

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА

**СЛИВКА ЮРІЙ ІВАНОВИЧ**



УДК 546.561+546.571+547.79

**СТРУКТУРНА ХІМІЯ  $\pi$ -КОМПЛЕКСІВ Cu(I) ТА Ag(I) З  
АЛІЛЬНИМИ ПОХІДНИМИ АЗОЛІВ**

02.00.01 – неорганічна хімія

**Автореферат**  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
доктора хімічних наук

Львів – 2020

*Дисертацією є рукопис.*

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

Науковий консультант: 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  
**Лампека Ростислав Дмитрович**,  
Київський національний університет  
ім. Тараса Шевченка,  
професор кафедри неорганічної хімії

доктор хімічних наук, професор  
**Штеменко Олександр Васильович**,  
ДВНЗ «Український державний  
хіміко-технологічний університет»,  
завідувач кафедри неорганічної хімії

Захист відбудеться “\_\_\_” \_\_\_\_\_ 2020 р. о 14<sup>00</sup> 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 “\_\_\_” \_\_\_\_\_ 2020 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради,  
д.х.н., професор



З. М. Яремко

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Більше ста десяти років минуло з того часу, як Бертло, Маншо і Брандт провели перші дослідження з абсорбції етилену розчинами купрум(I) хлориду. Це сприяло інтенсивному розвитку хімії олефінових комплексів Cu(I). Було розроблено багато методів, які ґрунтувались на вивченні адуктів купрум(I) хлориду з ненасиченими сполуками під час аналізу газоподібних олефінів, а також для промислового розділення та очистки ненасичених органічних сполук. Сьогодні  $\pi$ -координаційні сполуки купруму(I) стають все більш привабливими об'єктами міждисциплінарних досліджень з огляду на їхні каталітичні, протиракові, фотолюмінесцентні, сегнетоелектричні та нелінійно-оптичні властивості. На відміну від купруму(I), систематичне дослідження олефінових комплексів Ag(I) розпочалось значно пізніше, в п'ятдесятих роках минулого століття, і станом на сьогодні число структурно вивчених  $\pi$ -комплексів Cu(I) майже вдвічі перевищує кількість структур аналогічних сполук аргентуму(I) (що, в значній мірі обумовлено меншою стабільністю останніх). Не менш важливими координаційні сполуки аргентуму(I) виявились в аспекті їхнього медичного застосування, оскільки вони проявляють антибактеріальну, протизапальну та протипухлинну активності.

Прищеплення конформаційно-гнучкої алільної групи (яка здатна утворювати напрямлений зв'язок  $Me-(C=C)$ ) до гетероциклічного ядра із різним числом електронно-донорних гетероатомів створює специфічні умови для співкоординації цих гетероциклів, олефінового зв'язку та присутніх аніонів із такими "м'якими кислотами" як Cu(I) чи Ag(I), що, в свою чергу, відкриває широкі можливості для кристалічної інженерії нових і перспективних в прикладному аспекті олефінових  $\pi$ -комплексів.

Азоли, як п'ятичленні гетероароматичні сполуки, що містять у своєму складі щонайменше два гетероатоми, один із яких є атомом нітрогену, окрім того, що відіграють важливу роль у функціонуванні живих організмів, знаходять широке застосування у найрізноманітніших галузях і, зокрема, у систематичних дослідженнях координаційних сполук перехідних металів.

Варто зазначити, що серед алільних похідних гетероатомних органічних сполук  $\pi$ -комплекси купруму(I) з алільними похідними азолів до початку цього дослідження були представлені лише чотирма структурно дослідженими сполуками на основі тетразолу, декількома сполуками на основі тіазолу, 1,2,3-тріазолу та піразолу, а також низкою  $\pi$ -комплексів з похідними алілімідазолу. В той же час, в літературі були відсутні хоча б короткі відомості про  $\pi$ -комплекси купруму(I) із алільними похідними 1,2,4-тріазолу, 1,3,4-оксадіазолу, тетразол-5-тіолу, а також не було систематичних досліджень та ґрунтового порівняльного кристалохімічного аналізу таких сполук на основі інших алільних похідних азолів. Що стосується комплексів аргентуму(I), то досі був відомий лише один  $\pi$ -комплекс із алілазолу, а саме, із 2-(диаліламіно)-1,3-тіазолом.

Широкі можливості дизайну алільних похідних азолів, а також специфічні особливості побудови  $\pi$ -комплексів купруму(I) на їхній основі, дають можливість

очікувати одержання ефективних нелінійно-оптичних матеріалів для лазерної техніки та медичного спрямування.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконана на кафедрі неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка і є частиною наукових досліджень кафедри в рамках держбюджетних НДР: “Стереохімія  $\pi$ -комплексів Cu(I) і Ag(I) з *N*-алільними гетероатомними лігандами” (державний реєстраційний номер 0110U001371, 2010-2011 рр.), “Хімічний зв'язок в інтерметалідах і споріднених сполуках: електронна густина з рентгенівської дифракції” (державний реєстраційний номер 0112U001280, 2012-2014 рр.), “Синтез і кристалохімія нових інтерметалічних сполук з функціональними властивостями” (державний реєстраційний номер 0115U003257, 2015-2017 рр.), “Наноструктуровані та полікристалічні РЗМ-вмісні матеріали для сцинтиляторів, сенсорів та енергоощадних технологій” (державний реєстраційний номер 0118U003609, 2016-2018), “Синтез і кристалохімія нових інтерметалідів подвійного призначення” (державний реєстраційний номер 0118U003609, 2018-2020 рр.); а також в рамках білатерального українсько-словенського науково-дослідного проекту “ $\pi$ -комплекси купруму(I) як потенційні сполуки з тривимірним каркасом” (державний реєстраційний номер 0109U002610, 2009-2010).

**Мета і задачі дослідження.** Метою роботи є розробка нового підходу для вирішення важливої наукової проблеми цілеспрямованого синтезу, встановлення будови та основних принципів структурної інженерії  $\pi$ -комплексів купруму(I) і аргентуму(I) на основі алільних похідних азолів, спираючись на сучасні методи визначення кристалічної будови та інтерпретації результатів із залученням квантово-хімічних обчислень, а також вивчення нелінійно-оптичних властивостей одержаних координаційних сполук.

Для досягнення цієї мети в роботі необхідно було виконати наступні завдання:

- розробити дизайн та здійснити синтез *N*-, *O*- та *S*-алільних похідних азолів (1,2,3-триазолу, 1,2,4-триазолу, тетразолу, 1,3,4-оксадіазолу та 1,3,4-тіадіазолу);
- розробити методики синтезу та одержати придатні для рентгеноструктурного аналізу і дослідження властивостей кристалів  $\pi$ -координаційних сполук купруму(I) та аргентуму(I);
- встановити склад і будову синтезованих сполук, провести рентгеноструктурний аналіз та дослідження їх спектральних властивостей;
- провести кристалохімічний аналіз  $\pi$ -комплексів купруму(I) та аргентуму(I);
- виявити особливості взаємодії  $Me-(C=C)$  і типи координаційних вузлів у структурах  $\pi$ -комплексів купруму(I) та аргентуму(I) з алільними похідними азолів;
- провести квантово-хімічні розрахунки для досліджуваних  $\pi$ -комплексів з метою інтерпретації експериментально-одержаних спектрів та встановлення електронної будови сполук;
- дослідити магнітні та нелінійно-оптичні властивості одержаних  $\pi$ -комплексів.

**Об'єкт дослідження** – методи синтезу, кристалічні структури  $\pi$ -координаційних сполук купруму(I) та аргентуму(I) з *N*-, *O*- і *S*-алільними похідними азолів та їх властивості.

*Предмет дослідження* – умови синтезу, закономірності впливу органічного ліганду на будову і властивості  $\pi$ -координаційних сполук купруму(I) та аргентуму(I), роль напрямленої взаємодії  $Me-(C=C)$  у кристалічній інженерії комплексів.

*Методи дослідження*: синтез лігандів, одержання координаційних сполук купруму(I) та аргентуму(I) безпосередньою взаємодією і методом змінно-струмного електрохімічного синтезу, елементний аналіз (C, H, N, S), енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія для визначення складу сполук; спектроскопія ЯМР ( $^1H$ ,  $^{13}C$ ), інфрачервона спектроскопія (ІЧ) та спектроскопія комбінаційного розсіювання (КР), УФ-Вид спектроскопія, рентгеноструктурний аналіз, рентгенофазовий аналіз, квантово-хімічні розрахунки, аналіз поверхонь Гіршфельда (для аналізу слабких взаємодій), вимірювання магнітної сприйнятливості, вивчення нелінійно-оптичних властивостей кристалів  $\pi$ -координаційних сполук.

**Наукова новизна одержаних результатів.** Методом змінно-струмного електрохімічного синтезу, а також безпосередньою взаємодією компонентів, шляхом розробки методик синтезу, вперше отримано у вигляді якісних монокристалів та досліджено будову 107 нових координаційних сполук, з яких 102 –  $\pi$ -комплекси купруму(I) та аргентуму(I) на основі 31 алільного похідного азолів: 1,2,3-триазолу, 1,2,4-триазолу, тетразолу, 1,3,4-оксадіазолу та 1,3,4-тіадіазолу. До загальної кількості досліджених координаційних сполук входять: 80  $\pi$ -комплексів купруму(I), 22  $\pi$ -комплекси аргентуму(I), по одному  $\sigma$ -комплексу купрум(I) роданіду, купрум(I) броміду, аргентум(I) пентафлюоросилікату, та купрум(II) хлориду, а також купрохлоридний комплекс із неалільованим 2-аміно-5-етил-1,3,4-тіадіазолом.

Вперше вивчено координаційну поведінку алільних похідних 1,2,4-триазолу, тетразол-5-тіолу та алільних похідних оксадіазолу щодо Cu(I).

Вперше одержано та досліджено олефінові  $\pi$ -комплекси таких солей купруму(I), як: Cu(HSO<sub>4</sub>), Cu(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>3</sub>), Cu(*n*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>) та Cu(ClCH<sub>2</sub>COO). Також вперше зафіксована присутність аніону SCN<sup>-</sup> у координаційному оточенні  $\pi$ -координованого іона Cu(I).

Вперше вивчено координаційну поведінку алільних похідних 1,2,3-триазолу, 1,2,4-триазолу, тетразолу, 1,3,4-оксадіазолу та 1,3,4-тіадіазолу щодо Ag(I). Вперше виділено та досліджено  $\pi$ -комплекс аргентуму(I) у присутності аніону SiF<sub>5</sub><sup>-</sup>.

Для всіх 107 одержаних координаційних сполук та 6 синтезованих органічних лігандів проведено рентгеноструктурний аналіз методом монокристалу. Окрім цього, будову значної частини сполук у кристалічному стані було також досліджено за допомогою спектроскопії ІЧ та КР. Проведено кристалохімічний аналіз одержаних сполук.

Використовуючи спектроскопію  $^1H$  ЯМР, вперше для  $\pi$ -комплексів купруму(I) з алільними похідними органічних сполук оцінено ефективність взаємодії Cu-(C=C) у розчині.

Для  $\pi$ -комплексів Cu(I) з алільними похідними азолів вперше проведені квантово-хімічні розрахунки (DFT) щодо оптимізації фрагментів сполук і розрахунки теоретичних спектрів КР (з метою інтерпретації експериментальних результатів) та теоретичних спектрів поглинання УФ-Вид, проведено аналіз електронної будови, а

також здійснені розрахунки дипольного моменту і гіперполяризованості першого порядку (для SHG) і гіперполяризованості другого порядку (для THG).

Всебічно проаналізовано аспекти кристалічної інженерії  $\pi$ -комплексів купруму(I) та аргентуму(I) з алільними похідними азолів, виявлено основні способи побудови координаційних вузлів для зазначеного класу сполук.

Вперше для олефінових  $\pi$ -комплексів купруму(I) застосовано метод поверхонь Гіршфельда для аналізу міжмолекулярних взаємодій.

Вперше проведені дослідження нелінійно-оптичних властивостей кристалів  $\pi$ -комплексів купруму(I) з алільними похідними азолів. Показана висока ефективність генерації другої (SHG) та третьої (THG) оптичних гармонік. Проведені також магнетохімічні дослідження деяких сполук.

**Практичне значення одержаних результатів.** Одержані результати містять знання про умови синтезу, особливості кристалічної інженерії та функціональні властивості  $\pi$ -комплексів купруму(I) і аргентуму(I) на основі алільних похідних азолів. Одержана інформація може бути використана для дизайну та цілеспрямованого отримання нових олефінових  $\pi$ -комплексів перехідних металів, зокрема різноманітних гетерометальних та гетеровалентних сполук, з цінними властивостями. Дані рентгеноструктурних досліджень більшості  $\pi$ -координаційних сполук (57) поповнили Кембриджський Банк Структурних Даних (CCDC).

Результати віднесення смуг (проведеного із залученням розрахунків DFT) в спектрах комбінаційного розсіювання досліджених в роботі  $\pi$ -комплексів є цінними для ідентифікації нових координаційних сполук купруму на основі похідних азолів чи подібних сполук. Одержані результати з дослідження нелінійно-оптичних властивостей  $\pi$ -комплексів купруму(I) можуть стати визначальними при розробці сучасних лазерних матеріалів та матеріалів медичного спрямування.

Результати дослідження використані при розробці лекційних курсів та практичних робіт для студентів хімічних спеціальностей, а також при підготовці навчальних посібників та довідникових матеріалів.

**Особистий внесок здобувача.** Особистий внесок здобувача є визначальним на всіх етапах дослідження. Формування наукової мети та завдань дисертаційної роботи, вибір об'єктів дослідження, планування експерименту, проведення основного обсягу досліджень та здійснення кристалохімічного аналізу виконані автором самостійно. Аналіз, інтерпретацію та узагальнення експериментальних даних проведено як самостійно, так і у співпраці із співавторами публікацій.

Результати дисертаційної роботи обговорено з науковим консультантом – професором Миськівим М.Г.

Масив експериментальних даних для кристалів досліджених сполук отримано на монокристалічних рентгенівських дифрактометрах спільно із професором Лісом Т. (Вроцлавський університет, м. Вроцлав, Польща), доктором Горешніком Є.А. (Інститут Йожефа Стефана, м. Любляна, Словенія) та доктором Кінжибалом В.В. (Інститут низьких температур та структурних досліджень ім. В. Тшебятковського ПАН, м. Вроцлав, Польща). Масив експериментальних даних для полікристалічних зразків отримано на порошковому дифрактометрі спільно із к.х.н., провідним науковим співробітником кафедри неорганічної хімії ЛНУ ім. Івана Франка

Демченком П.Ю. Синтез та дослідження алільних похідних 1-арил-1,2,3-триазолу та 1-арил-тетразол-5-тіолу виконано спільно із д.х.н., провідним науковим співробітником кафедри органічної хімії ЛНУ ім. І. Франка Походилом Н.Т. Експериментальні ІЧ спектри для сполук одержані спільно із доктором Беднарчук Т.Ю. (Інститут низьких температур та структурних досліджень ім. В. Тшебятковського ПАН, м. Вроцлав, Польща). Квантово-хімічні розрахунки та інтерпретація спектрів комбінаційного розсіювання виконані спільно із доктором Верясовим Г. (Інститут Йозефа Стефана, м. Любляна, Словенія) та доктором Морозовим Д. (Університет Ювяскюля, м. Ювяскюля, Фінляндія). Дослідження магнітних властивостей комплексів проведені спільно із доктором Беднарчуком О.М. (Інститут низьких температур та структурних досліджень ім. В. Тшебятковського ПАН, м. Вроцлав, Польща), а нелінійно-оптичні дослідження  $\pi$ -координаційних сполук – спільно із професором Кітиком І.В. та доктором Єндрикою Я. (Технічний університет Ченстохови, м. Ченстохова, Польща).

**Апробація результатів дисертації.** Основні положення та результати дисертаційної роботи представлені на: XII, XIII, XIV, XV, XVI та XVII Наукових конференціях “Львівські хімічні читання” (м. Львів, 2009, 2011, 2013, 2015, 2017 та 2019 pp.), 3 International Summer School “Supramolecular Systems in Chemistry and Biology” (Lviv, Ukraine, 2010), XVIII, XIX та XX Українських конференціях з неорганічної хімії (м. Харків, 2011 p., м. Одеса, 2014, м. Дніпро, 2018 p.), XIX Международной молодежной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых “Ломоносов – 2012” (Москва, 2012), The 8<sup>th</sup> Japanese-French Joint Seminar on Fluorine Chemistry Otani Hall (Kyoto, Japan, 2012), XIX International Seminar on Physics and Chemistry of Solids and Advanced Materials (Keynote lecture) (Czestochowa, Poland, 2013), 22<sup>nd</sup> Croatian-Slovenian Crystallographic Meeting (Biograd, Croatia, 2013), Summer School on Supramolecular Nanosystems (Würzburg, Germany, 2015), 57, 58, 59, 60 & 61 Konwersatoriach Krystalograficznych (Wrocław, Poland, 2015, 2016, 2017, 2018 & 2019), XVIII, XIX та XX Наукових молодіжних конференціях «Проблеми та досягнення сучасної хімії» (м. Одеса, 2016, 2017 та 2018 pp.), IX, X та XI Українських Наукових конференціях студентів, аспірантів і молодих учених “Хімічні проблеми сьогодення” (м. Вінниця, 2016, 2017 та 2018 pp.).

**Публікації.** За результатами дисертаційної роботи опубліковано 32 статті у наукових фахових виданнях (з них 23 статті у виданнях, які включені до міжнародних наукометричних баз даних Web of Science та Scopus), 33 тези доповідей на міжнародних та вітчизняних наукових конференціях та 2 патенти України на корисну модель.

**Структура та обсяг роботи.** Дисертаційна робота складається з анотації, вступу, семи розділів, висновків, списку використаних літературних джерел та додатків (обсягом 125 сторінок). Загальний обсяг дисертації становить 344 сторінки, що містять 196 рисунків та 133 таблиці. Список використаних літературних джерел нараховує 317 найменувань.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У *вступі* обґрунтовано актуальність дисертаційної роботи, визначено мету і завдання, об'єкт та предмет, методи дослідження, відображено зв'язок теми з існуючими науковими розробками кафедри неорганічної хімії, висвітлено наукову новизну і практичну значимість отриманих результатів, викладено відомості про їхню апробацію та публікацію результатів дисертації.

У *першому розділі* проведено огляд літературних відомостей щодо синтезу та дослідження кристалічної будови олефінових комплексів купруму(I) та аргентуму(I). Детальний аналіз літератури дав змогу виділити три найбільш уживані методи для одержання кристалів  $\pi$ -комплексів купруму(I), а саме: традиційну реакцію в розчині, сольвотермальний синтез та електрохімічний метод синтезу. Сольвотермальний метод синтезу, на відміну від двох інших, в більшості випадків використовували для одержання лише окремих сполук. Способи отримання кристалів олефінових  $\pi$ -комплексів купруму(I) обумовлені, в першу чергу, недостатньою стабільністю більшості солей Cu(I), які у присутності вологи, під дією кисню чи при наявності інших окисників, легко окиснюються до відповідних сполук Cu(II). Способи одержання олефінових  $\pi$ -комплексів аргентуму(I) не передбачають спеціальних умов (за винятком врахування їх фоточутливості).

Проведений аналіз кристалографічних даних показав, що серед близько тисячі структурно досліджених олефінових комплексів купруму(I) та аргентуму(I) із різноманітними ненасиченими органічними лігандами, на основі алільних похідних азолів (похідні піразолу, імідазолу, тіазолу, 5-піридил-2H-тетразолу та деякі похідні 1,2,3-триазолу і 1,3,4-тіадіазолу) вивчено всього лиш 57  $\pi$ -комплексів Cu(I) і 1  $\pi$ -комплекс Ag(I). Єдиний  $\pi$ -комплекс Ag(I) на основі алілазолів представлений структурою сполуки аргентуму(I) трифлату із 2-(диаліламіно)-1,3-тіазолом. Зібрана інформація про  $\pi$ -координаційні сполуки купруму(I) і аргентуму(I) та відсутність літературних відомостей про  $\pi$ -комплексоутворення Cu(I) з алільними похідними 1,2,4-триазолу, 1,3,4-оксадіазолу, тетразол-5-тіолу тощо, а також відомостей про систематичні дослідження і ґрунтовний кристалохімічний аналіз  $\pi$ -комплексів купруму(I) із алільними похідними інших функціоналізованих азолів дозволили сформулювати основні завдання та мету роботи.

У *другому розділі* описано методіку експериментальних досліджень та наведено характеристики вихідних речовин. Для одержання якісних монокристалів більшості  $\pi$ -комплексів купруму(I) використано відомий спосіб змінно-струмного електрохімічного синтезу, а для одержання низки іонних купрум(I)-олефінових координаційних сполук (які не вдається отримати класичним способом) та деяких гетерометальних (Cu<sup>I</sup> – Ag<sup>I</sup>, Cu<sup>I</sup> – Zn<sup>II</sup>, Cu<sup>I</sup> – Fe<sup>II</sup>)  $\pi$ -комплексів вперше у цій дисертаційній роботі використано два модифіковані способи електрохімічного вирощування кристалів.

Суть раніше відомого методу полягає у проведенні електрохімічного відновлення солей купруму(II) до купруму(I) на мідних електродах із розчину, що містить алільне похідне гетероциклічного ліганду, при одночасному окисненні Cu(0) з електродів до Cu(I). На електроди, які занурюють у розчин, підводять напругу

змінного струму 0,4-0,8 В з частотою 50 Гц. При цьому на електродах відбуваються наступні процеси:

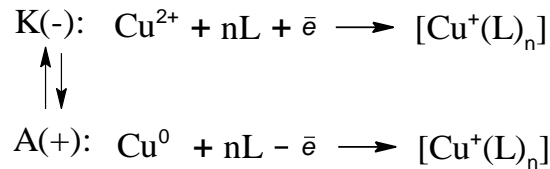


Схема 1. Схематичне зображення електрохімічних процесів на електродах.

Суть першого модифікованого способу<sup>1</sup> полягає у проведенні електрохімічного відновлення іонних солей купруму(II) із толуенового чи ацетонітрильного розчину, що містить алільне похідне гетероциклічного ліганду, при повільній дифузії солі купруму(II) із насиченого водного чи метанольного розчину його солі через границю поділу двох фаз. На електроди, які занурюють у верхній розчин гетероциклічної сполуки впритул до межі поділу фаз, підводять напругу змінного струму 0,4-0,8 В з частотою 50 Гц. Через певний час на спіральному та прямому електродах поблизу поверхні поділу фаз утворюються кристали  $\pi$ -комплексу. Інтенсивне перемішування двох розчинів, що не змішуються перед початком електрохімічного відновлення, може сприяти утворенню іншої структурної модифікації  $\pi$ -комплексів.

Спосіб одержання гетерометальних Cu(I)/Fe(II) і Cu(I)/Zn(II)  $\pi$ -координаційних сполук полягає<sup>2</sup> у проведенні змінно-струмного електрохімічного відновлення на мідних електродах галогенідних солей Fe(III) або суміші галогенідних солей Cu(II) і Fe(III) у присутності органічного ліганду, або галогенідних солей Cu(II) у присутності солі Zn(II) та у присутності алілазолу в ацетонітрильному розчині. При цьому, галогенідна сіль Cu(II) відновлюється до Cu(I), а Fe(III) – до Fe(II) (Схема 2). Через певний час на електродах утворюються кристали гетерометального комплексу.

