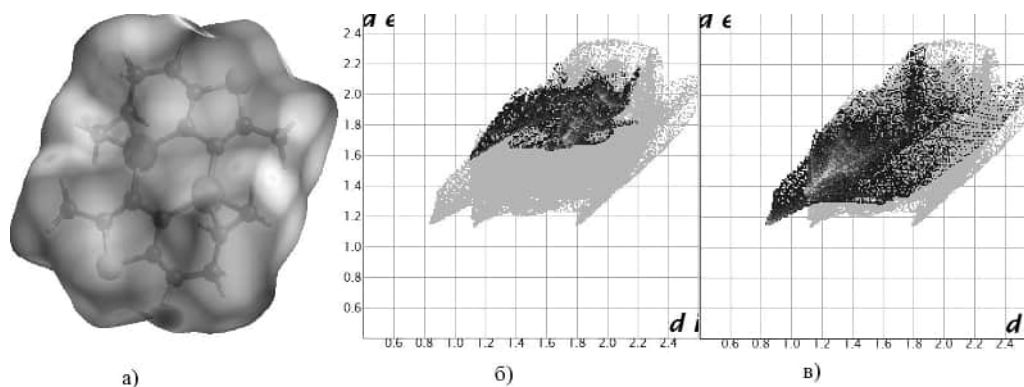


Рис. 26. Аналіз поверхонь Хіршвельда для координаційних кластерів в структурі **9**. (а) Поверхня Хіршвельда побудована за d_{norm} (б) Графіки «відбитків пальців» для π - π стекингу. (в) Графіки «відбитків пальців» для контактів $\text{H}\cdots\text{F}$.

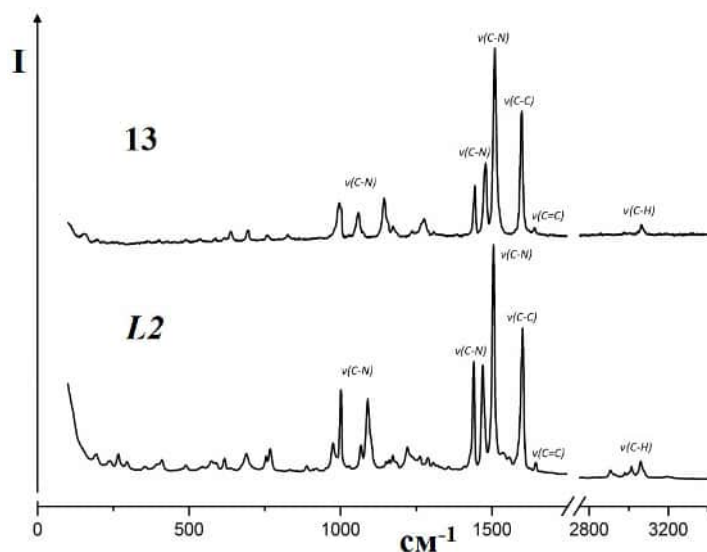


Рис. 27. Раманівський спектр комплексу **13** та чистого **HL2**.

них коливань $\nu(\text{C-N})$. Смуга зв'язуючих коливань $\text{C}=\text{C}$ -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. 27); зміщення на 4 cm^{-1} до нижчих частот імовірно пояснюється впливом кристалічного поля.

Підсумовуючи типові варіанти координаційної поведінки алільних похідних 1,3,4-тіадіазолів в присутності солей купруму(I), можна помітити кілька закономірностей. Моноалільовані похідні 1,3,4-тіадіазолу проявляють себе в якості тридентатних π, σ -лігандів та демонструють тенденцію до формування стійких катіонних димерних фрагментів $\{\text{Cu}_2\text{L}_2\}^{2+}$ (**L1**, **L4**) (типово – центросиметричних), в яких вони координуються до металічних центрів за допомогою олефінового зв'язку $\text{C}=\text{C}$ та двох атомів нітрогену N двох сусідніх молекул лігандів. Диалільовані похідні (**L3**, **L5**) (рис. 28) виступають в якості тетрадентатних хелатно-місткових лігандів, координуючись до кожного з двох атомів Cu(I) одним нітрогеном тіадіазольного циклу та одним подвійним зв'язком алільної групи. Координаційний фрагмент при цьому доповнюється завдяки містковій функції відповідних аніонів (Cl^- , H_2NSO_3^-).

Для ряду сполук отримано ІЧ- та КР-спектри, а також проведено DFT-розрахунки щодо оптимізації геометрії структури та інтерпретації спектрів. Так, для комплексу **13** аніоном виступає азанідний депротонований ліганд, що спрощує прив'язку смуг. Найвища з них знаходиться при 1509 cm^{-1} та відноситься до валентних коливань $\nu(\text{C-N})$.