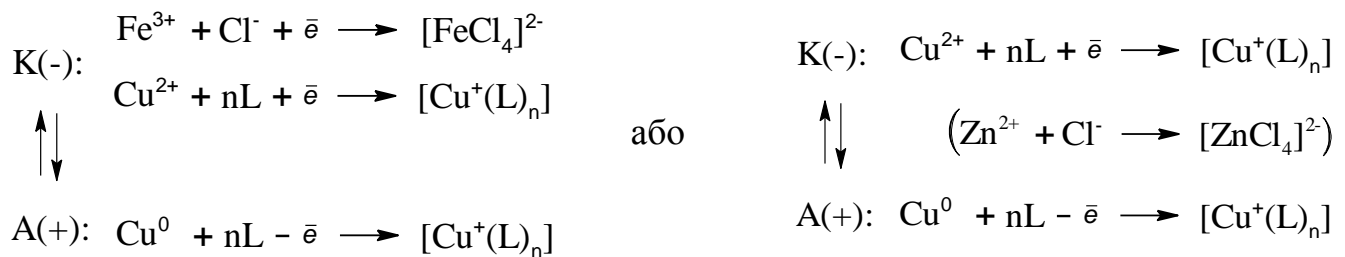


Схема 2. Схематичне зображення електрохімічних процесів на електродах при одержанні монокристалів гетерометальних  $\pi$ -комплексів купруму(I).

Для одержання гетерометального Cu(I)/Ag(I)  $\pi$ -комплексу змінно-струмне електрохімічне відновлення купруму(II) хлориду проводять на срібних електродах у присутності органічного ліганду в ацетонітрильному розчині. Через декілька діб на срібних електродах ( $U = 0,55$  В) утворюються кристали гетерометального

<sup>1</sup> Патент 118819 Україна / Сливка Ю. І., Павлюк О. В., Лук'янов М. Ю., Миськів М. Г.; опубл. 28.08.17, Бюл. № 16.

<sup>2</sup> Патент 133584 Україна / Сливка Ю. І., Гордійчук О. Р., Лук'янов М. Ю., Павлюк О. В., Миськів М. Г опубл. 10.04.19, Бюл. № 7.

$\pi$ -комплексу. Для отримання монокристалів координаційних сполук купрум(I) йодиду в дисертаційній роботі використаний підхід, який дозволяє використовувати електрохімічне відновлення йоду (на мідних електродах) з одночасним окисненням міді у присутності ацетонітрильного розчину алільного похідного азолу.

Кристали  $\pi$ -комплексів аргентуму(I) та решти  $\pi$ -координаційних сполук купруму(I) одержані безпосередньою взаємодією відповідних компонентів у реакційній суміші.

Для дослідження складу і будови органічних лігандів та відповідних координаційних сполук проведено елементний аналіз (C, H, N, S), використані спектральні методи дослідження, такі як ЯМР-спектроскопія ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ), ІЧ-спектроскопія, спектроскопія комбінаційного розсіювання, здійснені спектрофотометричні дослідження, а також проведено рентгеноструктурний аналіз (методом монокристалу) та рентгенофазовий аналіз. Склад гетерометальних  $\pi$ -комплексів підтверджено за допомогою енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії. Для низки сполук були проведені також квантово-хімічні обчислення DFT (щодо оптимізації геометрії, розрахунку електронної структури, дипольного моменту та інших характеристик, а також теоретичних електронних спектрів та теоретичних спектрів комбінаційного розсіювання).

У *третьому розділі* описано синтез органічних лігандів – алільних похідних азолів та синтез 107 нових координаційних сполук Cu(I) і Ag(I). Рентгенівським методом монокристалу встановлено кристалічну будову 107 одержаних координаційних сполук та 6 (із всіх 31-го) органічних лігандів (табл. 1). На рисунках 1 та 2 представлені отримані ліганди, які використані у синтезі комплексів Cu(I) та Ag(I). Як приклад, 3-алілтїо-4-аліл-5-феніл-1,2,4-триазол (Triaz8) та N-аліл-5-феніл-1,3,4-тіадіазол-2-амін (Thiaz4) синтезовані за схемою 3.

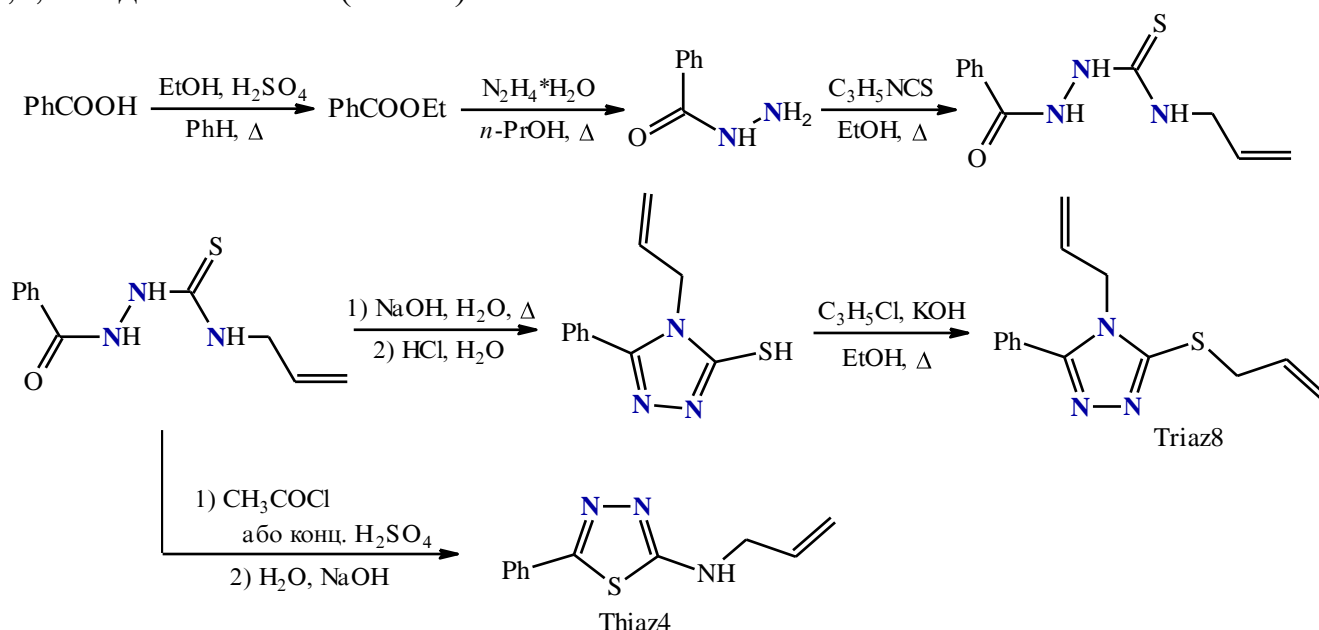


Схема 3. Схема синтезу Triaz8 та Thiaz4.

У *четвертому розділі* проаналізовано особливості кристалічної будови координаційних сполук купруму(I) з алільними похідними триазолу, тетразолу, окса- та тіадіазолу.

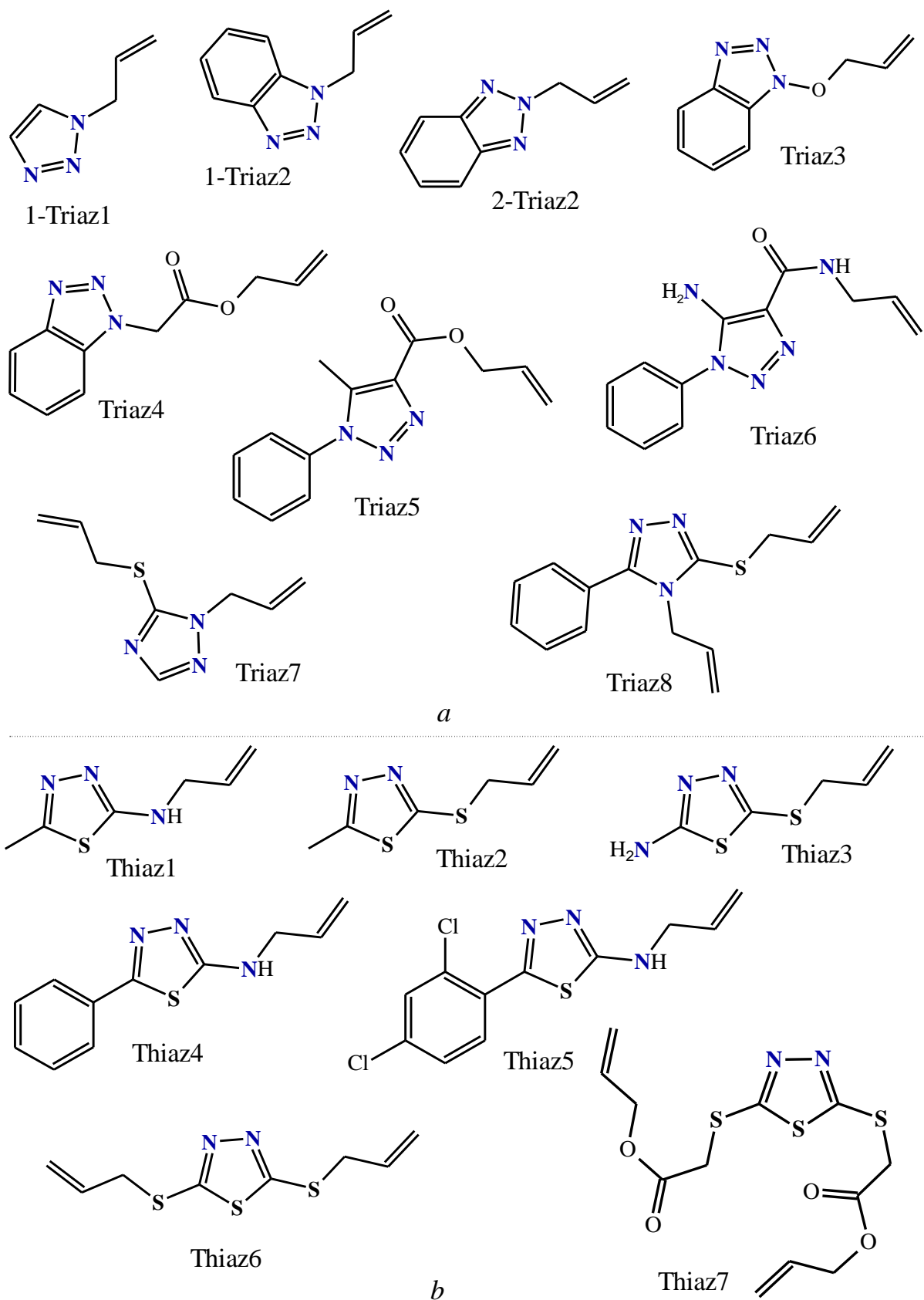


Рис. 1. Одержані та досліджені органічні ліганди: алільні похідні триазолу (*a*) та алільні похідні 1,3,4-тіадіазолу (*b*).

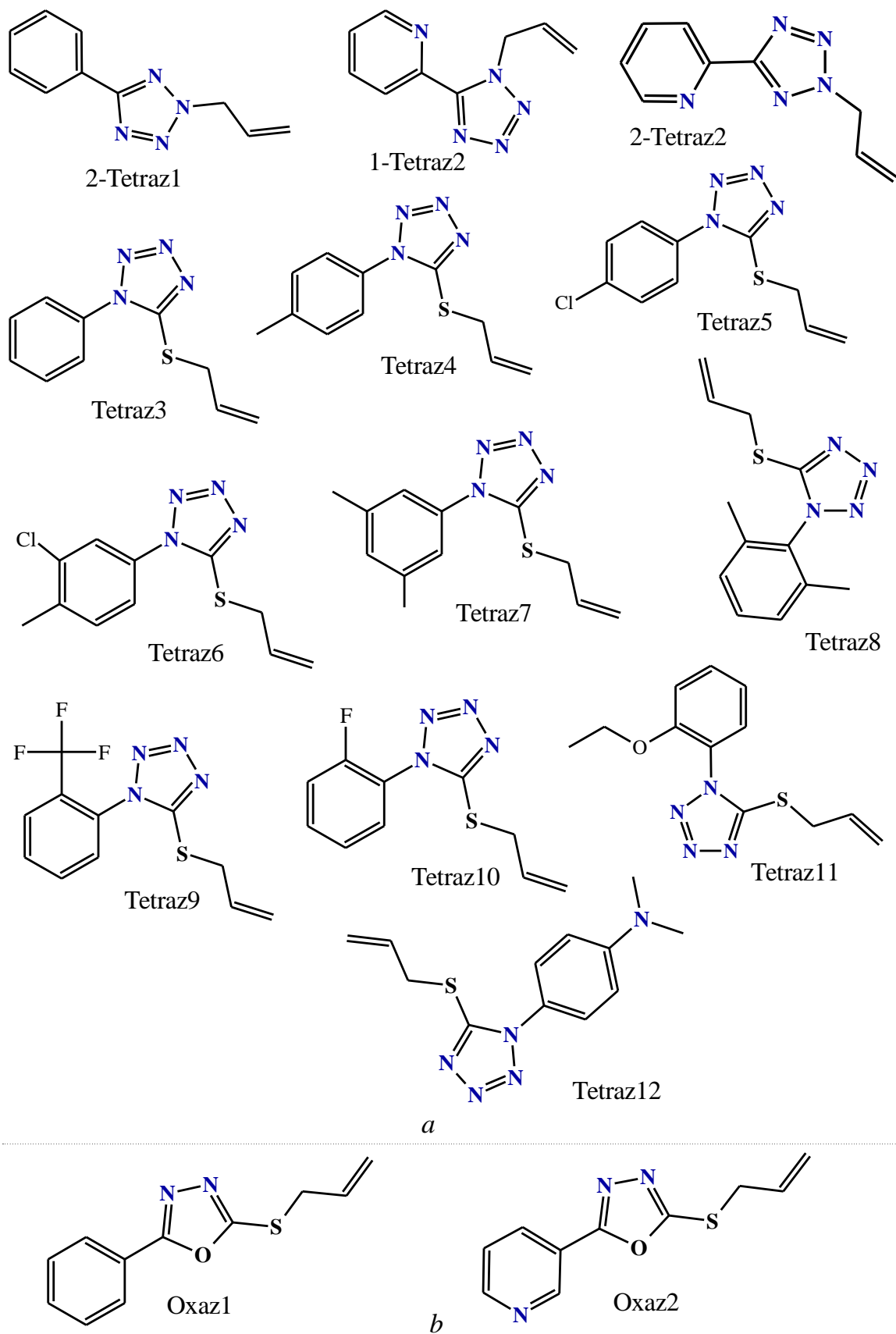


Рис. 2. Одержані та досліджені органічні ліганди: алільні похідні тетразолу (*a*) та алільні похідні 1,3,4-оксадіазолу (*b*).

**Склад, вибрані кристалографічні характеристики і номер запису CCDC<sup>a</sup>  
досліджених автором координаційних сполук Cu(I) та  
Ag(I) з алільними похідними азолів**

№	Склад	Пр. гр.	V, Å <sup>3b</sup>	Z <sup>c</sup>	CCDC <sup>a</sup>
<i>Комплекси Cu(I) на основі алільних похідних 1,2,3-триазолу</i>					
1	[Cu(1-Triaz1)Cl]	$P\bar{1}$	357,6(3)	2	–
2	[Cu <sub>8</sub> (1-Triaz2) <sub>4</sub> Cl <sub>6</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (EtOH) <sub>2</sub> ]	$P2_1/n$	2698,3(9)	2	–
3	[Cu <sub>4</sub> (1-Triaz2) <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> (Py) <sub>2</sub> ]	$P2_1/n$	1615,3(3)	2	1870914
4	[Cu(1-Triaz2)Br]* <sup>d</sup>	$P2_1/c$	983,7(6)	4	1483152
5	[Cu <sub>2</sub> (Triaz3) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	$P\bar{1}$	979,5(6)	2	–
6	[Cu <sub>2</sub> (Triaz5) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ]	$P2_1/c$	1388,29(7)	2	–
7	[Cu(1-Triaz2)(SCN)]* <sup>d</sup>	$P2_1/c$	1120,77(9)	4	–
8	[Cu(2-Triaz2)(ClO <sub>4</sub> )]	$Cc$	1131,78(18)	4	853613
9	[Cu(2-Triaz2)(H <sub>2</sub> O)]ClO <sub>4</sub>	$Pbca$	2519,8(3)	8	–
10	[Cu <sub>2</sub> (1-Triaz2) <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	$P\bar{1}$	559,25(8)	1	–
11	[Cu(1-Triaz2)(2-Triaz2)(ClO <sub>4</sub> )]	$P\bar{1}$	985,10(13)	2	853614
12	[Cu(2-Triaz2)(HSO <sub>4</sub> )]	$Cc$	1141,3(3)	4	853615
13	[Cu <sub>4</sub> (2-Triaz2) <sub>2</sub> (ClCH <sub>2</sub> COO) <sub>4</sub> ]	$Pbca$	6542,5(5)	8	–
14	[Cu(2-Triaz2)(H <sub>2</sub> O)]BF <sub>4</sub>	$Pbca$	2459,9(3)	8	853612
15	[Cu <sub>2</sub> (1-Triaz2) <sub>4</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$P\bar{1}$	1017,29(21)	1	–
16	[Cu <sub>2</sub> (1-Triaz2) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> ·2H <sub>2</sub> O]	$P2_1/a$	1169,50(16)	2	789224
17	[Cu <sub>2</sub> (1-Triaz2) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> OH) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> ]	$P2_1/a$	1283,6(2)	2	789225
18	[Cu <sub>2</sub> (Triaz3) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$P2_1/c$	1735,81(7)	2	1551729
19	[Cu <sub>2</sub> (Triaz3) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O	$P2_1$	1704,3(10)	4	–
	Triaz4	$P2_1/n$	1067,32(11)	4	–
20	[Cu <sub>2</sub> (Triaz4) <sub>4</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	$P\bar{1}$	1241,09(12)	1	–
21	[Cu <sub>2</sub> (Triaz4) <sub>4</sub> (BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	$P\bar{1}$	1222,76(7)	1	–
22	[Cu(Triaz6)(NO <sub>3</sub> )·0,5H <sub>2</sub> O]	$C2/c$	2911,6(3)	8	821679
23	[Cu(Triaz6)(CF <sub>3</sub> COO)]	$C2/c$	3625,3(6)	8	821680
<i>Комплекси Cu(I) на основі алільних похідних 1,2,4-триазолу</i>					
24	[Cu <sub>4</sub> (1-Triaz7) <sub>2</sub> Br <sub>4</sub> ]	$I2/c$	2572,0(15)	4	–
25	[Cu <sub>4</sub> (1-Triaz7) <sub>2</sub> I <sub>4</sub> ]	$I2/c$	2742,9(16)	4	–
26	[Cu <sub>2</sub> (Triaz8) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	$P2_1/n$	1496,8(8)	2	1518836
27	[Cu <sub>2</sub> (Triaz8) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ]	$P2_1/n$	1558,1(9)	2	1518837
28	[Cu <sub>2</sub> (Triaz8) <sub>2</sub> I <sub>2</sub> ]	$P2_1/n$	1644,9(9)	2	1518838
29	[Cu <sub>2</sub> (Triaz8) <sub>2</sub> I <sub>2</sub> ]	$P\bar{1}$	1573,2(9)	2	1519365
30	[Cu <sub>4</sub> (Triaz8) <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> ]	$P2_1/c$	1695,9(9)	2	1518839
31	[Cu <sub>4</sub> (Triaz8) <sub>2</sub> Br <sub>4</sub> ]	$P\bar{1}$	865,9(5)	1	1518840
32	[Cu <sub>4</sub> (Triaz8) <sub>2</sub> I <sub>3,75</sub> (NCS) <sub>0,25</sub> ]	$P\bar{1}$	870,0(6)	1	–
33	[Cu <sub>2</sub> (Triaz8) <sub>2</sub> Ag <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> ]	$P\bar{1}$	856,6(5)	1	1914906

№	Склад	Пр. гр.	V, Å <sup>3b</sup>	Z <sup>c</sup>	CCDC <sup>a</sup>
34	[Cu <sup>I</sup> <sub>2</sub> (Triaz8) <sub>2</sub> Cu <sup>II</sup> Cl <sub>4</sub> ]	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	1761,0(10)	2	1914892
35	[Cu <sub>2</sub> (Triaz8) <sub>2</sub> ZnCl <sub>4</sub> ]·2CH <sub>3</sub> CN	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	3869(2)	4	1914893
36	[Cu <sub>2</sub> (Triaz8) <sub>2</sub> Fe <sup>II</sup> Cl <sub>4</sub> ]·2CH <sub>3</sub> CN	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	3886(2)	4	1914894
37	[Cu <sub>2</sub> (Triaz8) <sub>2</sub> Cu <sup>II</sup> Cl <sub>4</sub> ]	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	3771,6(3)	4	–
38	[Cu <sub>2</sub> (Triaz8) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	1544,8(10)	2	–
39	[Cu <sub>2</sub> (Triaz8) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)(NO <sub>3</sub> )](NO <sub>3</sub> )	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	3194,2(16)	4	–
40	[Cu <sub>2</sub> (Triaz8) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> )]·4H <sub>2</sub> O	<i>P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub></i>	3242,6(19)	4	–
<i>Комплекси Cu(I) на основі алільних похідних тетразолу</i>					
41	[Cu <sub>2</sub> (2-Tetraz2) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	1190,6(7)	2	1471651
42	[Cu(2-Tetraz2)(H <sub>2</sub> O)](BF <sub>4</sub> )	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	1332,1(8)	4	1471664
43	[Cu <sub>3</sub> (Tetraz5) <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> ]	<i>P<math>\bar{1}</math></i>	841,3(8)	1	1976948
44	[Cu <sub>4</sub> (Tetraz10) <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> ]	<i>P<math>\bar{1}</math></i>	698,1(5)	1	1886872
45	[Cu <sub>2</sub> (Tetraz4) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<i>Pna2<sub>1</sub></i>	2902,81(14)	4	–
46	[Cu <sub>2</sub> (Tetraz5) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	<i>P<math>\bar{1}</math></i>	1629,1(9)	2	1976947
47	[Cu <sub>2</sub> (Tetraz3) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	1455,02(17)	2	772786
48	[Cu <sub>2</sub> (Tetraz4) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	<i>C2/c</i>	3240,3(3)	4	1857210
49	[Cu <sub>2</sub> (Tetraz5) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	<i>P<math>\bar{1}</math></i>	1725,4(4)	2	772785
50	[Cu <sub>2</sub> (Tetraz6) <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	<i>P2<sub>1</sub>/a</i>	1588,0(9)	2	1857211
51	[Cu(Tetraz7)(NO <sub>3</sub> )]	<i>P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub></i>	1491,0(8)	4	–
52	[Cu(Tetraz7)(NH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> )]	<i>Pbca</i>	3179,1(17)	8	1816413
53	[Cu(Tetraz10)(NH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> )]	<i>P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub></i>	1385,8(8)	4	1886871
	Tetraz8	<i>P<math>\bar{1}</math></i>	613,0(4)	2	–
54	[Cu <sub>2</sub> (Tetraz8) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	<i>P<math>\bar{1}</math></i>	759,9(5)	1	–
55	[Cu <sub>2</sub> (Tetraz8) <sub>2</sub> (BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	1570,2(9)	2	–
	Tetraz9	<i>Pna2<sub>1</sub></i>	1263,98(8)	4	1947200
56	[Cu <sub>2</sub> (Tetraz9) <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	<i>Pccn</i>	3604,1(19)	4	–
57	[Cu <sub>2</sub> (Tetraz9) <sub>2</sub> (CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	<i>P<math>\bar{1}</math></i>	884,72(14)	1	1012310
58	[Cu(Tetraz9) <sub>2</sub> ](BF <sub>4</sub> )	<i>C2/c</i>	2821,9(16)	4	1857212
59	[Cu(Tetraz10) <sub>2</sub> ](BF <sub>4</sub> )	<i>Pca2<sub>1</sub></i>	4852(3)	8	1887401
60	[Cu(Tetraz9)(NH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)]	<i>P<math>\bar{1}</math></i>	903,4(6)	2	1857213
	Tetraz11	<i>P<math>\bar{1}</math></i>	658,4(5)	2	–
61	[Cu <sub>2</sub> (Tetraz11) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<i>P<math>\bar{1}</math></i>	786,4(5)	1	1886873
62	[Cu(Tetraz12)(Tetraz12{H <sup>+</sup> })](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> × ×3,5H <sub>2</sub> O	<i>I2/a</i>	7661(4)	8	1962695
<i>Комплекси Cu(I) на основі алільних похідних 1,3,4-оксадіазолу</i>					
63	[Cu <sub>2</sub> (Oxaz1) <sub>2</sub> Br <sub>1,91</sub> Cl <sub>0,09</sub> ]	<i>P<math>\bar{1}</math></i>	614,9(5)	1	1531990
64	[Cu(Oxaz1)NO <sub>3</sub> ]	<i>C2/c</i>	2597,7(2)	8	1531991
65	[Cu <sub>2</sub> (Oxaz1) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	2907,6(2)	4	1531992
66	[Cu <sub>2</sub> (Oxaz1) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	1437,14(7)	2	1531993
67	[Cu(Oxaz2)(H <sub>2</sub> O)](NO <sub>3</sub> )	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	1347,0(8)	4	–