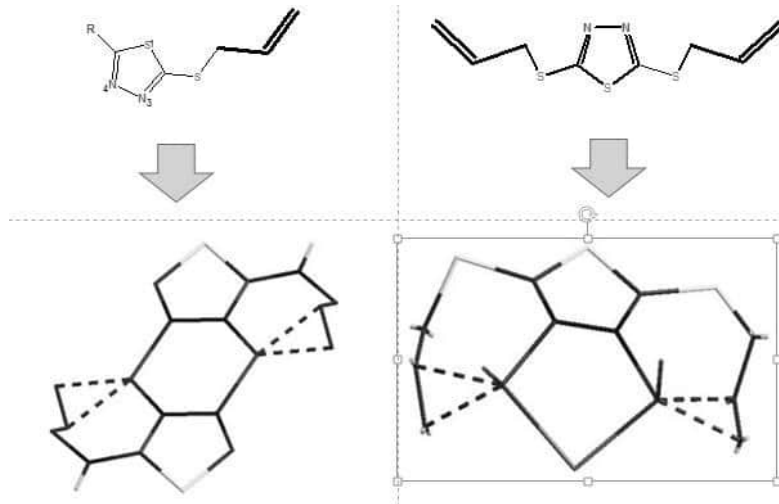


Рис. 28. Вплив кількості алільних груп на координаційну поведіну ліганду.

При переході від одно- до двозарядних аніонів спостерігаємо зниження симетрії синтонів (рис. 29).

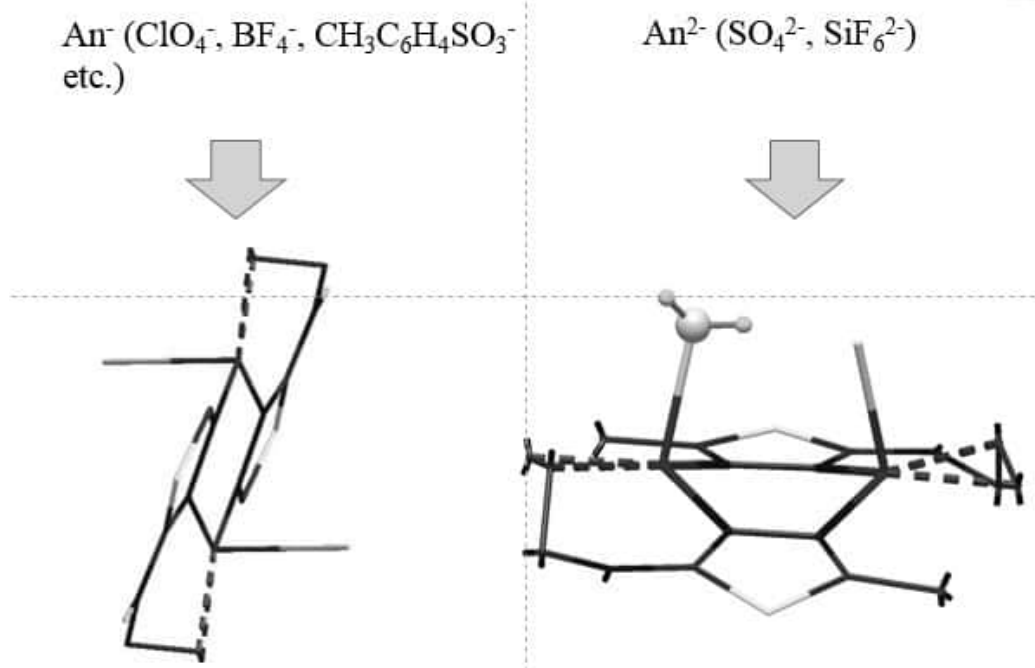


Рис. 29. Вплив заряду аніона на геометрію координаційних димерів.

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 амінною(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-тіадіазолів важливу структуроформуючу роль відіграють ефективні водневі зв'язки $E(H)\cdots X$ ($E = N, O, S$, $X = F, O, N$) та $\pi\cdots\pi$ -стекінг.

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

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ 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. 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.

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. Goreschnik E. π -complexes of copper(I) fluorine containing salts with some allyl-derivatives of tetrazoles and thiadiazoles / E. Goreschnik, **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. Goreschnik E. Copper(I) salts π -complexes with some allyl-derivatives of tetrazole and thiadiazole / E. Goreschnik, **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. Goreschnik, 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. Goresnik, 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. Shuyka, **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.

АНОТАЦІЯ

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

Методом зміннострумного електрохімічного синтезу отримано у вигляді якісних монокристалів 22 нові сполуки купруму(I), серед яких один σ -комплекс з азанідним аніоном 2-аліламіно-5-феніл-1,3,4-тіадіазолу ($L2^-$) - $[Cu_4(L2)_4]$ та 21 π -комплекс Cu(I) з 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 - 2-алілтіо-5-аміно-1,3,4-тіадіазолом ($L4$); та 3 - 2,5-біс(алілтіо)-1,3,4-тіадіазолом ($L5$) та проведено дослідження їх кристалічної будови методом монокристалу.