№	Склад	Пр. гр.	V, Å <sup>3b</sup>	Z <sup>c</sup>	CCDC <sup>a</sup>
<i>Комплекси Cu(I) на основі алільних похідних 1,3,4-тіадіазолу</i>					
68	Thiaz1 [Cu <sub>2</sub> (Thiaz1) <sub>2</sub> (CF <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ]	<i>Pna</i> 2 <sub>1</sub> <i>P</i> $\bar{1}$	779,4(6) 571,7(4)	4 1	1493321 –
69	[Cu <sub>2</sub> (Thiaz1) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](SiF <sub>6</sub> ) ×2CH <sub>3</sub> CN×H <sub>2</sub> O	<i>Fddd</i>	10079,1(6)	16	1054161
70	[Cu <sub>4</sub> (Thiaz2) <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> ]	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	1121,4(7)	2	1875104
71	[Cu <sub>2</sub> (Thiaz2) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> )]NO <sub>3</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	2005,99(10)	4	–
72	[Cu <sub>2</sub> (Thiaz2) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	3020,3(17)	4	1875105
73	Thiaz3 [Cu <sub>2</sub> Fe(Thiaz3) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ](FeCl <sub>4</sub> )	<i>P</i> $\bar{1}$ <i>C</i> 2/ <i>c</i>	383,9(3) 3981(2)	2 4	–
74	[Cu <sub>2</sub> (Thiaz3) <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>3</sub> )](C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>3</sub> )	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	2969,9(17)	4	1513662
75	[Cu <sub>2</sub> (Thiaz3) <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>3</sub> )](C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>3</sub> )× ×CH <sub>3</sub> OH·H <sub>2</sub> O	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	3210,7(17)	4	1493325
76	[Cu(Thiaz4)Cl]	<i>I</i> 2/ <i>a</i>	2417,9(3)	8	1016034
77	[Cu(Thiaz4)(H <sub>2</sub> O)(CH <sub>3</sub> CN)] <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> × ×2CH <sub>3</sub> CN	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	3745,1(19)	4	1016035
78	[Cu <sub>3</sub> (Thiaz4) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]NO <sub>3</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O	<i>P</i> $\bar{1}$	1409,85(11)	1	–
79	[Cu <sub>3</sub> (Thiaz6) <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> ]	<i>P</i> $\bar{1}$	1278,9(7)	2	1543062
80	[Cu <sub>3</sub> (Thiaz6)I <sub>3</sub> ]	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	1688,9(10)	4	–
81	[Cu <sub>2</sub> (Thiaz7)Cl <sub>2</sub> ]	<i>P</i> $\bar{1}$	906,62(7)	2	–
82	[Cu <sub>2</sub> (Thiaz7)Br <sub>2</sub> ]	<i>P</i> $\bar{1}$	940,23(3)	2	–
<i>Комплекси Ag(I) на основі алільних похідних азолів</i>					
83	[Ag(1-Triaz1)(CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> )]	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	1055,2(7)	4	–
84	[Ag <sub>2</sub> (1-Triaz2) <sub>6</sub> ](SiF <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> * <sup>d</sup>	<i>P</i> $\bar{1}$	5818(3)	4	–
85	[Ag(Triaz3)NO <sub>3</sub> ]	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	1152,6(8)	4	753316
86	[Ag <sub>2</sub> (Triaz8) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	1673,1(9)	2	–
87	[Ag <sub>2</sub> (Triaz8) <sub>3</sub> ](SiF <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	<i>P</i> $\bar{1}$	2405,8(15)	2	–
88	[Ag(2-Tetraz1)ClO <sub>4</sub> ]	<i>P</i> $\bar{1}$	630,9(2)	2	1976939
89	[Ag(2-Tetraz1)BF <sub>4</sub> ]	<i>P</i> $\bar{1}$	614,7(2)	2	976329
90	[Ag <sub>2</sub> (1-Tetraz2) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	2549,4(2)	4	928380
91	[Ag <sub>2</sub> (1-Tetraz2) <sub>2</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	2476,1(1)	4	–
92	[Ag <sub>2</sub> (2-Tetraz2) <sub>2</sub> (BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	<i>P</i> $\bar{1}$	1254,4(3)	2	–
93	[Ag <sub>2</sub> (Tetraz3) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	1505,21(13)	2	772787
94	[Ag(Tetraz5)(NO <sub>3</sub> )]	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>a</i>	1451,0(2)	4	792001
95	[Ag(Tetraz7) <sub>2</sub> ]SiF <sub>5</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	2927,5(17)	4	–
96	[Ag(Tetraz10) <sub>2</sub> ](BF <sub>4</sub> )	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	4960(3)	8	–
97	[Ag <sub>2</sub> (Tetraz8) <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	3189,2(18)	4	–
98	[Ag <sub>2</sub> (Oxaz1) <sub>2</sub> (BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>	1394,5(8)	2	–
99	[Ag <sub>2</sub> (Thiaz1) <sub>2</sub> (CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	<i>P</i> $\bar{1}$	623,9(4)	1	–
100	[Ag <sub>2</sub> (Thiaz2) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	1227,5(7)	2	–

№	Склад	Пр. гр.	V, Å <sup>3b</sup>	Z <sup>c</sup>	CCDC <sup>a</sup>
101	[Ag <sub>2</sub> (Thiaz3) <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	1081,6(6)	2	1495708
102	[Ag <sub>2</sub> (Thiaz4) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)(NO <sub>3</sub> )]NO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	<i>P</i> $\bar{1}$	1426,5(9)	2	–
103	[Ag <sub>2</sub> (Thiaz5) <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	1572,7(9)	2	1581007
104	[Ag <sub>2</sub> (Thiaz6) <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]·0,5C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	2922,5(15)	4	–
105	[Ag <sub>2</sub> (Thiaz6) <sub>3</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	3822(2)	4	–
<i>Інші комплекси</i>					
106	[Cu(Etathiaz)Cl]* <sup>d,f</sup>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	754,6(2)	4	1976946
107	[Cu <sup>II</sup> (Triaz4) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]* <sup>d</sup>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	1232,49(6)	2	–

<sup>a</sup> Відповідний запис CCDC містить додаткові кристалографічні та інші дані, в тім числі, координати та параметри теплових зміщень атомів для структури (копію цих даних можна отримати на сторінці <https://summary.ccdc.cam.ac.uk/structure-summary-manual-request-form> сайту Кембриджського Банку Структурних Даних); <sup>b</sup> V – об'єм елементарної комірки; <sup>c</sup> Z – число формульних одиниць в елементарній комірці; <sup>d</sup> \* - лише  $\sigma$ -координаційна сполука; <sup>f</sup> Etathiaz – 2-аміно-5-етил-1,3,4-тіадіазол.

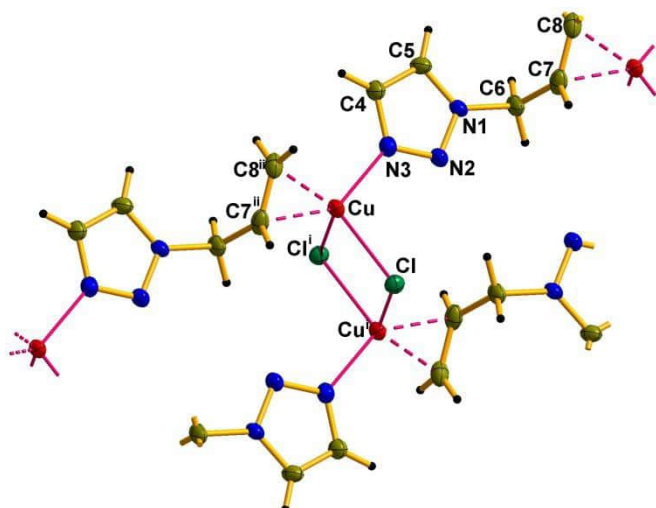


Рис. 3. Фрагмент кристалічної структури [Cu(1-Triaz1)Cl] (1).

гетероциклу, атом Cu(I) також координує два місткові атоми хлору. Ці атоми галогену поєднують нескінченні органометалічні ланцюжки {Cu(1-Triaz1)}<sub>n</sub> в стрічки, що простягаються вздовж кристалографічного напрямку [001].

У структурі координаційної сполуки **2** центросиметричний фрагмент [Cu<sub>8</sub>(1-Triaz2)<sub>4</sub>Cl<sub>6</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(EtOH)<sub>2</sub>] містить чотири кристалографічно незалежні атоми купруму(I), два із яких, а саме Cu1 та Cu2,  $\pi$ -координують алільні групи двох молекул 1-алілбензотриазолу (рис. 4(a)). Зв'язані із олефіновим зв'язком центральні атоми мають подібне тригонально-пірамідальне координаційне оточення, у яке входять два місткові атоми галогену, подвійний зв'язок алільної групи 1-Triaz2 та атом кисню O5 від молекули розчинника-етанолу, у випадку Cu1 ( $\tau_4 = 0,77$ ), та атом кисню O1 аніону ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> у випадку Cu2 ( $\tau_4 = 0,72$ ). Обидва атоми кисню посідають апікальну вершину поліедра ц.а. Слід зауважити, що тригонально-

У структурі  $\pi$ -комплексу [Cu(1-Triaz1)Cl] (1) органічний ліганд  $\mu_2$ -містково координується до двох атомів купруму(I) подвійним зв'язком C7=C8 алільної групи та найбільш нуклеофільним атомом нітрогену (N3) 1,2,3-триазольного ядра (рис. 3). Внаслідок  $\pi$ -координації зв'язок C=C алільної групи незначно видовжується до 1,366(3) Å, у порівнянні із некоординованим зв'язком C=C в етилені 1,338(1) Å у газовій фазі та 1,3142(3) Å при  $T = 85\text{K}$ . Окрім олефінового зв'язку та атома нітрогену

пірамідальне оточення атома Cu2 є дещо більш виражене, ніж у сусіднього Cu1, що обумовлено суттєвою віддаленістю атома O1 аніона від металічного центру (2,678(6) Å), на відміну від O5 (2,158(7) Å). В межах фрагменту центроїди шестичленних циклів {Cu<sub>2</sub>N<sub>4</sub>} віддалені на відстані 3,439(7) Å, а сусідні бензотриазольні ядра залучені у π-π-стекінг.

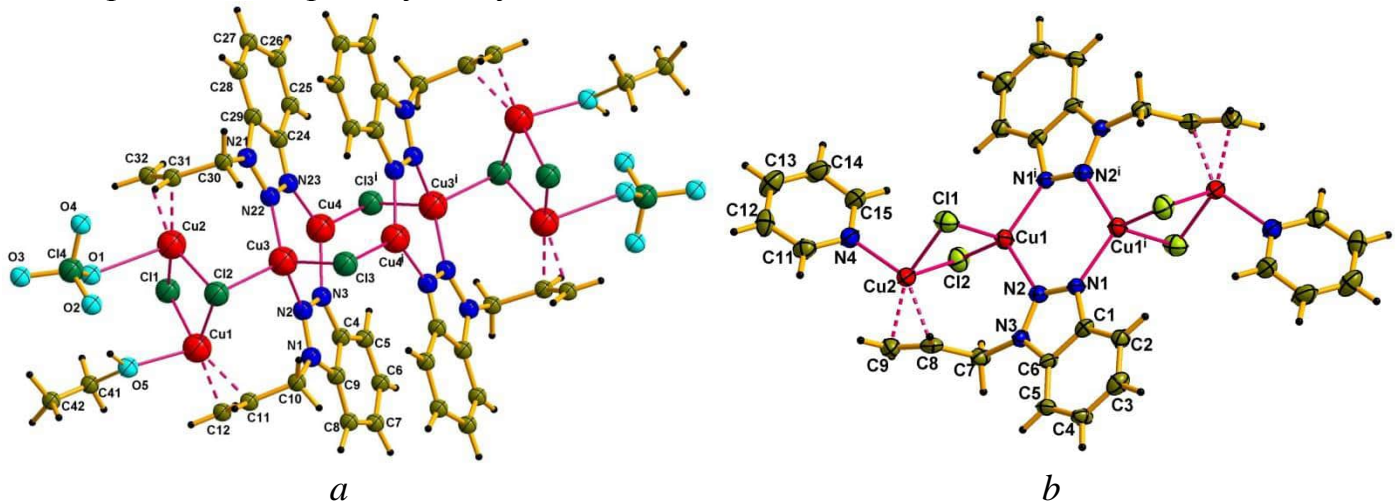


Рис. 4. Центросиметричний фрагмент у структурі π-комплексів **2** (a) та **3** (b).

Подібно координувана до ц.а. молекула 1-Triaz2 в структурі π-комплексу **3** (рис. 4 (b)), в якій координація молекули піридину до π-зв'язаного атома Cu(I) зумовлює формування вдвічі меншої неорганічної одиниці. σ-Координований атом купруму(I) виконує роль містка, сполучаючи два симетрично-зв'язані фрагменти {Cu<sub>2</sub>(1-Triaz2)Cl<sub>2</sub>(Py)} у димер {Cu<sub>2</sub>(1-Triaz2)Cl<sub>2</sub>(Py)}<sub>2</sub> за допомогою зв'язків Cu–N (формуючи аналогічні до **2** шестичленні цикли {Cu<sub>2</sub>N<sub>4</sub>}). Із CuBr та CuSCN у присутності 1-Triaz2 вдалось виділити виключно σ-координаційні сполуки **4** та **7** із інертною щодо центрального атома алільною групою.

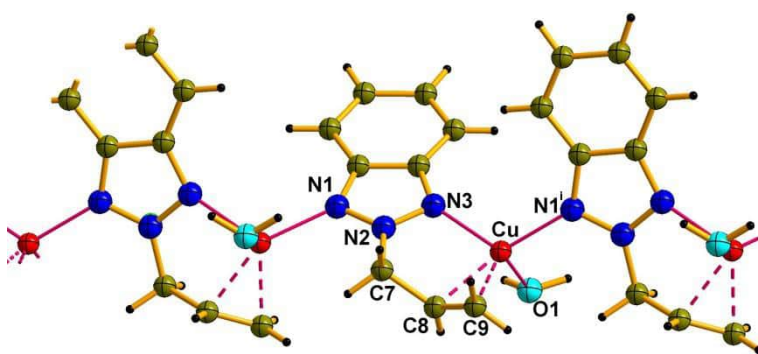


Рис. 5. Фрагмент катіонного ланцюга в [Cu(2-Triaz2)(H<sub>2</sub>O)]BF<sub>4</sub> (**14**).

У ізоструктурних π-комплексах **9** та **14**, що кристалізуються в ромбічній сингонії, реалізуються нескінченні катіонні ланцюги {Cu(2-Triaz2)(H<sub>2</sub>O)}<sup>+</sup><sub>n</sub>, в межах яких органічна молекула виконує хелатно-місткову функцію (рис. 5). При цьому, Cu(I) має тригонально-пірамідальне координаційне оточення ( $\tau_4 = 0,80$ ), апікальну вершину якого посідає молекула

води. Остання в структурах виконує роль своєрідного містка між іоном Cu<sup>+</sup> та аніоном, формуючи міцні водневі зв'язки O–H⋯O(ClO<sub>4</sub>) (H⋯O, 1,98÷2,19 Å) в **9** та O–H⋯F(BF<sub>4</sub>) (H⋯F, 1,84÷2,07 Å) в **14**, якими зшиваються координаційні ланцюги у воднево-зв'язані шари.

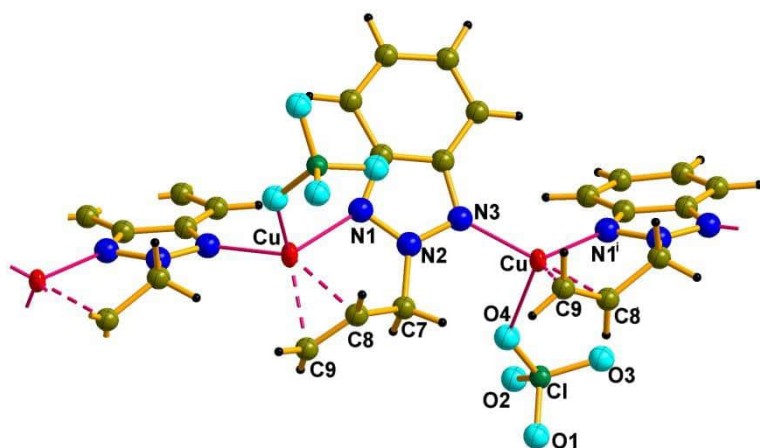


Рис. 6. Фрагмент координаційного ланцюга структури в **8**.

відстань  $\Delta = 0,38 \text{ \AA}$ . Маленьке видовження ( $1,349(9) \text{ \AA}$ )  $\pi$ -координованого зв'язку  $C=C$  алільної групи вказує на малоефективну взаємодію  $Cu-(C=C)$ . Про це свідчить також незначний зсув на  $24 \text{ cm}^{-1}$  в низькочастотну область ІЧ спектру смуги коливання зв'язку  $C=C$  у порівнянні зі спектром чистого N-алілбензотриазолу. Ізотипна до **8** сполука **12** є першим прикладом олефінового  $\pi$ -комплексу  $Cu^IHSO_4$ . З 2-алілбензотриазолом (2-Triaz2) вдалось також виділити та дослідити перший олефіновий  $\pi$ -комплекс  $Cu^I(ClCH_2COO)$  (сполука **13**). В структурі останньої реалізується тетраядерний фрагмент, в межах якого лише два іони  $Cu(I)$   $\pi$ -координують алільні групи.

У структурі  $\pi$ -комплексу **16** іон  $Cu(I)$  має унікальне оточення. Базальну площину тригонально-пірамідального оточення купруму(I) ( $\tau_4 = 0,73$ ,  $\Delta = 0,11 \text{ \AA}$ )<sup>3</sup> посідають зв'язок  $C=C$  алільної групи від однієї молекули 1-Triaz2, атом нітрогену іншої гетероциклічної молекули та атом оксигену молекули води. Атом флюору аніону  $SiF_6^{2-}$  локалізований у апікальній вершині поліедра  $Cu(I)$  (рис. 7). Цікаво відмітити, що комплекс **16** виявився першою відомою сполукою, в якій виявлено безпосередній зв'язок  $Cu^+-FSiF_5^{2-}$  ( $Cu-F$   $2,439(2) \text{ \AA}$ ). Місткова функція 1-Triaz2 та аніону  $SiF_6^{2-}$ , координованих до  $Cu^+$ , зумовлюють формування гофрованих координаційних шарів, що простягаються в кристалографічній площині (011).

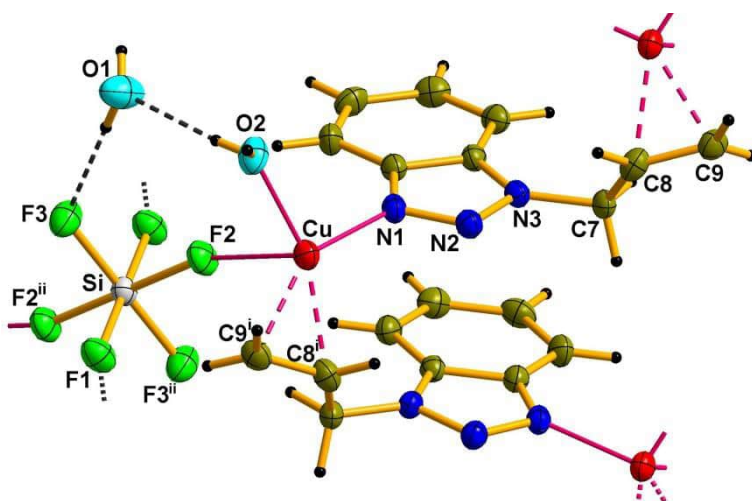


Рис. 7. Координаційна сфера  $Cu(I)$  в структурі  $[Cu_2(1-Triaz2)_2(H_2O)_2SiF_6] \cdot 2H_2O$  (**16**).

<sup>3</sup>  $\Delta$  - величина виходу (в  $\text{\AA}$ ) іона  $Cu(I)$  з основи тригональної піраміди;  $\tau_4$  – геометричний індекс для координаційного центру з КЧ = 4.

За аналогічних для **16** умов синтезу, але без внесення  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  у вихідну реакційну суміш, було одержано  $\pi$ -комплекс **17**. У структурі **17** атом О молекули метанолу займає апікальну вершину поліедра металу, таким чином, “заміщуючи” атом флюору аніону (рис. 8). Це, у порівнянні із **16**, призводить до більшого виходу іону  $\text{Cu}^+$  ( $\Delta = 0,38 \text{ \AA}$ ) із основи тригональної піраміди. В структурі **17** формуються нескінченні зигзагоподібні катіонні ланцюги, що простягаються в напрямку  $[100]$  та які зв’язані між собою водневими зв’язками за участю всіх атомів флюору аніону  $\text{SiF}_6^{2-}$ .

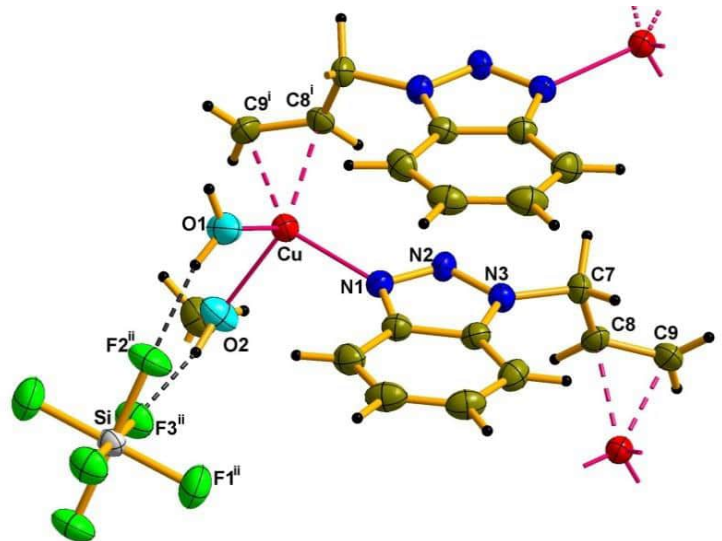


Рис. 8. Фрагмент структури  $\pi$ -комплексу **17**.

Комплекси **26-28** на основі 1,2,4-триазольного ліганду Triaz8 можна розглядати як ізотипні. Молекула Triaz8 виконує хелатно-місткову функцію, сприяючи утворенню димерних частинок, в межах яких дві пари триазольних фрагментів  $[-\text{N}-\text{N}-]$  та два атоми Cu утворюють шестичленний цикл  $\{\text{Cu}_2\text{N}_4\}$  (рис. 9 (a)). Координаційне оточення в основі піраміди включає два триазольні атоми N та  $\eta^2$ -алільну групу. Апікальне ж положення поліедру ц.а. займає галогенід-іон. Структура **29** (триклінна сингонія) побудована із димерів, які є подібними до димерів у  $\pi$ -комплексі **28**. Однак, в **29** такий острівний фрагмент  $[\text{Cu}_2(\text{Triaz8})_2\text{I}_2]$  є розщеплений на два кристалографічно незалежні димери, які віддалені один від одного на відстані  $9,725(1) \text{ \AA}$  (відстань між центроїдами циклів  $\{\text{Cu}_2\text{N}_4\}$ ). Таким чином, сполуки **28** та **29** є прикладом поліморфізму упакування.

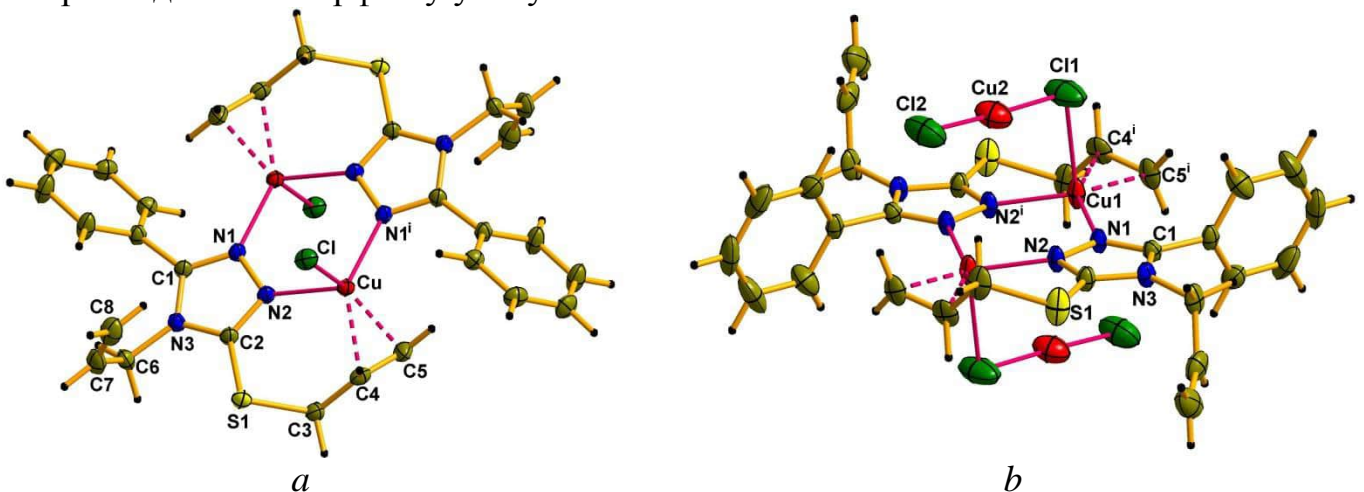


Рис. 9. Центросиметричний фрагмент у структурі  $\pi$ -комплексів **26** (a) та **30** (b).

У випадку комплексів **30** та **31**,  $\text{CuHal}$  і ліганд Triaz8 самоорганізовані в структури, які побудовані із двох субодиниць – катіонного органометалічного ядра та аніонного неорганічного фрагменту. Обидві ці пари поєднані через місток  $\mu_2\text{-Hal1}$  ( $\text{Hal1} - \text{Cl1}$  чи  $\text{Br1}$ ), утворюючи кут  $\text{Cu1}-\text{Hal1}-\text{Cu2}$   $101,58(3)^\circ$  в **30** та  $100,55(3)^\circ$  в **31**. Неорганічна частина в комплексі **30** представлена майже лінійним фрагментом  $\text{Cl1}-$

Cu2–Cl2 ( $175,65(3)^\circ$ ) із практично однаковими відстанями Cu–Cl (рис. 9 (b)). В цей же час, атом Cl2 фрагменту Cl1–Cu2–Cl2 віддалений від сусіднього  $\pi$ -координованого атома Cu1<sup>i</sup> (код симетрії (i) 1–x, 2–y, 1–z) на відстані 3,748(1) Å, що вказує на відсутність безпосереднього впливу цих атомів один на одного. В **31** купрум(I)-галогенідна субодиниця організована у центросиметричні кластери {Cu<sub>2</sub>( $\mu_2$ -Br)<sub>4</sub>} із відстанню Cu–Cu 2,851(2) Å. Неорганічний фрагмент служить лінкером, який сполучає органометалічні ядра в 1D-полімер.

В структурі гетерометального Cu(I)/Ag(I) комплексу **33** неорганічна частина представлена практично пласкою і центросиметричною субодиницею {Ag<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>}<sup>2-</sup> (рис. 10), яка апікально зв'язана із двома іонами Cu(I) через місткові атоми Cl1. Таким чином, димери {Cu<sub>2</sub>(Triaz8)<sub>2</sub>} зшиті через містки {Ag<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>} в нескінченний драбиноподібний ланцюг, що простягається вздовж кристалографічного напрямку [100].

Гетерометальний комплекс **33** є ізоструктурним до купробромідного  $\pi$ -комплексу **31**, таким чином, виявляючи кристалохімічну взаємопов'язаність аніонних неорганічних фрагментів (аргентум(I) хлоридного та купрум(I) бромідного). Відстань між сходинками драбиноподібного ланцюга в напрямку [100] структури **33** складає 6,261 Å, що є значно менше за аналогічну висоту сходинки (6,616(1) Å) в купробромідній сполуці **31**.

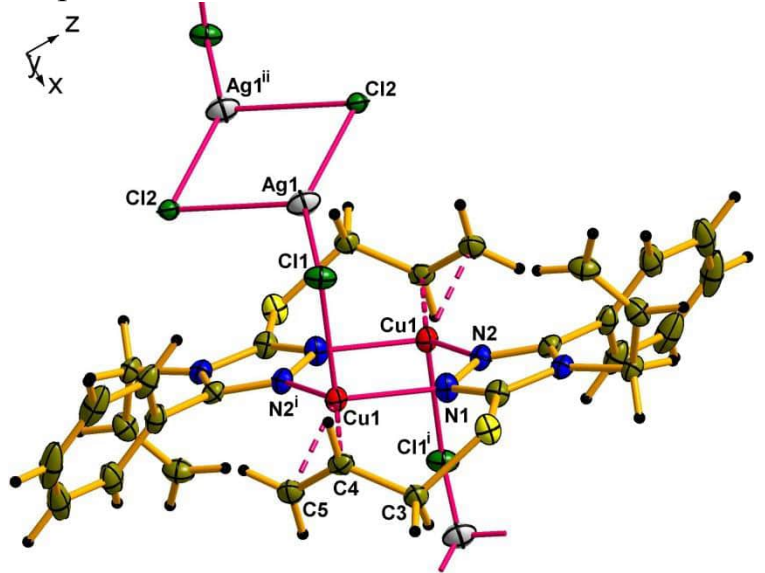


Рис. 10. Фрагмент структури  $\pi$ -комплексу [Cu<sub>2</sub>(Triaz8)<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] (**33**).

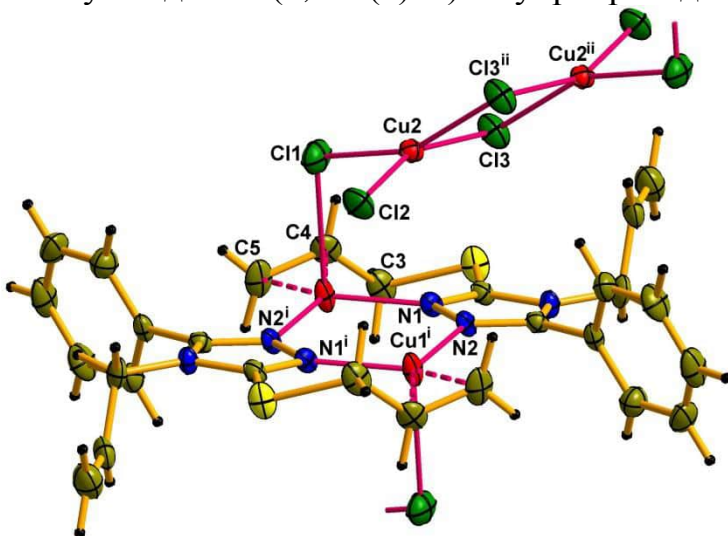


Рис. 11. Побудова гетеровалентного  $\pi$ -комплексу [Cu<sub>2</sub>(Triaz8)<sub>2</sub>Cu<sup>II</sup>Cl<sub>4</sub>] (**34**)

Cl2 віддалений від найближчого металічного центру Cu1 на відстані 3,488(1) Å, яка є надто великою для взаємодії Cu–Cl.

Заміна одновалентного іона металу в аніонному фрагменті {Me<sup>I</sup><sub>2</sub>Hal<sub>4</sub>}<sup>2-</sup> (Me<sup>I</sup> = Ag(I) чи Cu(I)) на іон купруму(II) веде до модифікації неорганічної субодиниці через появу в **34** деформованого квадратного оточення іона Cu(II) ( $\tau_4 = 0,31$ ) шляхом включення ще одного хлорид-іона у координаційне оточення ц.а. (рис. 11). Незважаючи на модифікацію неорганічної частини, центросиметричний аніон {Cu<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>}<sup>2-</sup> в **34** є апікально-зв'язаний із Cu(I) димеру {Cu<sub>2</sub>(Triaz8)<sub>2</sub>}<sup>2+</sup> через атом  $\mu_2$ -Cl. Термінальний атом галогену

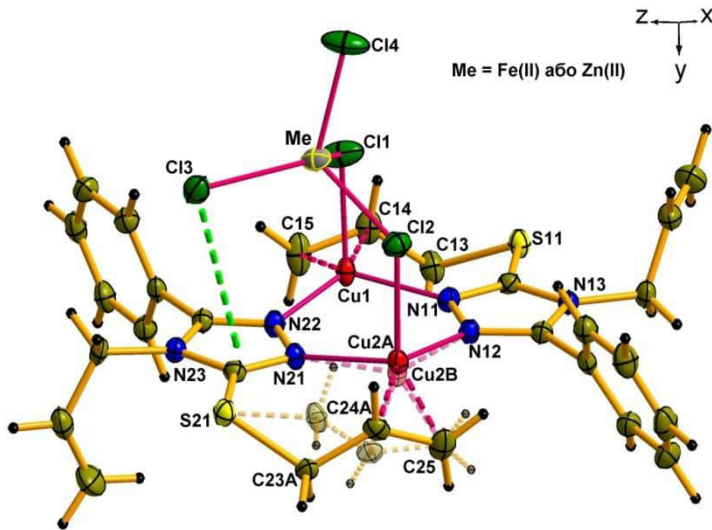


Рис. 12. Побудова гетерометалічних  $\pi$ -комплексів **35** та **36**.

є частиною аніонного неорганічного фрагменту. Один із атомів хлору фрагменту  $\{MeCl_4\}^{2-}$ , в певній мірі, взаємодіє із електроно-дефіцитною ароматичною системою 1,2,4-триазольного кільця через аніон- $\pi$ -взаємодію на відстані 3,514(2) Å в **35** і **36**.

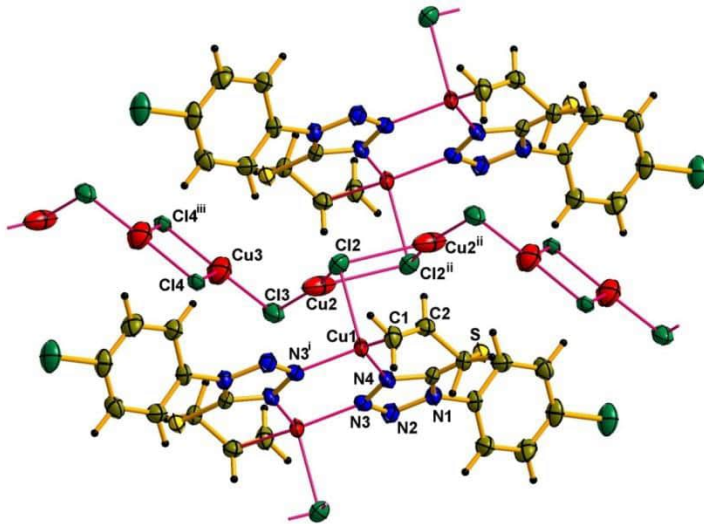


Рис. 13. Фрагмент структури  $[Cu_3(Tetraz5)_2Cl_3]$  (**43**)

В структурі **78** молекула 1,3,4-тіадіазолу Thiaz4 реалізує всі свої координаційні можливості, зв'язуючись із ц.а.  $\eta^2$ -алільною групою і двома гетероатомами N тіадіазольного ядра та зумовлює зовсім інший тип організації комплексу.  $\pi$ -Координовані атоми Cu1 та Cu3 мають виключно тригональне оточення, а  $\sigma$ -зв'язаний атом Cu2 об'єднує дві субодиноці

Неорганічна частина в структурах **35** та **36** представлена тетраедричним аніоном  $\{MeCl_4\}^{2-}$  ( $Me = Zn(II)$  або  $Fe(II)$ ) (рис. 12), який зв'язаний із двома іонами купруму(I) димеру  $\{Cu_2(Triaz8)_2\}^{2+}$  містковим способом. Іон Cu(I) має близьке до тригонально-пірамідального координаційне оточення (2N, (C=C) + Cl) ( $\tau_4$  становить 0,83/0,83 (**35**), 0,84/0,83 (**36**)). Основу координаційного поліедра купруму посідають два атоми N1 і N2 триазолу та  $\eta^2$ -алільна група. Апікальну позицію тригональної піраміди Cu(I) займає атом Cl, що

Тетразольний ліганд Tetraz5 з CuCl самоорганізовані в структуру **43**, яка побудована на основі споріднених до Triaz8 катіонних органометалічних ядер  $\{Cu_2(Tetraz5)_2\}^{2+}$ , в яких органічна молекула, незважаючи на наявність в її ядрі трьох доступних гетероатомів, координована до ц.а. лише парою [-N-N-] та тіоалільною групою (рис. 13). Атом  $\mu_3$ -Cl2 зв'язує сусідні катіони одиниці  $\{Cu_2(Tetraz5)_2\}^{2+}$  та нескінченні аніонні ланцюги  $\{Cu_2Cl_3\}^-_n$  у координаційний 2D-полімер.

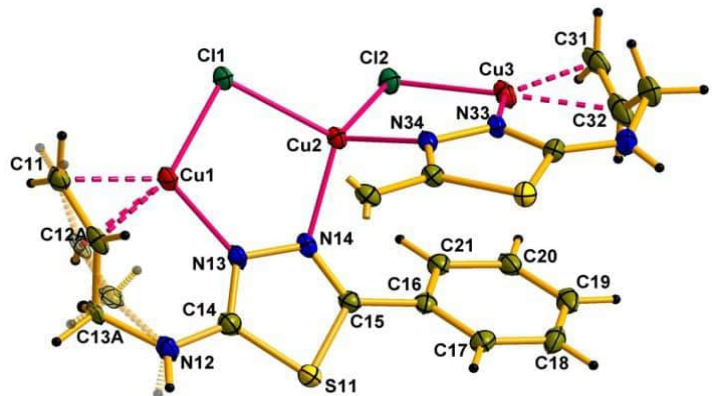


Рис. 14. Катіонний фрагмент у **78**.

$\{\text{Cu}(\text{Thiaz4})\text{Cl}\}$  у катіонний фрагмент  $\{\text{Cu}(\text{Thiaz4})\text{Cl}\}\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{Thiaz4})\text{Cl}\}^+$ . Зовнішньосферний аніон  $\text{NO}_3^-$ , натомість, формує водневі зв'язки  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$  із атомом гідрогену аміногрупи Thiaz4 (рис. 14).

У *п'ятому розділі* проаналізовано особливості кристалохімії координаційних сполук аргентуму(I) з алільними похідними триазолу, тетразолу, окса- та тіадіазолу.

$\pi$ -Комплекс **85** кристалізується в моноклінній сингонії із однією одиницею  $\text{CuNO}_3$  та однією молекулою Triaz3 в асиметричній частині елементарної комірки. Іон  $\text{Ag}(\text{I})$  має тригонально-пірамідальне координаційне оточення ( $\tau_4 = 0,73$ ), в основу піраміди якого входять алільний зв'язок  $\text{C}=\text{C}$  однієї органічної молекули, найбільш нуклеофільний атом  $\text{N3}$  триазольного ядра сусіднього ліганду Triaz3 та атом  $\mu_2\text{-O1}$  нітрат-аніону (рис. 15). Апікальну вершину поліедра посідає атом  $\text{O1}^{ii}$  сусіднього аніону  $\text{NO}_3^-$  на відстані  $2,575(3)$  Å. Таким чином, молекула 1-алілоксибензотриазолу виконує місткову функцію, поєднуючи іони  $\text{Ag}^+$  в чотирнадцятичленні органометалічні цикли  $\{\text{Ag}_2\text{C}_4\text{N}_6\text{O}_2\}$ . Останні зшиваються містковими аніонами  $\text{NO}_3^-$  у гофровані шари  $[\text{Ag}(\text{Triaz3})\text{NO}_3]_n$ , які перпендикулярні кристалографічній осі  $x$ .

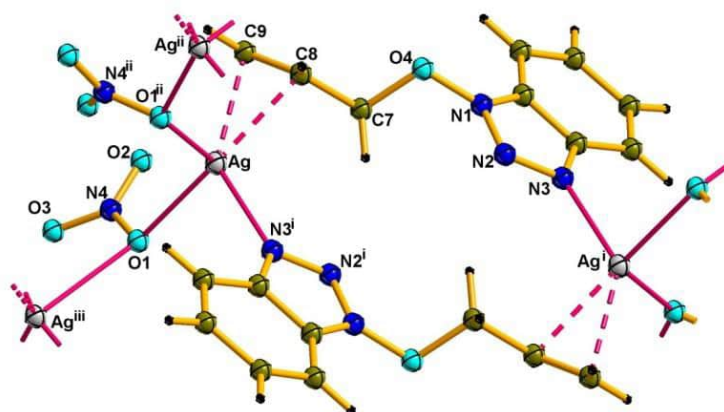


Рис. 15. Фрагмент структури  $\pi$ -комплексу  $[\text{Ag}_2(\text{Triaz3})\text{NO}_3]$  (**85**).

Сполука **87** є першим представником олефінових  $\pi$ -комплексів  $\text{AgSiF}_5$ . Катіонна органометалічна частина структури представлена фрагментом  $\{\text{Ag}_2(\text{Triaz8})_3\}^{2+}$  із двома незалежними іонами  $\text{Ag}(\text{I})$  та трьома молекулами Triaz8. Дві органічні молекули хелатно-містково  $\pi, \sigma$ -координовані до аргентуму(I) за участю  $\eta^2$ -алільних груп та гетероатомів 1,2,4-триазольних ядер, утворюючи сильно деформований шестичленний цикл  $\{\text{Ag}_2\text{N}_4\}$ , кут злому якого по осі  $\text{Ag1}-\text{Ag2}$

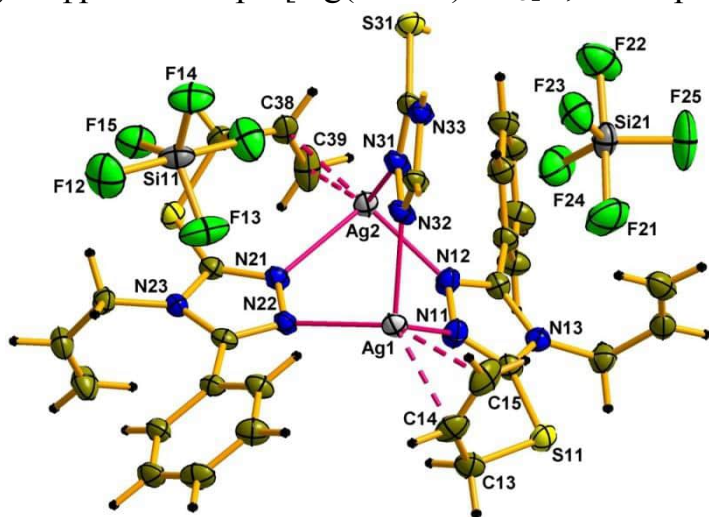


Рис. 16. Комплексний катіон в структурі **87**.

становить приблизно  $58^\circ$ . Катіони  $\text{Ag}(\text{I})$ , окрім згаданих донорних центрів, доповнюють своє координаційне оточення до чотирьох атомом  $\text{N}$  третьої молекули Triaz8. Остання лише парою  $[-\text{N}-\text{N}-]$  містково поєднує два ц.а. Праворуч та ліворуч від триазольного циклу третього не  $\pi$ -координованого ліганду, Triaz8 локалізуються два кристалографічно різні аніони  $\text{SiF}_5^-$ , в такий спосіб, що між атомом флюору останніх та триазольним циклом реалізується аніон- $\pi$ -взаємодія на відстані  $3,22$  Å (для F11) та  $3,28$  Å (для F24) (рис. 16).

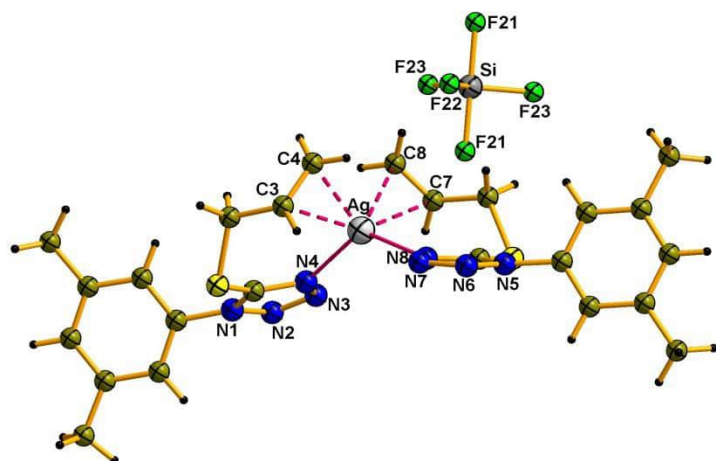


Рис. 17. Незалежна частина  $\pi$ -комплексу  $[\text{Ag}(\text{Tetraz7})_2]\text{SiF}_5$  (**95**).

Схожі за побудовою  $\pi$ -комплекс  $[\text{Ag}(\text{Tetraz7})_2]\text{SiF}_5$  (**95**) та  $[\text{Ag}(\text{Tetraz10})_2](\text{BF}_4)$  (**96**) кристалізуються в моноклінній сингонії із одним іоном металу та двома тетразолними молекулами в незалежній частині елементарної комірки. Іон  $\text{Ag}^+$  має деформовано-тетраедричне координаційне оточення, у яке входять два зв'язки  $\text{C}=\text{C}$  двох алільних груп та два тетразолні атоми  $\text{N4}$  хелатно-бідентатних молекул Tetraz (рис. 17).

Геометричні характеристики координаційного вузла в обох структурах відрізняються, зокрема кут  $\text{N4}-\text{Ag}-\text{N8}$  в комплексі **95** на  $28,5^\circ$  більший, ніж в **96**.

В структурах ізотипних  $\pi$ -комплексів **88** та **89** 2-Tetraz1 іон  $\text{Ag}^+$  має тригонально-пірамідальне координаційне оточення (**88**:  $\tau_4 = 0,63$ ,  $\Delta = 0,05 \text{ \AA}$ ; **89**:  $\tau_4 = 0,63$ ,  $\Delta = 0,02 \text{ \AA}$ ), в основі піраміди якого знаходяться тетразолний атом  $\text{N1}$  та  $\eta^2$ -алільний зв'язок однієї молекули 2-Tetraz1 і атом  $\text{N3}$  сусідньої молекули тетразолу. Апікальну вершину поліедра займає атом  $\text{O}$  або атом  $\text{F}$  відповідного аніону (рис. 18). Атом  $\text{O1}$  у **88** та атом  $\text{F1}$  у **89** можуть також бути включені як слабо-координовані центри до оточення аргентуму(I), оскільки віддалені від ц.а. на відстані  $3,02(4) \text{ \AA}$  та  $3,045(6) \text{ \AA}$ , відповідно. Таким чином, аніони у цих структурах виконують і місткову функцію, об'єднуючи ланцюги  $\{\text{Ag}(2\text{-Tetraz1})(\text{An})\}_n$  у складніший координаційний полімер.