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

π -Комплекси $[Cu_2(L1)_2]SiF_6 \cdot \{C_6H_6\}$ (**9**) та $[Cu_2(L4)_2(H_2O)(SiF_6)] \cdot CH_3CN \cdot H_2O$ (**15**) є другим та третім описаними прикладами рідкісної взаємодії $Cu^I-F(SiF_6^{2-})$ між йоном купруму(I) та флуором гексафлуоросилікат-аніону.

У структурах π -комплексів купруму(I) з N(S)-алільними похідними 1,3,4-тіадіазолів важливу структуроформуюча роль відіграють ефективні водневі зв'язки E(H)...X (E = N, O, S, X = F, O, N) та $\pi \dots \pi$ -стекінг.

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

АННОТАЦИЯ

Ардан Б. Р. Синтез и стереохимия π -комплексов меди(I) с аллильными производными 1,3,4-тиадиазолов. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия. – Львовский национальный университет имени Ивана Франко – Львовский национальный университет имени Ивана Франко, Львов, 2017.

Диссертационная работа посвящена переменнo-токовому электрохимическому (и, частично, прямому) синтезу комплексов меди(I) с N– или S–аллильными производными 1,3,4-тиадиазола и установлению особенностей влияния органического лиганда на строение результирующего координационного соединения, а также основных закономерностей в изменениях структур комплексов.

В виде качественных монокристаллов получены 22 новые соединения меди(I), среди которых один σ –комплекс с азанидным анионом и 21 π –комплекс. Проведено исследование их кристаллического строения методом монокристалла. Кроме того использованы методы ИЧ- и КР- спектроскопий, проведены квантовохимические (DFT) расчеты, а также кристаллохимический анализ полученных результатов.

Это первые металлокомплексы с аллильными производными 1,3,4-тиадиазолов, хотя сами лиганды уже были ранее описаны в литературе.

Установлены закономерности строения координационных соединений меди(I) с аллильными производными 1,3,4-тиадиазола, а также выяснено влияние слабых взаимодействий на формирование их архитектуры. Спектральные данные подтверждают значительную эффективность взаимодействия Cu(I)–(C=C) для исследованных соединений.

Как лиганды использовались 2–аллиламино–5–метил–1,3,4–тиадиазол (**L1**); 2–аллиламино–5–фенил–1,3,4–тиадиазол (**HL2**); 2,5–бис(аллиламино)–1,3,4–тиадиазол (**L3**); 2–аллилтио–5–амино–1,3,4–тиадиазол (**L4**); 2,5–бис(аллилтио)–1,3,4–тиадиазол (**L5**).

Установлено, что моноаллильные производные 1,3,4-тиадиазола ведут себя как тридентатные π, σ –лиганды, проявляя тенденцию к формированию стойких катионных димерных фрагментов $\{Cu_2L_2\}^{2+}$ (**L1**, **L4**) (как правило – центросимметрических), в которых они координированы к металлическим центрам с помощью олефиновой связи C=C и двух атомов азота двух соседних молекул лигандов. Диаллильные производные (**L3**, **L5**) проявляют себя как тетрадентатные хелатно-мостиковые лиганды, координируясь к каждому из двух атомов Cu(I) одним атомом азота ароматического ядра и одной двойной связью аллильной группы. Координационный фрагмент при этом достраивается благодаря мостиковой функции атомов анионов (Cl^- , $H_2NSO_3^-$).

Показано, что связь C=C аллильной группы, пребывая в молекуле лиганда вместе с амино(тиольной) группами и тиадиазольным циклом, успешно завоевывает место в координационном полиэдре меди(I).

Продемонстрировано, что изменяя количество аллильных групп в молекуле органического лиганда, можно получать структурные фрагменты разной архитектуры.

Ключевые слова: π -комплексы меди(I), кристаллическая структура, 1,3,4-тиадиазолы, аллильные производные, кристаллическая инженерия.

SUMMARY

Ardan B.R. Synthesis and stereochemistry of π -complexes of copper(I) salts with allyl derivatives of 1,3,4-thiadiazole. – Manuscript.

The thesis for 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.

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 the metal compounds with allyl derivatives of 1,3,4-thiadiazole, despite the fact that the 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-bis(allyl)amino-1,3,4-thiadiazole (**L3**); 5-amino-2-(allyl)thio-1,3,4-thiadiazole (**L4**); 2,5-bis(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 C=C bond and two nitrogen atoms 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 trigonal prism of copper(I) atom.

It is interesting to note that $[\text{Cu}_2(\text{L1})_2]\text{SiF}_6 \cdot \{\text{C}_6\text{H}_6\}$ and $[\text{Cu}_2(\text{L4})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{SiF}_6)] \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (both – π -complexes) are the second and the third known examples of the rare Cu^I–F (SiF₆²⁻) 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.

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