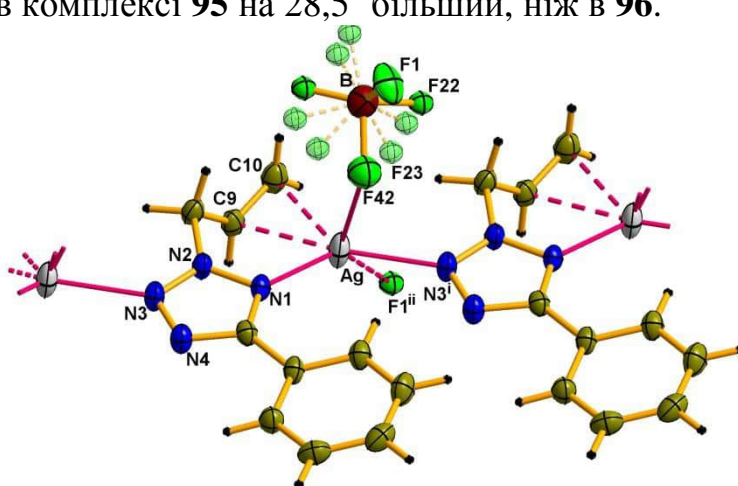


Рис. 18. Фрагмент координаційного ланцюга в структурі **89**.

На відміну від **88** та **89** в структурах ізотипних  $\pi$ -комплексів **90** та **91** молекула 1-Tetraz2 реалізується як  $\pi, \sigma$ -хелатний ліганд, координуючись до центральних іонів як всіма тетразолними гетероатомами, так і атомом  $\text{N}$  піридилного замісника. У деформовано-тетраедричне координаційне оточення катіона  $\text{Ag}_2$  входять по парі алільних зв'язків  $\text{C}=\text{C}$  та піридилних атомів  $\text{N}$  ( $\text{N15}$  і  $\text{N25}$ ) від двох молекул 1-Tetraz2 (рис. 19 (a)). Таким чином, дві молекули 1-Tetraz2 з іоном  $\text{Ag}_2$  формують органометалічний фрагмент  $\{\text{Ag}(1\text{-Tetraz2})_2\}$  глобулярної форми. Координаційне оточення іона  $\text{Ag}_1$  є також деформовано-тетраедричне і включає чотири атоми нітрогену:  $\text{N14}$  та  $\text{N24}$  від одного фрагменту, а  $\text{N13}^i$  та  $\text{N23}^i$  від двох інших сусідніх глобул. При цьому до іонів аргентуму(I) координуються лише два найбільш нуклеофільні гетероатоми тетразолного ядра. Як результат, катіони  $\text{Ag}_1$  зв'язують глобулярні фрагменти у масивний катіонний ланцюг  $\{\text{Ag}_2(1\text{-Tetraz2})_2\}_n^{n+}$  (рис. 19 (b)).

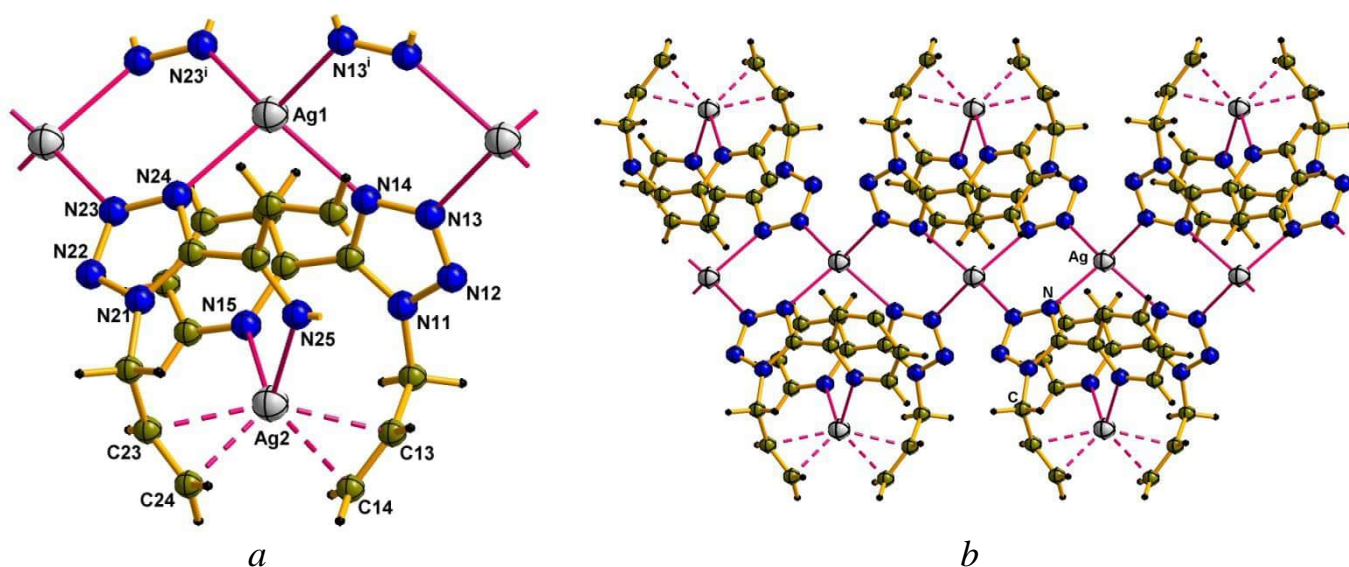


Рис. 19. Координаційні оточення Ag1 та Ag2 в структурах  $\pi$ -комплексів **90** та **91** (a) та фрагмент катіонного органометалічного ланцюга (b).

Для структур  $\pi$ -комплексів аргентуму(I) із алільними похідними азолів, можна виокремити 10 типів (AT1- AT10) організації координаційних вузлів (рис. 20).

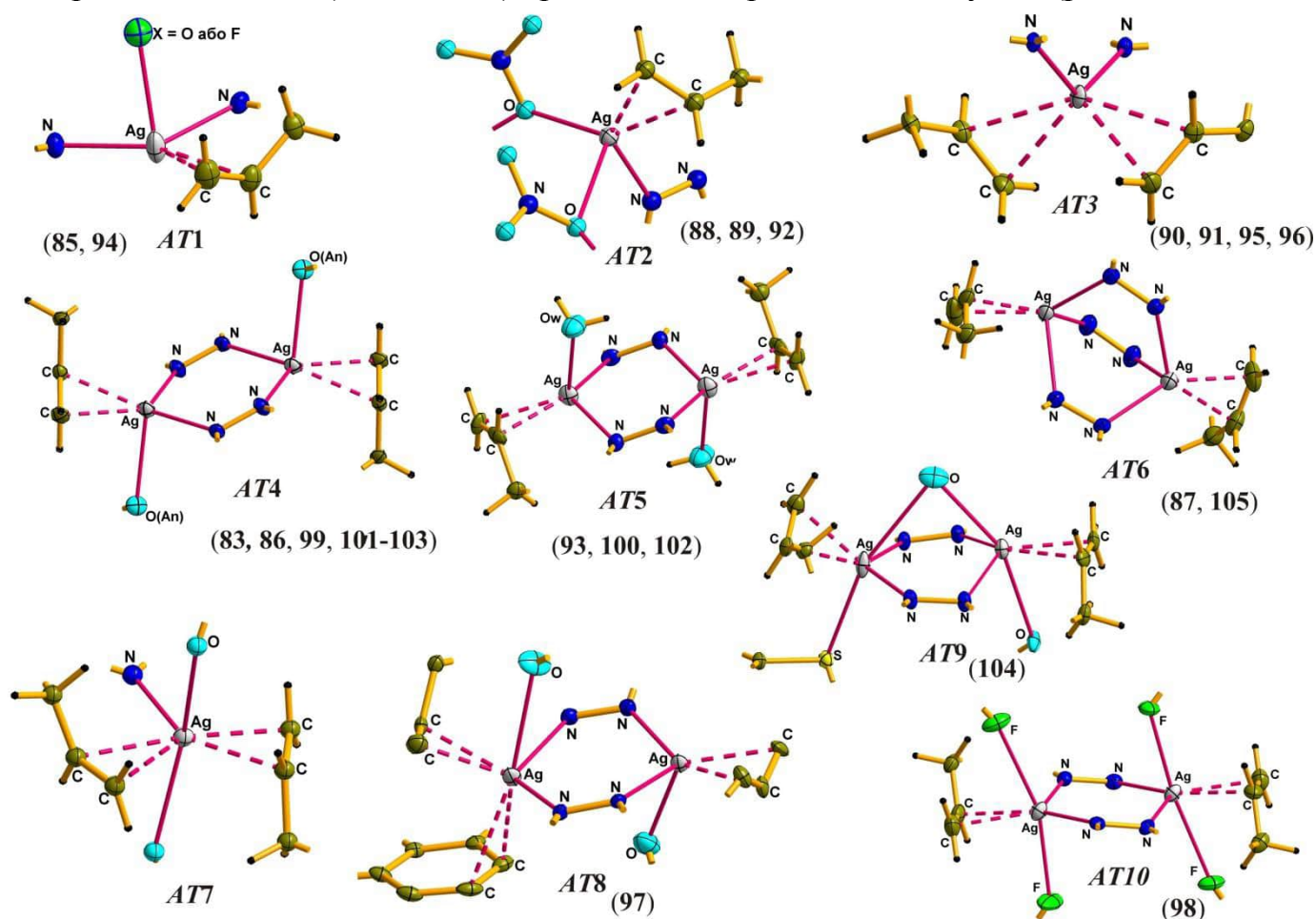


Рис. 20. Типи координаційних вузлів у  $\pi$ -комплексах аргентуму(I) із алільними похідними азолів.

У шостому розділі проведено аналіз кристалічної інженерії  $\pi$ -комплексів купруму(I) з алільними похідними азолів, а також проаналізовано аспекти взаємодії  $\text{Cu}-(\text{C}=\text{C})$  у цих координаційних сполук.

Аналіз геометрії координаційних вузлів у структурах  $\pi$ -комплексів купруму(I) з алілазолами дозволив виявити аспекти взаємодії  $\text{Cu}-(\text{C}=\text{C})$ , зокрема скорочення відстані  $\text{Cu}-t$  (де  $t$  – середина зв'язку  $\text{C}=\text{C}$ ), видовження  $\pi$ -координовано олефінового зв'язку в залежності від типу як органічного, так і неорганічного лігандів. Значна деформація тетраедричного оточення купруму(I) в сторону тригональної піраміди, яка спричинена внеском  $\pi$ -дативної складової  $(\text{Cu} \rightarrow (\text{C}=\text{C}))_{\pi}$ , супроводжується видовженням зв'язку  $\text{Cu}-L_{ap}$  з апікальним лігандом у порівнянні із відстанями  $\text{Cu}-L_{bs}$  та  $\text{Cu}-(\text{C}=\text{C})$  від ц.а. до донорних центрів, розташованих в основі піраміди. Для  $\pi$ -координованого вузла купруму(I) спостерігається кореляція між ступенем деформації тетраедричного оточення в бік тригональної піраміди (що визначається величиною виходу ( $\Delta$ ) атома  $\text{Cu}$ (I) із основи піраміди) та відстанню  $d(\text{Cu}-L_{ap})$ . Із залежностей, представлених на рисунку 21 для  $\pi$ -комплексів  $\text{Cu}$ (I) з алільними похідними азолів, можна знайти формально граничне значення відстані  $\text{Cu}-L_{ap}$ , яке відповідає гіпотетичному розташуванню купруму(I) в основі піраміди ( $\Delta = 0$ ). Знайдені граничні значення довжини зв'язків  $\text{Cu}-\text{Cl}_{ap}$  (3,03 Å),  $\text{Cu}-\text{Br}_{ap}$  (3,27 Å),  $\text{Cu}-\text{O}_{ap}(\text{NO}_3^-)$  (2,60 Å),  $\text{Cu}-\text{O}_{ap}(\text{An})$  (2,53 Å) та  $\text{Cu}-\text{F}_{ap}$  (2,79 Å) або менші, або межують із сумою відповідних вадерваальсових радіусів купруму та хлору (3,15 Å), купруму та бромю (3,23 Å), купруму та кисню (2,92 Å).

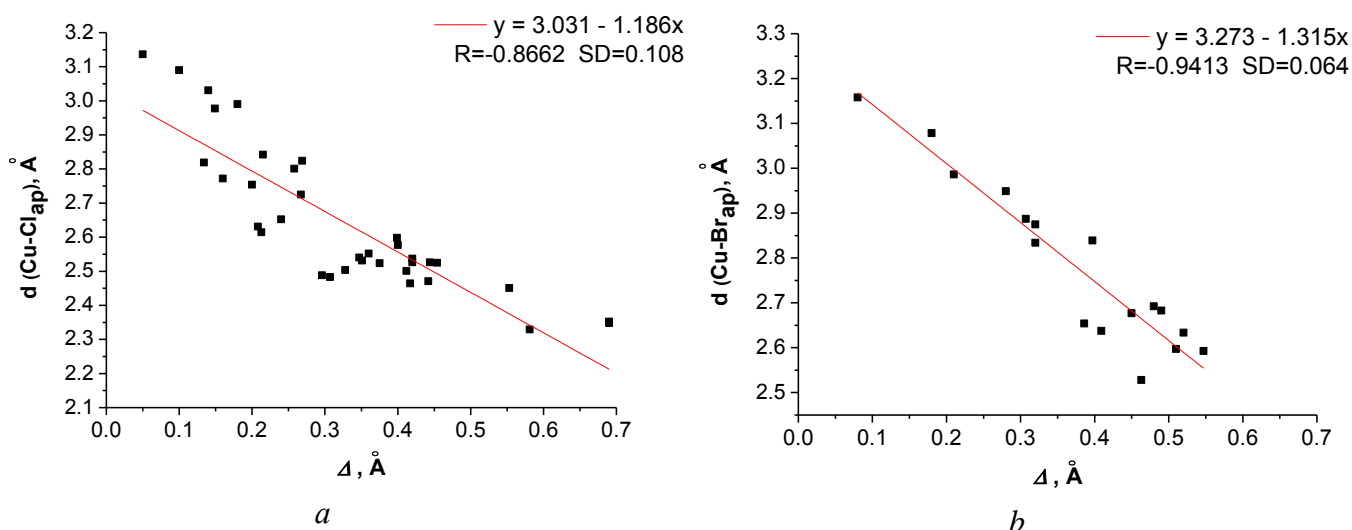


Рис. 21. Залежність  $d(\text{Cu}-L_{ap})$  від  $\Delta$  для  $\pi$ -комплексів  $\text{CuCl}$  (a) та  $\text{CuBr}$  (b) з алільними похідними азолів.

Ефективність зв'язування  $\text{Cu}-(\text{C}=\text{C})$  для низки  $\pi$ -комплексів купруму(I) в розчинах була проаналізована за допомогою спектроскопії  $^1\text{H}$  ЯМР шляхом аналізу різниці у зсувах сигналів протона координованої та некоординованої алільних груп. На рисунку 22 представлені спектри  $^1\text{H}$  ЯМР ліганду Triaz8 та  $\pi$ -комплексів  $[\text{Cu}_2(\text{Triaz8})_2\text{Cl}_2]$  (26),  $[\text{Cu}_2(\text{Triaz8})_2\text{Br}_2]$  (27) і  $[\text{Cu}_4(\text{Triaz8})_2\text{Cl}_4]$  (30) в дейтерованому ацетонітрилі. Перекривання двох сигналів від атомів гідрогену  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$  двох

алільних груп в спектрі самого ліганду зумовлює появу мультиплету при 6,05 – 5,86 м.ч. із відносною інтенсивністю 2. Ці сигнали є пріоритетними, оскільки вони значно змінюються у разі  $\pi$ -координації. Спектри  $^1\text{H}$  ЯМР комплексів сильно відрізняються зміною сигналів 3-тіоалільної групи, що спричинено  $\eta^2$ -координацією цієї групи до атома купруму(I). У випадку ліганду Triaz8 сигнали атомів гідрогену –  $\text{CH}_2\text{--CH=CH}_2$  перекриваються. Однак в комплексах **26**, **27** і **30** лише одна алільна група (3-тіоалільна) є координованою, тоді як інша (4-алільна) характеризується практично такими ж зсувами сигналів, як у власному спектрі Triaz8.

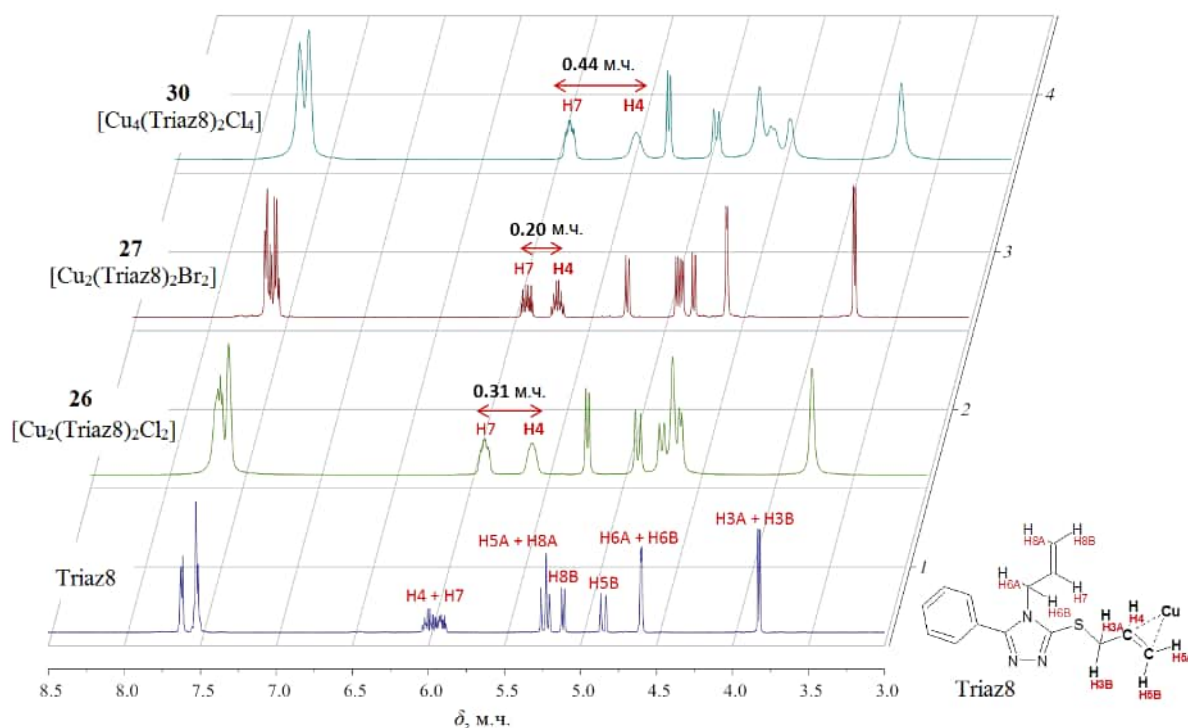


Рис. 22. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР комплексів **26**, **27** та **30** у порівнянні із спектром самого ліганду Triaz8 показує зміщення відповідного сигналу координованої алільної групи в область сильного поля.

У спектрі сполуки **26** сигнал при 6,04 – 5,74 м.ч. відповідає 4-алільній групі, а 3-тіоалільна група дає мультиплет при 5,69 – 5,45 м.ч. Різниця зсувів цих сигналів складає 0,31 м.ч. У випадку комплексу **27** аналогічна різниця становить 0,20 м.ч., що вказує на менш ефективну координацію у порівнянні із **26**. Найсильніша взаємодія  $\text{Cu--(C=C)}$  реалізується в **30**, де різниця становить аж 0,44 м.ч.. Результати, одержані шляхом аналізу спектрів  $^1\text{H}$  ЯМР  $\pi$ -комплексів у розчині, корелюють із даними рентгеноструктурного аналізу монокристалів цих сполук. Так, із зростанням у спектрі різниці зсувів сигналів  $\text{--CH}_2\text{--CH=CH}_2$  в ряді 0,20 м.ч. (**27**) - 0,31 м.ч. (**26**) - 0,44 м.ч. (**30**) у структурах відповідних сполук спостерігається скорочення відстані  $\text{Cu--}m$  ( $m$  – середина зв'язку  $\text{C=C}$ ): 1,982(1) Å (**27**) - 1,973(1) Å (**26**) - 1,945(2) Å (**30**).

Кристалохімічний аналіз структур  $\pi$ -комплексів купруму(I) на основі алільних похідних азолів дозволив виокремити 55 способів організації координаційних фрагментів (та вузлів). Так, для першого типу  $\text{CT1}$  характерною є реалізація виключно тригонального оточення  $\text{Cu(I)}$ , з хелатною ( $\text{CT1a}^{0D}$ ) чи містковою ( $\text{CT1b}^{1D}$ ) координацією органічного ліганду до одиниці  $\text{CuCl}$  із термінальним атомом галогену.

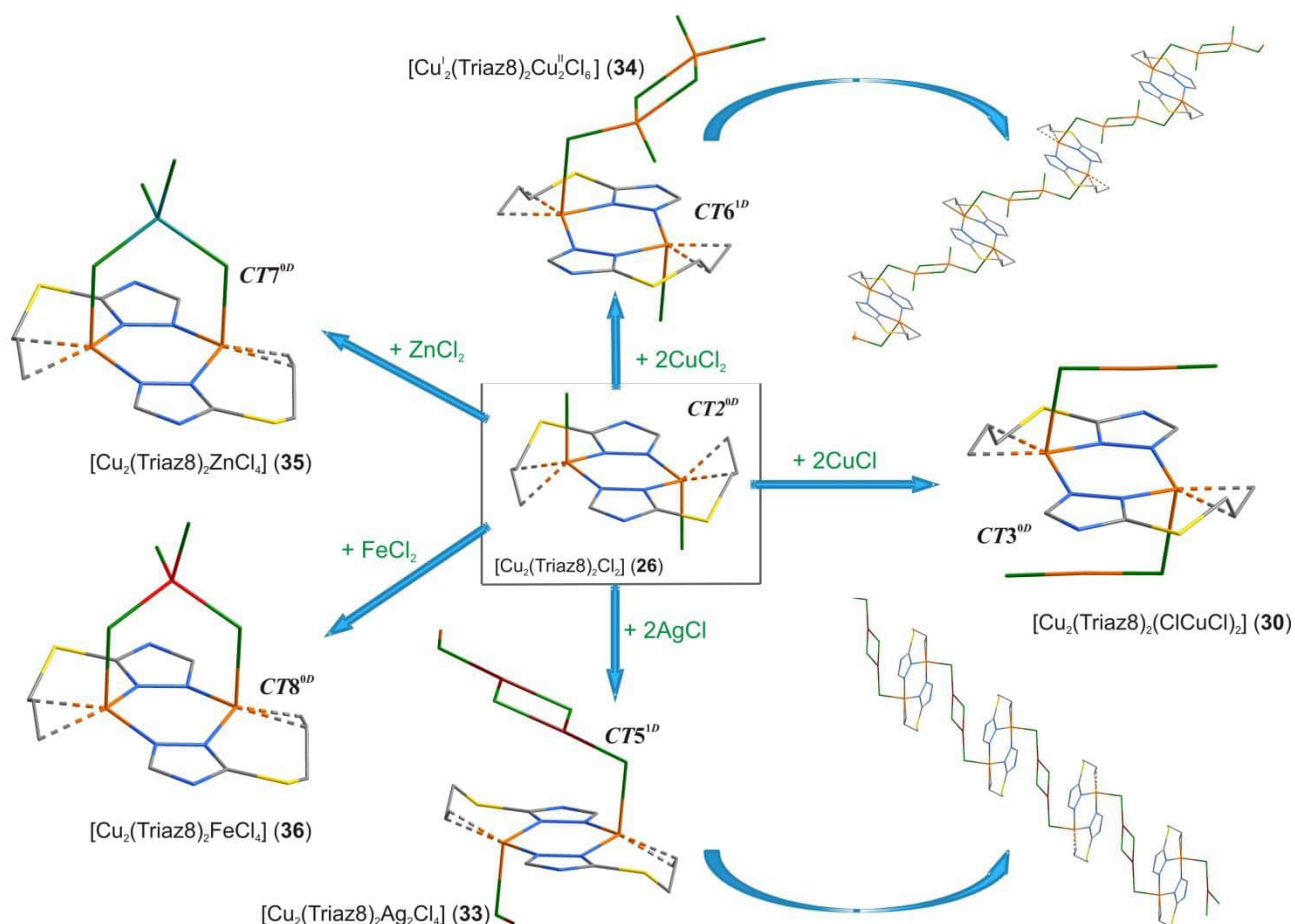


Рис. 23. Схема конструкції купрогалогенідних  $\pi$ -комплексів із Triaz8.

Дизайн купрум(I) галогенідних комплексів із Triaz8 на основі вихідного способу  $CT2^{0D}$  (оскільки комплекс  $[Cu_2(Triaz8)_2Cl_2]$  із двома термінальними іонами хлору можна вважати основним будівельним блоком (ОБ)), представлено на рисунку 23. Додавання двох одиниць  $CuCl$  до такого блоку веде до формування  $0D$  комплексу  $[Cu_2(Triaz8)_2(ClCuCl)_2]$  ( $CT3^{0D}$ , **30**) із двома лінійними субодиницями  $ClCuCl$  (рис. 23). У випадку інкорпорації двох одиниць  $Cu^{II}Cl_2$  до ОБ, останні сполучаються купрум(II) хлоридними лінкерами у  $1D$ -дабину. Додавання двох одиниць  $AgCl$  до ОБ має подібний ефект (реалізується  $CT5^{1D}$ , **33**).  $\pi$ -Комплекс  $[Cu_4(Triaz8)_2Br_4]$  (**31**) є ізоструктурним до **33**. Включення одиниць  $ZnCl_2$  чи  $FeCl_2$  до ОБ веде до втрати центросиметричності будівельною одиницею  $[Cu_2(Triaz8)_2Cl_2]$  і тетраедричні аніони  $\{MeCl_4\}^{2-}$  починають виконувати місткову функцію між центрами  $Cu(I)$  блоку ОБ.

На відміну від Triaz8, у випадку топологічно-схожого тіадіазольного ліганду Thiaz3 у присутності  $Fe(II)$  та  $Cu(I)$  реалізується  $CT13^{0D}$ , який можна представити як результат експансії ОБ через включення в його середину фрагменту  $\{Fe(Thiaz3)_2\}$ .

Незважаючи на відмінність у гетероциклічному ядрі лігандів із тіоалільною групою – Tetraz10 та лігандів Thiaz2 та Thiaz3, всі три хелатно-місткові молекули у купрум(I) хлоридних  $\pi$ -комплексах об'єднують одиниці  $CuCl$  у центросиметричний острівний димер  $[Cu_4(L)_2Cl_4]$  із тетрамерним неорганічним ядром  $Cu_4Cl_4$  типу "сходінкового кубану" ( $CT16^{0D}$ ) (рис. 24). Для порівняння, у структурі  $[Cu(Etathiaz)Cl]$  (**106**) із неалільованим лігандом, а саме, 2-аміно-5-етил-1,3,4-

тіадіазолом, місткові пари атомів галогену об'єднують димери  $\{\text{Cu}(\text{Etathiaz})\}_2$  в нескінченні стрічки. У випадку діалілоестерного тіадіазольного ліганду Thiaz7 також реалізується неорганічний фрагмент  $\text{Cu}_4\text{Hal}_4$  типу “сходинкового кубану” ( $\text{CT16}^{1D}$ ), однак через значну віддаленість олефінового зв'язку  $\text{C}=\text{C}$  від пари  $[-\text{N}-\text{N}-]$  гетероциклу неорганічні фрагменти об'єднані містковими органічними лігандами у нескінченні стрічки.

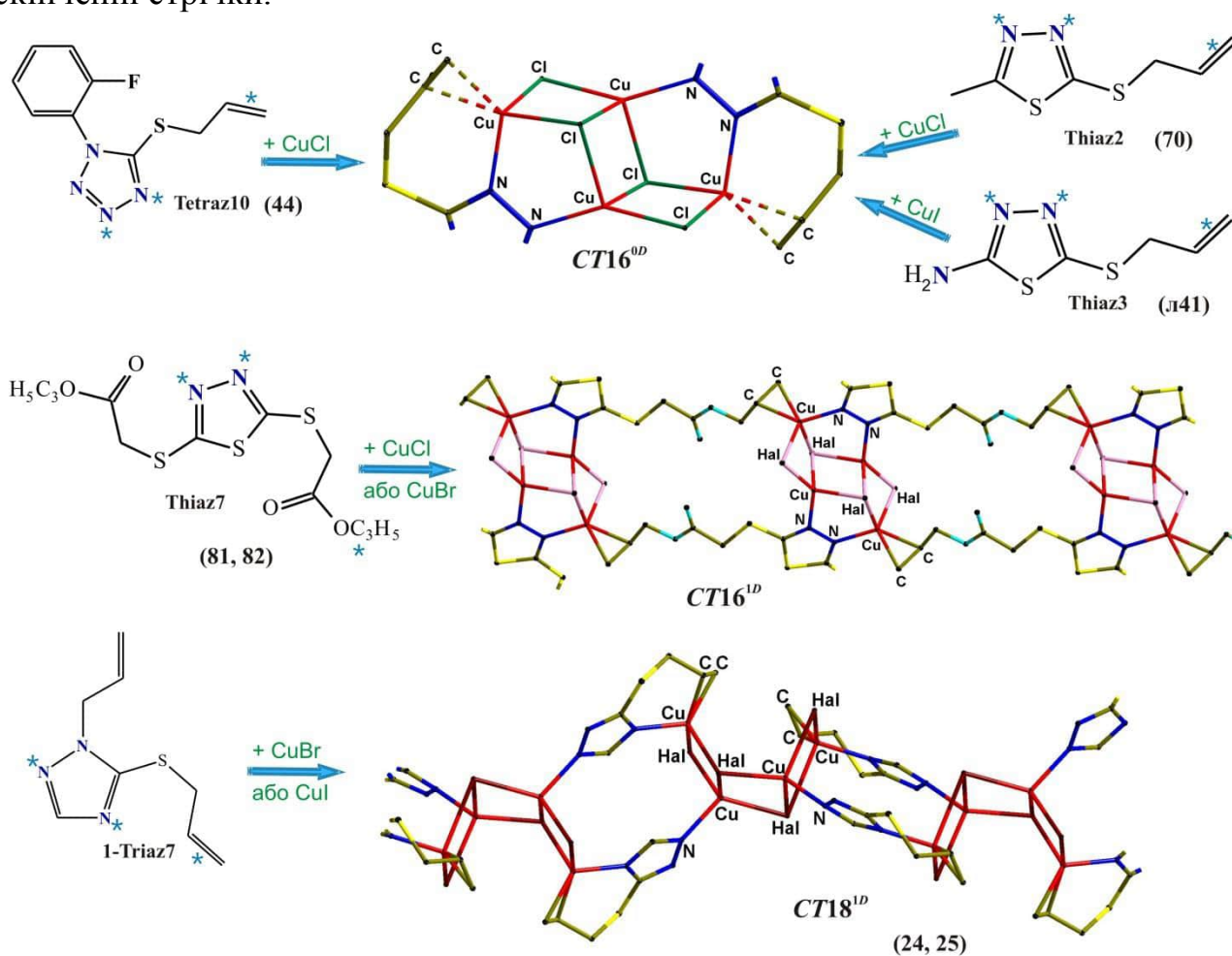


Рис. 24. Структурний генезис фрагментів  $\text{CT16}$  -  $\text{CT18}$ .

Аналогічний до  $\text{CT16}^{0D}$  фрагмент реалізується у структурі змішаноаніонного комплексу  $[\text{Cu}_4(\text{Triaz8})_2\text{I}_{3,75}(\text{NCS})_{0,25}]$  (**32**), де атоми  $\mu_2$ -I статистично заміщуються на атом сульфуру роданід-аніону. Варто також зазначити, що  $\pi$ -координація  $\text{CuSCN}$  з олефіновим зв'язком спостерігається вперше. Утворення “сходинкового кубану”  $\text{CT16}$  обумовлене формуванням гетероциклічною парою  $[-\text{N}-\text{N}-]$  п'ятичленних циклів  $\{\text{Cu}_2\text{HalN}_2\}$ . Такі цикли не можуть утворитись у присутності іншого триазольного ліганду 1-Triaz7, в якому N-алільна група займає перше положення гетероциклу. Хелатно-місткова-функція 1-Triaz7 організовує неорганічні одиниці  $\text{CuHal}$  у фрагмент  $\text{Cu}_4\text{Hal}_4$  типу “відкритого кубану” ( $\text{CT18}^{1D}$ ), які зв'язані органічними лінкерами у нескінченні стрічки (рис. 24).

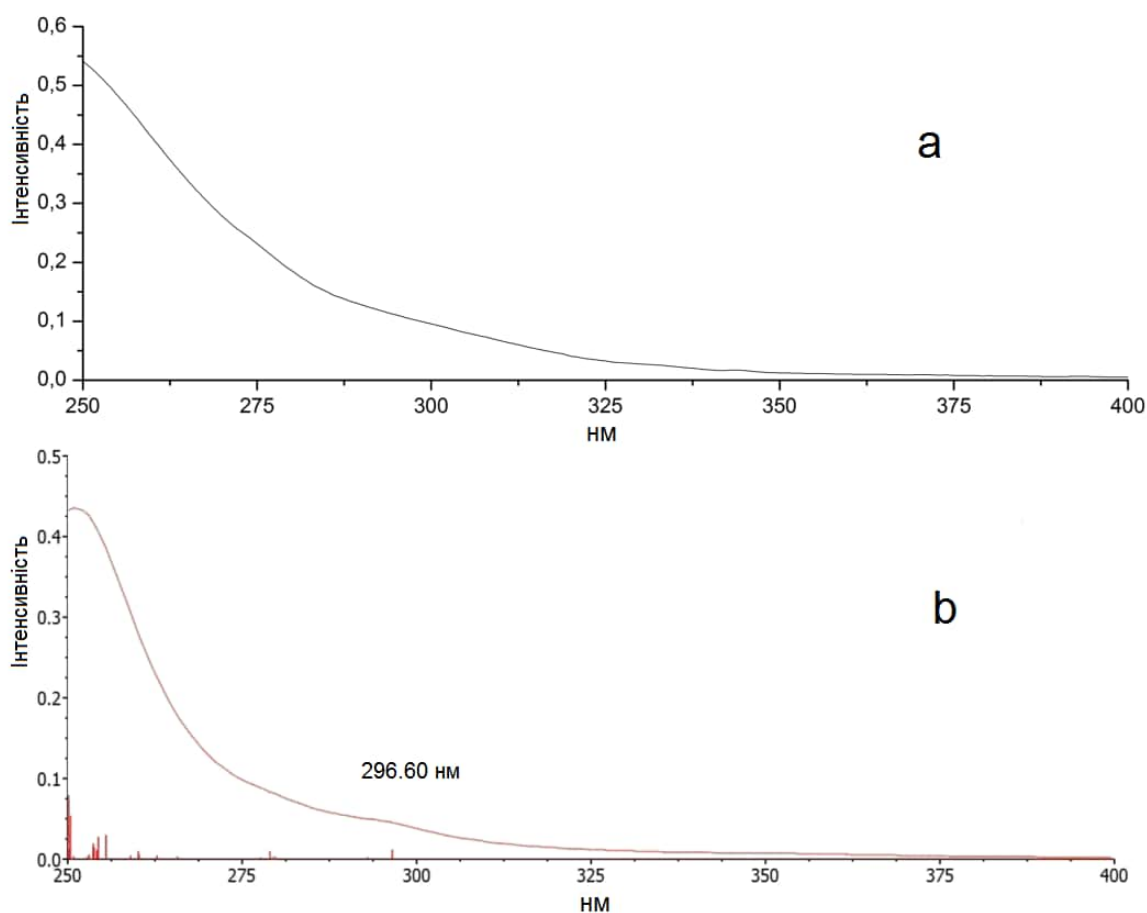
У випадку іонних солей купруму(I) способи координації аніону до органометалічної частини мають свої особливості. Ліганд Thiaz9 у присутності аніону  $\text{NH}_2\text{SO}_3^-$ , в метанольному розчині, та ліганд Thiaz4 у присутності аніону

$\text{SiF}_6^{2-}$ , у водно-ацетонітрильному середовищі, зв'язуються із іоном  $\text{Cu(I)}$  виключно хелатно-бідентатно, формуючи острівні фрагменти  $\text{CT41}^{0D}$ . В координаційне оточення купруму(I), окрім донорних центрів органічної молекули входить, в першому випадку молекула розчинника та  $\text{NH}_2\text{SO}_3^-$  аніон, який координується групою  $-\text{NH}_2$ , а в другому – ацетонітрил та вода. Тетразольні ліганди Tetraz9 і Tetraz10 із електроноакцепторними замісниками ( $\text{CF}_3$ - і F-) в орто-положенні фенільного ядра з  $\text{CuBF}_4$  формують катіонний фрагмент  $[\text{Cu}(\text{Tetraz})_2]^+$  ( $\text{CT42a}^{0D}$ ), характерною рисою якого є одночасна координація до  $\text{Cu(I)}$  двох алільних зв'язків  $\text{C}=\text{C}$  та двох гетероатомів N цих органічних лігандів. Подібно самоорганізуються  $\text{Cu(I)}$  та Tetraz12 (**62**), незважаючи навіть на протонування однієї із молекул органічного ліганду. Така поведінка з боку зазначених тетразольних лігандів, в значній мірі, є також результатом відторгнення іоном  $\text{Cu(I)}$  достатньо “жорстких” аніонів  $\text{BF}_4^-$ .

У *сьомому розділі* представлені результати квантово-хімічних обчислень та результати дослідження нелінійно-оптичних і магнітних властивостей  $\pi$ -комплексів. Для інтерпретації експериментально одержаних спектрів комбінаційного розсіювання низки сполук (а саме: **48**, **50**, **58**, **60** та **63-66**) в роботі були проведені необхідні квантово-хімічні розрахунки DFT на рівні DFT/B3LYP/cc-PVDZ. Так, для прикладу, у випадку комплексу **64** розрахунки були здійснені для аніону  $\{\text{Cu}(\text{Oxaz1})(\text{NO}_3)_2\}^-$  із двома групами  $\text{NO}_3^-$  для збереження координаційного оточення купруму(I). Як і передбачалось, при оптимізації геометрії **64** відбувається незначне зміщення позиції аніонів  $\text{NO}_3^-$  через відсутність впливу кристалічної ґратки: атом O3 віддаляється, а  $\text{Cu(I)}$  має в своєму координаційному оточенні лише два оксигени. Така зміна відображається на відстанях  $\text{Cu}-\text{O}$  і довжина зв'язку  $\text{Cu}-\text{O}_3^i$  в рівноважній точці становить 2,0539 Å, тоді як в кристалічній структурі сполуки (за результатами рентгеноструктурного аналізу) цей зв'язок значно довший (2,598(2) Å). Одержана рівноважна геометрія була використана для розрахунку спектрів комбінаційного розсіювання (КР). В розрахованих спектрах були відсутні уявні частоти. Аналіз коливальних спектрів та віднесення експериментальних смуг було проведено на основі розрахованих спектрів. Найбільш інтенсивні смуги у спектрах комплексів **64-66** появляються при 1604–1610  $\text{cm}^{-1}$  і відносяться до коливань  $\nu(\text{CC})$  фенільного ядра ліганду Oxaz1. Найцікавіша особливість спектрів пов'язана зі смугами алільної групи. Смуга  $\nu(\text{C}=\text{C})$  алільної групи, зазвичай, в загальному використовується як “відбиток пальців” для такого класу сполук. Смуга  $\nu(\text{C}=\text{C})$  алільної групи виникає при 1639  $\text{cm}^{-1}$  в спектрі чистого ліганду і була знайдена в спектрах відповідних координаційних сполук **63-66** при 1561  $\text{cm}^{-1}$ , 1565  $\text{cm}^{-1}$ , 1562  $\text{cm}^{-1}$  та 1566  $\text{cm}^{-1}$ , відповідно. Розрахований спектр КР для катіонної частинки  $\{\text{Cu}_2(\text{Oxaz1})_2\}^{2+}$  (комплекси **65** і **66**) вказує на нульову інтенсивність цієї смуги і її поява очікується приблизно при 1570  $\text{cm}^{-1}$ . Імовірно, що приглушення смуги  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{аліл}}$  спричинене внеском дещо іншого координаційного оточення купруму у фрагменті, для якого робились розрахунки, в результуючий тензор поляризованості, в той час як присутність молекул води в реальних структурах сполук робить цю смугу у спостережуваних спектрах КР активною. Енергетична різниця НОМО-LUMO для сполук **48**, **50**, **58** та **60** має досить високе значення (найменше 4,68 eV у **50**).

Сполуки прозорі в оптичному діапазоні довжин хвиль, що важливо для дослідження їх нелінійно-оптичних властивостей. Смуга  $\nu(\text{C}=\text{C})$  знайдена при 1537, 1528 і 1591  $\text{cm}^{-1}$  у спектрах **48**, **50** і **58**, відповідно. Очевидно, серед розглянутих структур зв'язок  $\text{Cu}-(\text{C}=\text{C})$  в **58** є найслабшим. У випадку  $\pi$ -комплексу **52**, у структурі якого реалізуються нескінченні координаційні ланцюги  $\{\text{Cu}(\text{Tetra}7)(\text{NH}_2\text{SO}_3)\}_n$ , квантово-хімічні обчислення були проведені для частинки  $\{\text{Cu}(\text{Tetra}7)\text{NH}_2\text{SO}_3\}_2$ . Обчислення дипольного моменту, гіперполяризованості при 1064 нм та форми молекулярних орбіталей були проведені на рівні DFT/B3LYP із використанням базисного набору 6-31G(d) для атомів H, C, N, O і S та LANL2DZ ECP для атома Cu(I). Розрахунок теоретичного спектру УФ-Вид було проведено на рівні TD-DFT/B3LYP із аналогічним базисним набором.

В теоретично-розрахованому спектрі УФ-Вид комплексу **52** (рис. 25) в області 250-700 нм електронні переходи представлені в основному трьома піками – основний пік приблизно при 255 нм та два слабкі адсорбційні максимуми біля 279 та 297 нм. Два останні згадані максимуми в основному відповідають електронному переходу із НОМО-1 (МО 197) на МО, які локалізуються в області молекул ліганду, що пов'язане із переносом заряду із аніонного та катіонного фрагментів на молекули ліганду. Розраховане значення дипольного моменту та середньої гіперполяризованості для **52** становить 20,79 D та  $3,92 \cdot 10^{-29}$  esu, відповідно.



**Рис. 25.** Експериментальний (a) та теоретично-розрахований (b) електронні спектри поглинання  $\pi$ -комплексу **52**.

Для перевірки існування нелінійно-оптичних ефектів (НЛО), для низки  $\pi$ -комплексів купруму(I) були проведені експериментальні нелінійно-оптичні дослідження генерації другої (SHG) та третьої оптичних гармонік (THG) з використанням наносекундних лазерів Nd:YAG (1064 нм) та Er:Yb (1540 нм). Зразки  $\pi$ -комплексів Ag(I) при опроміненні лазером розкладаються.

Добре відомо, що оптична генерація другої гармоніки (SHG) заборонена в середовищах з центром симетрії, включаючи центросиметричні кристали. Під час обробки кристалічного зразка двома лазерними пучками, які розділені між собою, з різною довжиною хвилі, у кристалі появляються риси, характерні для одновісних кристалів.

Процес генерації SHG здійснюється у два етапи. Перший включає одночасне опромінення двома променями з довжиною хвилі 1064 нм та 532 нм, відповідно, і триває 2-3 хв. На другому кроці проводиться реєстрація SHG при виключеному оптичному каналі з довжиною хвилі 532 нм. Для оцінки ефективності SHG як зразок-порівняння використовували добре вивчену раніше органічну сполуку (що містить 4,5-диціаноімідазол), кристали якої є одними із найкращих для фотоіндукованих ефектів НЛО другого порядку. З рисунка 26 видно, що ефективність SHG зростає із збільшенням потужності лазера аж до 20 МВт/см<sup>2</sup>. Подальше зростання SHG лімітується фото-термо-деструкцією зразка.

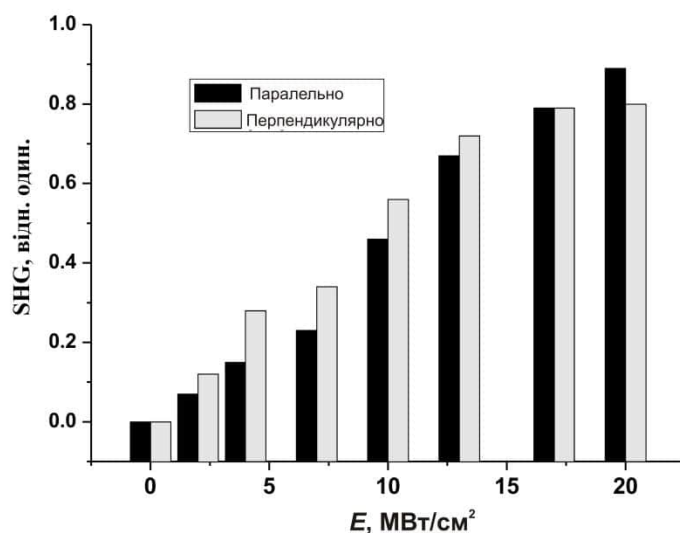


Рис. 26. Залежність ефективності SHG **52** від густини енергії лазера (яким опромінують зразок) для двох вихідних поляризацій.

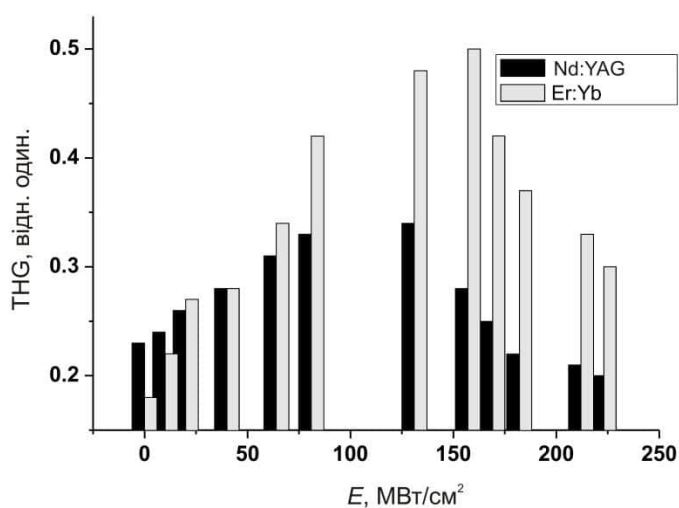


Рис. 27. Залежність ефективності THG (**18**) (для основної довжини 1540 нм) від густини енергії фотоіндукуючої двопроменевої обробки двома лазерними довжинами хвиль.

Після виключання двокольорового опромінення, ефект зникає упродовж 2-3 хв, однак і після цього ще залишається SHG на рівні 10%. Упродовж експерименту проводилось варіювання співвідношення потужностей двох індукуючих лазерів (з основною та з подвоєною частотою) в межах 3:1 і 10:1. Максимальний сигнал SHG досягнуто при співвідношенні 6:1.

Для вивчення нелінійно-оптичних ефектів для  $\pi$ -комплексів **18**, **35**, **36**, **48**, **58**, **60** було проведено дослідження генерації третьої оптичної гармоніки (THG). Перед

моніторингом генерації третьої оптичної гармоніки (ТНГ) основним лазером Er:Yb, зразок **18** спочатку опромінювався (1-2 хв) двома променями одного із лазерів: у випадку лазера Nd: YAG (1064 нм) кут між променями складав 28-30°, а у випадку Er:Yb (1540) – 18-20°. Після припинення двопрменевої обробки зразка, проводять реєстрацію ТНГ для основної довжини 1540 нм (рис. 27). При цьому ефективність ТНГ сильно зростає у порівнянні із використанням однопрменевого підходу. Посилення ТНГ спостерігається при двопрменевої обробці лазером Er:Yb і досягає свого максимуму при 175 МВт/см<sup>2</sup>. Зародження ефекту зумовлене додатковими змінами дипольних моментів за рахунок двопрменевої обробки. Як зразок порівняння у дослідженнях **18** використовувався мікрокристалічний  $\alpha$ -ВіВ<sub>3</sub>О<sub>6</sub>.

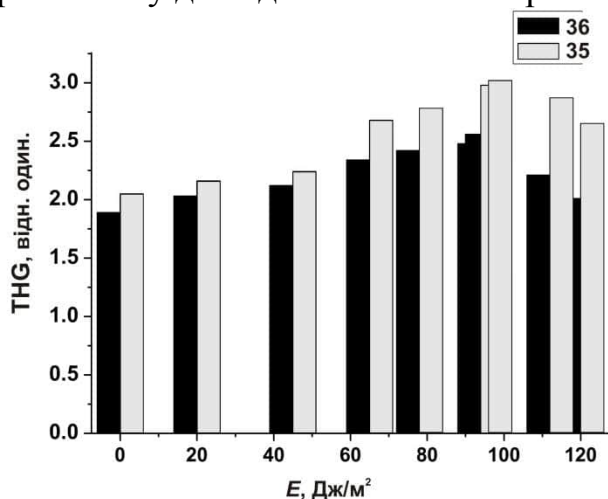


Рис. 28. Залежність ТНГ для кристалів комплексів **35** і **36** від фотоіндукуючої густини енергії лазера.

На рисунку 28 показана залежність ефективності ТНГ для кристалів  $\pi$ -комплексів **35** та **36** в залежності від фотоіндукуючої двопрменевої густини енергії при довжині хвилі 1064 нм із тривалістю імпульсу лазера 7 нс та частотою повторення 10 Гц. Нелінійно-оптичний максимум було досягнуто при фотоіндукуючій густині енергії 90 Дж/м<sup>2</sup> і ефективність ТНГ зменшується при вищих густинах. При ще вищих густинах енергії (120 Дж/м<sup>2</sup>) проходить фотодеструкція зразка. Для сполуки **35** без феруму сигнал ТНГ є вищим, порівняно із **36**.

Температурну залежність магнітної сприйнятливості для дрібнокристалічних зразків **34** і **36** було досліджено в діапазоні 1,8 – 300 К і в поздовжніх магнітних полях з напруженістю 0,5 Тл для сполуки **34** та 0,1 Тл для **36** (рис. 29).

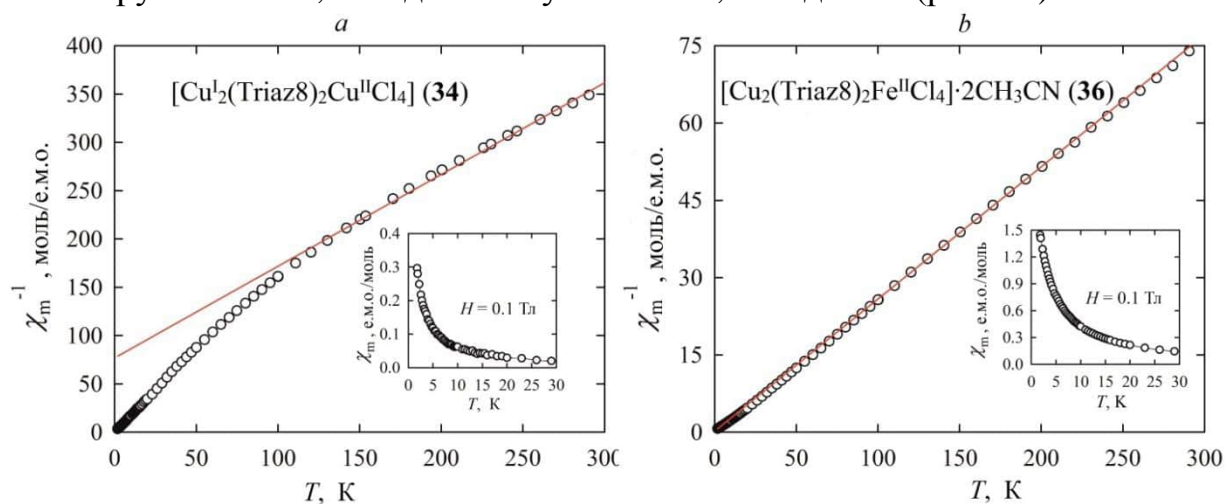


Рис. 29. Температурна залежність оберненої магнітної сприйнятливості для  $\pi$ -комплексів **34** (a) та **36** (b). Суцільна лінія була отримана із модифікованого рівняння Кюрі-Вейса.

Ізотерми намагніченості в змінних полях були зареєстровані в найнижчій можливій температурі  $T = 1,72$  К і магнітних полях до 5 Тл. Температурна залежність оберненої магнітної сприйнятливості  $\chi^{-1}(T)$  для комплексів **34** і **36** представлена на рисунку 29 (a, b). Як і очікувалось, для обох сполук  $\chi^{-1}(T)$  спадає із зменшенням  $T$ : для комплексу **36**,  $\chi^{-1}(T)$  змінюється лінійно згідно з законом Кюрі-Вейса (КВ), а для **34** спостерігається істотне відхилення від лінійності в температурах нижче 150 К. В результаті були отримані наступні параметри: для **34** –  $\mu_{ef} = 2,52 \mu_B$ ,  $\theta_p = 0,2$  К, а для **36** –  $\mu_{ef} = 5,58 \mu_B$ ,  $\theta_p = 0,8$ . Обидва значення парамагнітних температур Кюрі  $\theta_p$  вказують на дуже слабкий феромагнітний характер магнітних взаємодій. При температурі нижче 30 К залежності  $\chi$  від  $T$  обох сполук демонструють значний зріст магнітної сприйнятливості. Для перевірки будь-якої метамагнітної поведінки, були записані ізотерми намагніченості при 1,8 К. Експериментальні дані, зібрані в зростаючих та спадаючих магнітних полях, показали поступовий зріст, характерний для парамагнетиків і не виявили аномалій чи гістерезисної поведінки, які могли би асоціюватись з перегрупуванням магнітних доменів в повному діапазоні полів нижче  $H = 5$  Тл.

## ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішена важлива наукова проблема щодо розробки синтетичних підходів, встановлення будови і основних принципів кристалічної інженерії  $\pi$ -комплексів купруму(I) та аргентуму(I) з алільними похідними азолів (триазолів, тетразолів, тіадіазолів, оксадіазолів), а також дослідження нелінійно-оптичних властивостей  $\pi$ -координаційних сполук купруму(I) на предмет генерації другої та третьої оптичних гармонік, необхідних при розробці сучасних лазерних матеріалів і потенційних матеріалів медичного спрямування. Дисертаційні дослідження дозволяють сформулювати наступні висновки:

1. Шляхом розробки методик синтезу, методом змінно-струмного електрохімічного синтезу та методом безпосередньої взаємодії компонентів одержано і досліджено кристалічну будову рентгенівським методом монокристалу 107 нових координаційних сполук, серед яких 80  $\pi$ -комплексів купруму(I) та 22  $\pi$ -комплекси аргентуму(I) на основі 31 алільного похідного азолів: 1,2,3-триазолу, 1,2,4-триазолу, тетразолу, 1,3,4-оксадіазолу та 1,3,4-тіадіазолу, що були для цього спеціально синтезовані. Будову шести з цих органічних лігандів підтверджено рентгеноструктурно.

2. Вперше запропоновано нові способи модифікованого змінно-струмного електрохімічного синтезу монокристалів іонних купрум(I)-олефінових координаційних сполук та для синтезу монокристалів гетерометальних  $\pi$ -комплексів Cu(I)/Ag(I), Cu(I)/Fe(II) і Cu(I)/Zn(II) на основі аліл-вмісних лігандів.

3. Встановлено, що у кристалічній структурі всіх досліджених  $\pi$ -комплексів в координаційне, зазвичай тригонально-пірамідальне, оточення іона металу входять одна  $\eta^2$ -алільна група (у деяких випадках дві алільні групи), один або два гетероатоми N ядра азолу та донорний атом молекули розчинника чи аніону.

4. Ґрунтовний кристалохімічний аналіз  $\pi$ -комплексів купруму(I) на основі алільних похідних азолів дозволив виокремити способи організації координаційних фрагментів (та вузлів), починаючи від острівних із термінальним аніоном і закінчуючи каркасними полімерами. Встановлено, що у структурах  $\pi$ -комплексів іонних солей Cu(I) утворення 3D-координаційних полімерів не спостерігається, а найбільш толерантним типом виявився димерний острівний фрагмент  $\{\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{X})_2\}$  (де X – аніон або молекула розчинника) із N,N,(C=C)-хелатно-містковим типом координації органічного ліганда.

5. Виявлено ізомер-селективне комплексоутворення N-алілбензотриазолу із солями купруму(I) за умов змінно-струмного електрохімічного синтезу: 1-алілбензотриазол утворює, незалежно від типу розчинника, кристали купрум(I) галогенідних комплексів, а також  $\pi$ -комплексів з  $\text{CuNO}_3$  і  $\text{Cu}_2\text{SiF}_6$ ; 2-алілбензотриазол проявляє тенденцію до  $\pi$ -комплексоутворення із іншими іонними солями Cu(I) – із аніоном  $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$  та однозарядними аніонами  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  та  $\text{HSO}_4^-$ . Утворення 1D-ланцюгів, у присутності останніх, пояснюється еквівалентними донорними можливостями обох гетероатомів N1 і N3. За умов безпосередньої взаємодії  $\text{CuClO}_4$  утворює змішаний лігандно-ізомерний  $\pi$ -комплекс  $[\text{Cu}(1\text{-Triaz2})(2\text{-Triaz2})(\text{ClO}_4)]$  із  $\pi,\sigma$ -хелатною функцією 2-ізомеру та пасивною щодо ц.а. алільною групою 1-Triaz2.  $\pi$ -Координація олефінового зв'язку до Cu(I) у присутності аніонів  $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$  та  $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$  зафіксована вперше.

6. Вперше у структурах олефінових  $\pi$ -комплексів купруму(I), завдячуючи особливим умовам співкоординації алільної групи та зв'язаного із нею азольного ядра, була зафіксована взаємодія  $\text{Cu}^+ - \text{FSiF}_5^{2-}$  між “м'якою кислотою” – іоном купруму(I) та “жорсткою основою” – атомом флюору гексафлюоросилікат-аніону.

7. Конструювання купро- $\pi$ -комплексів на основі 3-алілтїо-4-аліл-5-феніл-1,2,4-триазолу базується на утворенні основного будівельного блоку – органометалічної частинки  $\{\text{Cu}_2(\text{Triaz8})_2\}^{2+}$ , в якій іони  $\text{Cu}^+$  зшиті двома  $\pi,\sigma$ -координованими молекулами триазолу. В залежності від умов синтезу та типу неорганічної складової, донорний атом якої посідає апікальну вершину поліедра ц.а., формуються острівні фрагменти або 1D-драбини. Апікальний ліганд впливає на ефективність зв'язку Cu(I)–(C=C), що було підтверджено рентгеноструктурно, а також аналізом спектрів  $^1\text{H}$  ЯМР у розчині ацетонітрилу. Дослідження магнітних властивостей показують типову парамагнітну поведінку гетеровалентного  $[\text{Cu}_2^{\text{I}}(\text{Triaz8})_2\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}_4]$  та гетерометального  $[\text{Cu}_2(\text{Triaz8})_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$   $\pi$ -комплексів.

8. Встановлено, що на відміну від  $\pi$ -комплексів іонних солей із алільними похідними оксадіазолу, тіадіазолу і тетразолу (зокрема похідних тетразол-5-тіолу), яким властива самоорганізація у димерні частинки з термінальним апікальним лігандом, купрум(I) галогенідні одиниці об'єднуються цими лігандами у острівні фрагменти  $\text{Cu}_2\text{Hal}_2$ , тетраядерні частинки  $\text{Cu}_4\text{Cl}_4$  типу “сходинкового кубану” чи полімерні неорганічні ланцюги. Нітрат- чи сульфамат-аніонові у присутності цих лігандів в більшій мірі властива місткова функція, яка реалізує об'єднання металоорганічних фрагментів у 1D-структури.

9. Для  $\pi$ -комплексів купруму(I) з алільними похідними азолів здійснено квантово-хімічні обчислення DFT щодо оптимізації геометрії сполук, розрахунку

електронної структури, дипольного моменту та інших характеристик, а також теоретичних електронних спектрів та теоретичних спектрів комбінаційного розсіювання, що дозволило здійснити детальне віднесення смуг в експериментальних спектрах, а також пояснити особливості будови одержаних  $\pi$ -комплексів.

10. Вивчення нелінійно-оптичних властивостей для кристалів досліджуваних  $\pi$ -комплексів показали високу ефективність фотоіндукованої генерації другої оптичної гармоніки та генерації третьої оптичної гармоніки, і, у порівнянні із відомими нелінійно-оптичними матеріалами, величина ефекту складає від 30% до 100% (або навіть і більше), що зумовлено особливостями електронної будови координаційного  $\pi$ -вузла.

11. Вперше досліджено координаційну поведінку алільних похідних триазолу, тетразолу, оксадіазолу та тіадіазолу щодо Ag(I). У кристалічних структурах відповідних  $\pi$ -комплексів із цими лігандами вдалось виокремити десять основних типів координаційних вузлів, більшість із яких базуються на  $\pi$ -координації  $\eta^2$ -алільної групи до іонів Ag<sup>+</sup> шестичленного циклу {Ag<sub>2</sub>N<sub>4</sub>}, який утворюють дві пари [-N-N-] двох гетероциклічних ядер. У чотирьох типах вузлів зафіксована тригонально-біпірамідальна координація центрального іона.

12. На відміну від купруму(I), у структурах  $\pi$ -комплексів аргентуму(I) центральний іон значно частіше координований одночасно двома зв'язками C=C, а менша ефективність взаємодії Ag-(C=C) уможливорює поведінку алільного радикала як слабо-координованого центру. Вперше одержано та досліджено будову двох олефінових  $\pi$ -комплексів AgSiF<sub>5</sub>.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

*Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:*

1. **Slyvka Yu.** Copper(I)  $\pi$ -complexes with 5-(allylthio)-1-(4-chlorophenyl)-1H-tetrazole. Synthesis and crystal structure of [Cu<sub>2</sub>(C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>ClN<sub>4</sub>S)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH and [Cu<sub>3</sub>(C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>ClN<sub>4</sub>S)Cl<sub>3</sub>]  $\pi$ -compounds / Yu. Slyvka, N. Pokhodylo, R. Savka, E. Goreshnik, Z. Mazej, M. Mys'kiv // Chem. Met. Alloys. – 2009. – Vol. 2, No. 3/4. – P. 130–137. (DOI: 10.30970/cma2.0091).

*Особистий внесок здобувача:* планування експерименту, синтез та дослідження будови координаційних сполук, обговорення результатів та оформлення статті спільно із співавторами.

2. **Slyvka Yu.** Copper(I) complexes with 5-(allylthio)-1H-tetrazoles: synthesis and crystal structure of [Cu<sub>2</sub>(C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>S)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> and [Cu<sub>2</sub>(C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>ClN<sub>4</sub>S)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH  $\pi$ -compounds (C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>S and C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>ClN<sub>4</sub>S – 5-(allylthio)-1-phenyl- and 5-(allylthio)-1-(4-chlorophenyl)-1H-tetrazole) / Yu. Slyvka, N. Pokhodylo, R. Savka, Z. Mazej, M. Mys'kiv, E. Goreshnik // Chem. Met. Alloys. – 2010. – Vol. 3, No. 3/4. – P. 201–207. (DOI: 10.30970/cma3.0170).

*Особистий внесок здобувача:* планування експерименту, синтез та дослідження будови координаційних сполук, обговорення результатів та оформлення статті спільно із співавторами.

3. Noshchenko A. V. Coordination behavior of 1,4-diallylpiperazinium and 1-allyloxybenzotriazole toward silver(I) in the crystalline  $\pi$ -complexes  $[\text{Ag}_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{H}^+)_2)(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)_2$  and  $[\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3(\text{OC}_3\text{H}_5)(\text{NO}_3))]$  / A. V. Noshchenko, **Yu. I. Slyvka**, A. V. Pavlyuk, M. G. Mys'kiv // Russ. J. Coord. Chem. – 2010. – Vol. 36, No. 8. – P. 585–590. (DOI: 10.1134/S1070328410080051).

*Особистий внесок здобувача:* планування експерименту, синтез органічних лігандів, синтез та дослідження будови координаційних сполук, обговорення результатів та оформлення статті спільно із співавторами.

4. Goreshnik E. A. The first example of a direct  $\text{Cu}^+-\text{SiF}_6^{2-}$  bond. Synthesis and crystal structure of two closely related copper(I) hexafluorosilicate  $\pi$ -complexes with 1-allylbenzotriazole of  $[\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3(\text{C}_3\text{H}_5))_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{SiF}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $[\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3(\text{C}_3\text{H}_5))_2(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SiF}_6$  composition / E. A. Goreshnik, **Yu. I. Slyvka**, M. G. Mys'kiv // Inorg. Chim. Acta. – 2011. – Vol. 377, No. 1. – P. 177–180. (DOI: 10.1016/j.ica.2011.08.008).

*Особистий внесок здобувача:* планування експерименту, синтез та дослідження будови органічного ліганду та координаційних сполук, узагальнення результатів, участь у написанні статті.

5. **Slyvka Yu.** First silver(I)  $\pi$ -complexes with tetrazole allyl derivatives. Synthesis and crystal structure of  $[\text{Ag}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$  and  $[\text{Ag}(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ClN}_4\text{S})(\text{NO}_3)]$   $\pi$ -compounds ( $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{S}$  and  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ClN}_4\text{S}$  – 5-(allylthio)-1-phenyl- and 5-(allylthio)-1-(4-chlorophenyl)-1H-tetrazole) / Yu. Slyvka, O. Pavlyuk, N. Pokhodylo, B. Ardan, Z. Mazej, E. Goreshnik // Acta. Chim. Slov. – 2011. – Vol. 58. – P. 134–138.

*Особистий внесок здобувача:* планування експерименту, синтез та дослідження будови координаційних сполук, обговорення результатів та оформлення статті спільно із співавторами.

6. Goreshnik E. A. Isomer-selective complexation of copper(I) ionic salts towards 1- and 2-allylbenzotriazoles. Synthesis and characterization of  $\text{CuBF}_4 \cdot 2\text{-all-bta} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuClO}_4 \cdot 2\text{-all-bta}$ ,  $\text{CuClO}_4 \cdot 1\text{-all-bta} \cdot 2\text{-all-bta}$  and  $\text{CuHSO}_4 \cdot 2\text{-all-bta}$  – The first known example of  $\text{CuHSO}_4$   $\pi$ -complex / E. A. Goreshnik, A. A. Vakulka, **Yu. I. Slyvka**, M. G. Mys'kiv // J. Organomet. Chem. – 2012. – Vol. 710. – P. 1–5. (DOI: 10.1016/j.jorganchem.2012.02.024).

*Особистий внесок здобувача:* планування експерименту, синтез та дослідження будови органічного ліганду та координаційних сполук, узагальнення результатів, участь у написанні статті.

7. **Slyvka Yu. I.** Synthesis and crystal structure of Cu(I)  $\pi$ -complexes with N-allyl-5-amino-1-phenyl-1H-1,2,3-triazole-4-carboxamide  $[\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O})(\text{NO}_3)] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  and  $[\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O})(\text{CF}_3\text{COOH})]$  / Yu. I. Slyvka, A. V. Pavlyuk, B. Ardan, N. T. Pokhodilo, E. A. Goreshnik, P. Y. Demchenko // Russ. J. Inorg. Chem. – 2012. – Vol. 57, No. 6. – P. 815–821. (DOI: 10.1134/S0036023612060216).

*Особистий внесок здобувача:* планування експерименту, синтез та дослідження будови координаційних сполук, обговорення результатів і оформлення статті спільно із співавторами.

8. **Slyvka Yu.** Copper(I)  $\pi$ -complexes with allyl derivatives of heterocyclic compounds: structural survey of their crystal engineering / Yu. Slyvka, E. Goreshnik, O. Pavlyuk,

M. Mys'kiv // Open Chem. (Central Eur. J. Chem. – 2013. – Vol. 11, No. 12. – P.1875–1901. (DOI: 10.2478/s11532-013-0323-3).

*Особистий внесок здобувача:* формулювання завдань, кристалохімічний аналіз, узагальнення результатів, обговорення результатів та оформлення статті спільно із співавторами.

9. **Slyvka Yu. I.** Crystal structure of a new  $\pi$ -complex of  $\text{AgClO}_4$  with 1-allyl-5-(2-pyridyl)-1*H*-tetrazole of the composition  $[\text{Ag}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{N}_5)_2](\text{ClO}_4)_2$  / Yu. I. Slyvka, N. T. Pokhodylo, E. A. Goreshnik, M. G. Mys'kiv // J. Struct. Chem. – 2014. – Vol. 55, No. 2. – P. 368–369. (DOI: 10.1134/S0022476614020279).

*Особистий внесок здобувача:* планування експерименту, синтез та дослідження будови координаційної сполуки, обговорення результатів та оформлення статті спільно із співавторами.

10. **Slyvka Yu.** Structural peculiarities of [(2-amino-5-ethyl-1,3,4-thiadiazole) $\text{CuCl}$ ] complex / Yu. Slyvka // Chem. Met. Alloys. – 2014. – Vol. 7, No. 1/2. – P. 37–41. (DOI: 10.30970/cma7.0266).

11. **Slyvka Yu. I.** Crystal structure of a  $\pi$ -complex  $\text{AgBF}_4$  with 2-allyl-5-phenyl-2*H*-tetrazole of the composition  $[\text{Ag}(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_4)(\text{BF}_4)]$  / Yu. I. Slyvka // J. Struct. Chem. – 2015. – Vol. 56, No. 1. – P. 179–180. (DOI: 10.1134/S0022476615010242).

12. **Slyvka Yu. I.** Synthesis and crystal structure of a  $\pi$ -complex of  $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$  with 5-(allylthio)-1-[2-(trifluoromethyl)phenyl]-1*H*-tetrazole of the composition  $[\text{Cu}_2(\text{C}_{11}\text{H}_9\text{F}_3\text{N}_4\text{S})_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]$  / Yu. I. Slyvka // J. Struct. Chem. – 2015. – Vol. 56, No. 5. – P. 998–999. (DOI: 10.1134/S002247661505025X).

13. **Slyvka Yu.** Synthesis and crystal structure of the  $[\text{Ag}(2\text{-allyl-5-phenyl-2H-tetrazole})\text{ClO}_4]$   $\pi, \sigma$ -complex / Yu. Slyvka, E. Goreshnik, O. Pavlyuk, M. Lukyanov, M. Mys'kiv // Chem. Met. Alloys. – 2015. – Vol. 8, No. 1/2. – P. 5–9. (DOI: 10.30970/cma8.0295).

*Особистий внесок здобувача:* планування експерименту, синтез та дослідження будови координаційної сполуки, обговорення результатів та оформлення статті спільно із співавторами.

14. **Slyvka Yu. I.** Structural features of  $\text{CuCl}$  and  $\text{Cu}_2\text{SiF}_6$   $\pi$ -complexes with 2-allylamino-5-phenyl-1,3,4-thiadiazole of the composition  $[\text{CuCl}(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{S})]$  and  $[\text{Cu}(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{S})(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{CN})]_2\text{SiF}_6 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  / Yu. I. Slyvka // J. Struct. Chem. – 2015. – Vol. 56, No. 6. – P. 1118–1123. (DOI: 10.1134/S0022476615060141).

15. **Slyvka Yu.** Two related copper(I)  $\pi$ -complexes based on 2-allyl-5-(2-pyridyl)-2*H*-tetrazole ligand: Synthesis and structure of  $[\text{Cu}(2\text{-apyt})\text{NO}_3]$  and  $[\text{Cu}(2\text{-apyt})(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)$  compounds / Yu. Slyvka, E. Goreshnik, N. Pokhodylo, O. Pavlyuk, M. Mys'kiv // Acta Chim. Slov. – 2016. – Vol. 63. – P. 399–405. (DOI: 10.17344/acsi.2016.2486).

*Особистий внесок здобувача:* планування експерименту, синтез та дослідження будови координаційних сполук, обговорення результатів та оформлення статті спільно із співавторами.

16. Goreshnik E. A. Solvated copper(I) hexafluorosilicate  $\pi$ -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. – V. 810. – P. 1–11. (DOI: 10.1016/j.jorganchem.2016.03.001).

*Особистий внесок здобувача:* планування експерименту, синтез та дослідження будови органічного ліганду та координаційної сполуки ( $\pi$ -комплекс **69**), узагальнення результатів, участь у написанні статті.

17. **Slyvka Yu.** Divers coordination of CuX (X = Cl, Br) towards N-allylbenzotriazole / Yu. Slyvka, E. Goreshnik, M. Mys'kiv // Chem. Met. Alloys. – 2016. – Vol. 9, No. 1/2. – P. 61–65. (DOI: 10.30970/cma9.0323).

*Особистий внесок здобувача:* планування експерименту, синтез та дослідження будови координаційної сполуки, кристалохімічний аналіз, обговорення результатів та оформлення статті спільно із співавторами.

18. **Slyvka Yu.** The first copper(I)-olefin complexes bearing a 1,3,4-oxadiazole core: Alternating-current electrochemical crystallization, X-ray experiment and DFT study / Yu. Slyvka, E. Goreshnik, G. Veryasov, D. Morozov, M. Luk'yanov, M. Mys'kiv // Polyhedron. – 2017. – Vol. 133. – P. 319–326. (DOI: 10.1016/j.poly.2017.05.052).

*Особистий внесок здобувача:* планування експерименту, синтез та дослідження будови органічного ліганду і координаційних сполук, участь у проведенні квантово-хімічних розрахунків, обговорення результатів та оформлення статті спільно із співавторами.

19. Hordiichuk O. R. Influence of apical ligands on Cu–(C=C) interaction in copper(I) halides (Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>)  $\pi$ -complexes with an 1,2,4-triazole allyl-derivative: syntheses, crystal structures and NMR spectroscopy / O. R. Hordiichuk, V. V. Kinzhybalo, E. A. Goreshnik, **Yu. I. Slyvka**, M. S. Krawczyk, M. G. Mys'kiv // J. Organomet. Chem. – 2017. – Vol. 838. – P. 1–8. (DOI: 10.1016/j.jorganchem.2017.03.022).

*Особистий внесок здобувача:* планування експерименту, синтез та дослідження будови органічного ліганду та координаційних сполук, обговорення результатів, участь у написанні статті.

20. Ardan B. Ligand-forced dimerization of copper(I)-olefin complexes bearing a 1,3,4-thiadiazole core / B. Ardan, V. Kinzhybalo, **Yu. Slyvka**, O. Shyyka, M. Luk'yanov, T. Lis, M. Mys'kiv // Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem. – 2017. – V. 73, No. 1. – P. 36–46. (DOI: 10.1107/S2053229616018751).

*Особистий внесок здобувача:* планування експерименту, синтез та дослідження будови органічних лігандів та координаційної сполуки ( $\pi$ -комплекс **74**), обговорення результатів та оформлення статті спільно із співавторами.

21. **Slyvka Yu. I.** Crystal structure of an AgClO<sub>4</sub>  $\pi$  complex with 2-amino-5-allylthio-1,3,4-thiadiazole of the composition [Ag(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub>)(ClO<sub>4</sub>)] / Yu. I. Slyvka // J. Struct. Chem. – 2017. – V. 58, No. 2. – P. 356–357. (DOI: 10.1134/S0022476617020184).

22. **Slyvka Yu.** Heteroligand copper(I)  $\pi$ -complex of 1-allyl-1H-benzotriazole and pyridine: synthesis, crystal structure and Hirshfeld surface analysis / Yu. Slyvka, E. Goreshnik, M. Mys'kiv // Chem. Met. Alloys – 2017. – Vol. 10, No. 1. – P. 12–17. (DOI: 10.30970/cma10.0351).

*Особистий внесок здобувача:* планування експерименту, синтез органічного ліганду, синтез та дослідження будови координаційної сполуки, кристалохімічний аналіз, обговорення результатів та оформлення статті спільно із співавторами.

23. **Сливка Ю.** Особливості побудови кристалічних  $\pi$ -комплексів купрум(I) бензенсульфонату з 2-аміно-5-алітїо-1,3,4-тіадіазолом / Ю. Сливка // Вісник Львів. Унів. Серія Хім. – 2017. – Вип. 58, № 1. – С. 172–180.

24. **Slyvka Yu.** Synthesis, structural and NLO properties of the novel copper(I) *p*-toluenesulfonate  $\pi$ -complex with 1-allyloxybenzotriazole / Yu. Slyvka, A. A. Fedorchuk, E. Goreshnik, G. Lakshminarayana, I. V. Kityk, P. Czaja, M. Mys'kiv // Chem. Phys. Lett. – 2018. – Vol. 694. – P. 112–119. (DOI: 10.1016/j.cplett.2018.01.041).

*Особистий внесок здобувача:* планування експерименту, синтез і дослідження будови органічного ліганду та координаційної сполуки, участь у дослідженні нелінійно-оптичних властивостей та у проведенні квантово-хімічних розрахунків, обговорення результатів та оформлення статті спільно із співавторами.

25. **Slyvka Yu. I.** A novel copper(I) sulfamate  $\pi$ -complex based on the 5-(allylthio)-1-(3,5-dimethylphenyl)-1*H*-tetrazole ligand: Alternating-current electrochemical crystallization, DFT calculations, structural and NLO properties studies / Yu. I. Slyvka, A. A. Fedorchuk, N. T. Pokhodylo, T. Lis, I. V. Kityk, M. G. Mys'kiv // Polyhedron. – 2018. – Vol. 147. – P. 86–93. (DOI: 10.1016/j.poly.2018.03.015).

*Особистий внесок здобувача:* планування експерименту, синтез та дослідження будови координаційної сполуки, участь у дослідженні нелінійно-оптичних властивостей та у проведенні квантово-хімічних розрахунків, обговорення результатів та оформлення статті спільно із співавторами.

26. **Slyvka Yu. I.** Copper(I) chloride  $\pi$ -complexes with 2,5-bis(allylthio)-1,3,4-thiadiazole: synthesis and structural features / Yu. I. Slyvka, B. R. Ardan, M. G. Mys'kiv // J. Struct. Chem. – 2018. – Vol. 59, No. 2. – P. 388–394. (DOI: 10.1134/S0022476618020191).

*Особистий внесок здобувача:* планування експерименту, синтез та дослідження будови органічного ліганду та координаційної сполуки ( $\pi$ -комплекс **79**), обговорення результатів та оформлення статті спільно із співавторами.

27. **Сливка Ю.** Синтез та кристалічна будова  $\pi$ -комплексу аргентум(I) перхлорату з 5-(2,4-дихлорофеніл)-*N*-аліл-1,3,4-тіадіазол-2-аміном складу  $[\text{Ag}_2(\text{C}_{11}\text{H}_9\text{Cl}_2\text{N}_3\text{S})_2(\text{ClO}_4)_2]$  / Ю. Сливка, Є. Горешнік, М. Миськів // Вісник Львів. Унів. Серія Хім. – 2018. – Вип. 59, № 1. – С. 164–171. (DOI: 10.30970/vch.5901.157).

*Особистий внесок здобувача:* планування експерименту, синтез та дослідження будови координаційної сполуки, обговорення результатів та оформлення статті спільно із співавторами.

28. **Hordiichuk O. R.** Construction of heterometallic and mixed-valence copper(I/II) chloride  $\pi$ -complexes with 1,2,4-triazole allyl-derivative / O. R. Hordiichuk, **Yu. I. Slyvka**, V. V. Kinzhybalo, E. A. Goreshnik, T. J. Bednarchuk, O. Bednarchuk, J. Jedryka, I. Kityk, M. G. Mys'kiv // Inorg. Chim. Acta. – 2019. – V. 495. – P. 119012-9. (DOI: 10.1016/j.ica.2019.119012).

*Особистий внесок здобувача:* планування експерименту, синтез та дослідження будови органічного ліганду та координаційних сполук, кристалохімічний аналіз, участь у дослідженні магнітних та нелінійно-оптичних властивостей, обговорення результатів та оформлення статті спільно із співавторами.

29. **Slyvka Yu.** The novel copper(I)  $\pi, \sigma$ -complexes with 1-(aryl)-5-(allylthio)-1*H*-tetrazoles: Synthesis, structure characterization, DFT-calculation and third-order nonlinear

optics / Yu. Slyvka, E. Goreschnik, G. Veryasov, D. Morozov, A. A. Fedorchuk, N. Pokhodylo, I. Kityk, M. Mys'kiv // J. Coord. Chem. – 2019. – Vol. 72, No. 5–7. – P. 1049–1063. (DOI: 10.1080/00958972.2019.1580699).

*Особистий внесок здобувача:* планування експерименту, синтез та дослідження будови координаційних сполук, участь у проведенні квантово-хімічних розрахунків та дослідженні нелінійно-оптичних властивостей, обговорення результатів та оформлення статті спільно із співавторами.

30. **Slyvka Yu.** Crystal structure, Hirshfeld surface analysis and computational studies of 5-[(prop-2-en-1-yl)sulfanyl]-1-[2-(trifluoromethyl)phenyl]-1*H*-tetrazole / Yu. Slyvka, E. Goreschnik, N. Pokhodylo, M. Mys'kiv // Acta Crystallogr. Sect. E Crystallogr. Commun. – 2019. – Vol. 75, No. 9. – P. 1331–1335. (DOI: 10.1107/S2056989019011459).

*Особистий внесок здобувача:* дослідження будови органічного ліганду, проведення квантово-хімічних розрахунків, обговорення результатів та оформлення статті спільно із співавторами.

31. **Slyvka Yu. I.** Copper(I)  $\pi$ -complexes with allyl substituted 1-aryl-1*H*-tetrazole-5-thiols: synthesis and their structural features / Yu. I. Slyvka, N. T. Pokhodylo, M. G. Mys'kiv // Vopr. Khim. Khim. Tekh. – 2019, No. 2. – P. 30–38. (DOI: 10.32434/0321-4095-2019-123-2-30-38).

*Особистий внесок здобувача:* планування експерименту, синтез та дослідження будови координаційних сполук, кристалохімічний аналіз, обговорення результатів та оформлення статті спільно із співавторами.

32. **Сливка Ю.**  $\pi$ -Комплекси купрум(I) хлориду та купрум(I) перхлорату з 2-алілтіо-5-метил-1,3,4-тіадіазолом: синтез та кристалічна будова / Ю. Сливка // Вісник Львів. Унів. Серія Хім. – 2019. – Вип. 60, № 1. – С. 155–162. (DOI: 10.30970/vch.6001.155).

33. Пат. 118819 Україна, МПК6 С30В 7/12 (2006.01). Спосіб синтезу монокристалів іонних купрум(I)-олефінових координаційних сполук / **Сливка Ю. І.**, Павлюк О. В., Лук'янов М. Ю., Миськів М. Г.; заявник і власник Львівський національний університет імені Івана Франка. – № u201702659; заявл. 21.03.17; опубл. 28.08.17, Бюл. № 16.

*Особистий внесок здобувача:* синтез  $\pi$ -комплексів, узагальнення літературних та експериментальних даних, написання та подання патенту.

34. Пат. 133584 Україна, МПК6 С30В 7/12, С25В 1/24. Спосіб синтезу монокристалів гетерометальних  $\pi$ -комплексів Cu(I)/Fe(II) і Cu(I)/Zn(II) на основі аліл-вмісних лігандів / **Сливка Ю. І.**, Гордійчук О. Р., Лук'янов М. Ю., Павлюк О. В., Миськів М. Г.; заявник і власник Львівський національний університет імені Івана Франка. – № u201811644; заявл. 26.11.18; опубл. 10.04.19, Бюл. № 7.

*Особистий внесок здобувача:* синтез  $\pi$ -комплексів, узагальнення літературних та експериментальних даних, написання та подання патенту.

#### *Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:*

1. **Сливка Ю.**  $\pi$ -Комплекси купрум(I) з N/S-алільними похідними триазолу та тетразолу / Ю. Сливка, Н. Походило, Р. Савка, В. Давидов // Збірн. наук. праць XII Наук. конф. “Львівські хімічні читання – 2009”. – Львів, 2009. – С. Н60. (стендова доповідь).

2. **Slyvka Yu.** Coordination behavior of tetrazole core in copper(I) and silver(I)  $\pi$ -complexes with 5-(allylthio)-1-phenyl-1*H*-tetrazoles / Yu. Slyvka, N. Pokhodylo, R. Savka, E. Goreshnik // Book Abs. 3 Int. Summer Sch. “Supramolecular Systems in Chemistry and Biology” – Lviv, Ukraine, 2010. – P. 160. (стендова доповідь).
3. Goreshnik E.A. Unprecedented coordination behavior of 1- and 2-allylbenzotriazoles in copper(I)  $\pi$ -complexes / E. A. Goreshnik, **Yu. I. Slyvka**, Z. Mazej, M. G. Mys'kiv // Збірн. наук. праць XVIII Укр. конф. з неорг. хім. – Харків, 2011. – С. 24. (усна доповідь).
4. **Сливка Ю.**  $\pi$ -Комплекси аргентуму(I) з N/S-алільними похідними 1(2)*H*-тетразолу / Ю. Сливка, О. Павлюк, Н. Походило, Р. Савка, Є. Горешнік // Збірник наук праць XIII Наук. конфер. “Львівські хімічні читання – 2011.” – Львів, 2011. – С. Н69. (стендова доповідь).
5. Лукьянов М. Ю. Кристаллическая инженерия  $\pi$ -комплексов меди(I) с аллильными производными аминонитрилов, тиadiaзолов и тетразолов / М. Ю. Лукьянов, Б. Р. Ардан, **Ю. И. Сливка** // Тезисы докладов XIX международной молодежной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых “Ломоносов – 2012.” – Москва, 2012. – Р. С. 284. (усна доповідь).
6. Goreshnik E.  $\pi$ -Complexes of copper(I) fluorine containing salts with some allyl-derivatives of tetrazoles and thiadiazaoles / E. Goreshnik, B. Ardan, **Yu. Slyvka**, N. Pokhodylo, M. Mys'kiv // Book Abs. 8th Japanese-French Jt. Semin. Fluor. Chem. Otani Hall. – Kyoto, Japan, 2012. – P. 87–90. (усна доповідь).
7. **Slyvka Yu.** Thiadiazaole and some polyazole allyl derivatives – unique tools for the certain structural engineering of copper(I) and silver(I)  $\pi, \sigma$ -complexes / Yu. Slyvka, B. Ardan, O. Pavlyuk, M. Mys'kiv // Book Abs. XIX Int. Semin. Phys. Chem. Solids Adv. Mater. – Czestochowa, Poland, 2013. – P. 34. (пленарна доповідь).
8. Goreshnik E. Copper(I) salts  $\pi$ -complexes with some allyl-derivatives of tetrazole and thiadiazaole / E. Goreshnik, B. Ardan, **Yu. Slyvka**, N. Pokhodylo, M. Mys'kiv // Book Abs. 22nd Croat. Crystallogr. Meet. – Biograd, Croatia, 2013. – P. 41. (усна доповідь).
9. **Сливка Ю.** Синтез і стереохімія  $\pi$ -комплексів Cu(I) з 5-алілтїю-1-(2-трифторметилфеніл)-1*H*-тетразолом / Ю. Сливка, Є. Горешнік, Н. Походило, М. Миськів // Збірн. наук. праць XIV Наук. конф. “Львівські хімічні читання – 2013.” – Львів, 2013. – С. У31. (усна доповідь).
10. **Slyvka Yu.** I. N-Allyl-1,3,4-thiadiazaoles – suitable ligands for a construction of copper(I)  $\pi, \sigma$ -complexes / Yu. I. Slyvka, B. R. Ardan, E. A. Goreshnik, M. G. Mys'kiv // Тези доповідей XIX Укр. конф. з неорг. хім. за участю закорд. учених. – Одеса, 2014. – С. 21. (усна доповідь).
11. **Slyvka Yu.** Structural features of CuX ( $X = \text{NO}_3^-$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$ ,  $\frac{1}{2}\text{SiF}_6^{2-}$ )  $\pi$ -complexes with 2 amino 5-allylthio-1,3,4-thiadiazaole / Yu. Slyvka, V. Kinzhybalo, B. Ardan, T. Lis, M. Mys'kiv // Book Abs. “57 Konwersatorium Krystalograficzne”. – Wroclaw, Poland, 2015. – P. 272–273. (стендова доповідь).
12. Shuyka O. Self assembling of Ib-metal polymers based on allyl derivatives of selected heterocycles / O. Shuyka, N. Pokhodylo, **Yu. Slyvka**, E. Goreshnik, M. Mys'kiv, M. Obushak // Mater. 1 Int. Würzbg. Summ. Sch. Supramolec. Nanosyst. – Würzburg, Germany, 2015. – P. 48. (стендова доповідь).

13. Shyyka O. Y. Heterocyclic allyl derivatives as building blocks in Ib-metal self-assembled polymers / O. Y. Shyyka, N. T. Pokhodylo, **Yu. I. Slyvka**, E. Goreshnik, M. G. Mys'kiv, M. D. Obushak // Book Abs. Int. Sci. Congr. "Modern Directions in Chemistry, Biology, Pharmacy and Biotechnology". – Lviv, Ukraine, 2015. – P. 100. (стендова доповідь).
14. **Сливка Ю.** Стереохімія  $\pi$ -комплексів Cu(I) з алільними похідними 1,3,4-тіадіазолу / Ю. Сливка, Б. Ардан, Є. Горешнік, М. Лук'янов, М. Миськів // Збірн. наук. праць XV Наук. конф. "Львівські хімічні читання – 2015." – Львів, 2015. – С. 73. (усна доповідь).
15. Гордійчук О.  $\pi$ -Координаційні сполуки Cu(I) з похідними 1,2,4-триазолу / О. Гордійчук, **Ю. Сливка**, Є. Горешнік, М. Миськів // Збірн. наук. праць XV Наукова конференція "Львівські хімічні читання – 2015." – Львів, 2015. – С. 231. (стендова доповідь).
16. Федорчук А. Особливості комплексоутворення Cu(I) з аліловим естером 5-метил-1-феніл-1*H*-1,2,3-триазол-4-карбонової кислоти / А. Федорчук, **Ю. Сливка**, Н. Походило, М. Миськів // Збірн. наук. праць XV Наук. конф. "Львівські хімічні читання – 2015". – Львів, 2015. – С. 236. (стендова доповідь).
17. Костів В. Синтез та структура нового  $\pi$ -комплексу CuCl з 1-алілбензотриазолом складу  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]_2$  / В. Костів, М. Кунта, **Ю. Сливка**, Є. Горешнік // Збірн. наук. праць XV Наук. конф. "Львівські хімічні читання – 2015". – Львів, 2015. – С. 257. (стендова доповідь).
18. Komornicka D. Modelowanie rozpraszania dyfuzyjnego w  $\pi$ -kompleksie azotanu miedzi(I) / D. Komornicka, V. Kinzhybalo, **Yu. Slyvka**, N.T. Pokhodylo, M. Yu. Luk'yanov, M. Wołczyrz, M. Mys'kiv // Book Abs. "58 Konwersatorium Krystalograficzne" (Polish Crystallogr. Meet. – Wrocław, Poland : 2016. – P. 106–107. (стендова доповідь).
19. **Slyvka Yu.** Structural chemistry of CuX (X= Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 1/2SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>) complexes with 2-allylamino-5-phenyl-1,3,4-thiadiazole ligand / Yu. Slyvka, B. Ardan, V. Kinzhybalo, E. Goreshnik, M. Mys'kiv // B. Abstr. "58 Konwersatorium Krystalograficzne" – Wrocław, Poland, 2016. – P. 145–146. (стендова доповідь).
20. Лук'янов М. Ю. Синтез та кристалічна будова  $\pi$ -комплексів Cu(I) з S-алільними похідними вибраних гетероциклів / М. Ю. Лук'янов, **Ю. І. Сливка**, В. В. Кінжибало, М. Г. Миськів // Збірн. тез доп. IX Укр. наук. конф. студ., асп. і мол. учених з міжн. участю "Хімічні проблеми сьогодні." – Вінниця, 2016. – С. 77. (усна доповідь).
21. Ардан Б. Р. Кристалічна інженерія  $\pi$ -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 // Збірн. тез доп. IX Укр. наук. конф. студ., асп. і мол. учених з міжн. участю "Хімічні проблеми сьогодні." – Вінниця, 2016. – С. 58. (усна доповідь).
22. Лук'янов М.Ю. Кристалічна інженерія галогенідних  $\pi$ -комплексів Cu(I) з S-алільними похідними деяких гетероциклів / М.Ю. Лук'янов, **Ю.І. Сливка**, В.В. Кінжибало, М.Г. Миськів // Збірн. тез доп. XVIII Наук. молод. конф. "Проблеми та досягнення сучасної хімії". – Одеса, 2016. – С. 116. (заочна участь).
23. **Slyvka Yu.** Synthesis and structure characterization of copper(I) iodide  $\pi$ -complexes with allyl derivatives of 1,2,4-triazole and 1,3,4-thiadiazole / Yu. Slyvka, V. Kinzhybalo,

О. Hordiichuk, T. Bednarchuk, M. Mys'kiv // Book Abs. "59 Konwersatorium Krystalograficzne" (Polish Crystallogr. Meet. – Wrocław, Poland, 2017. – P. 244–245. (стендова доповідь).

24. **Сливка Ю. І.** Синтез та кристалічна будова  $\pi$ -комплексів Ag(I) з алільними похідними 1,3,4-тіадіазолу / Ю. І. Сливка, М. Ю. Лук'янов, О. В. Павлюк, М. Г. Миськів // Збірн. тез доп. X Укр. наук. конф. студ., асп. і мол. учених з міжн. участю "Хімічні проблеми сьогодення." – Вінниця, 2017. – С. 101. (стендова доповідь).

25. **Slyvka Yu. I.** Synthesis and crystal structure of  $\text{CuClO}_4$   $\pi$ -complexes with N-allylbenzotriazole. / Yu. I. Slyvka, M. Yu. Luk'yanov // Збірн. тез доп. XIX Наук. молод. конф. "Проблеми та досягнення сучасної хімії". – Одеса, 2017. – С. 84. (заочна участь).

26. **Сливка Ю.** Особливості будови перших  $\pi$ -комплексів Cu(I) та Ag(I) з алільним похідним 1,3,4-оксадіазолу / Ю. Сливка, А. Федько, Є. Горешнік, М. Миськів // Збірн. наук. праць XVI Наук. конф. "Львівські хімічні читання – 2017." – Львів, 2017. – С. Н14. (стендова доповідь).

27. **Slyvka Yu.** Copper(I) and silver(I)  $\pi$ -complexes with allyl derivatives of azoles: synthetic routes and some features of their crystal engineering / Yu. Slyvka, V. Kinzhybalo, O. Hordiichuk, T. Lis, M. Mys'kiv // Book Abs. "60 Konwersatorium Krystalograficzne" – Wrocław, Poland, 2018. – P. 19–20. (усна доповідь).

28. Hordiichuk O. R. Crystal engineering of copper(I) and silver(I)  $\pi$ -complexes with 1,2,4-triazoles allyl-derivatives / O. R. Hordiichuk, **Yu. I. Slyvka**, M. G. Mys'kiv // Book Abs. I Int. (XI Ukr.) sci. conf. of stud. and young sci. "Current Chem. Probl. – Vinnytsia, Ukraine, 2018. – P. 89. (усна доповідь).

29. **Slyvka Yu. I.** Structural chemistry of copper(I)  $\pi$ -complexes with allyl esters of some heterocyclic substituted acetic acids / Yu. I. Slyvka, E. A. Goresnik, M. G. Mys'kiv // Book Abs. I Int. (XI Ukr.) sci. conf. of stud. and young sci. "Current Chem. Probl. – Vinnytsia, Ukraine, 2018. – P. 115. (стендова доповідь).

30. **Сливка Ю. І.** Особливості синтезу і будови  $\pi, \sigma$ -координаційних сполук купруму(I) з алільними похідними азолів / Ю. І. Сливка, О. Р. Гордійчук, М. Г. Миськів // Тези доп. XX Укр. конф. з неорг. хімії за уч. закорд. вчених. – Дніпро, 2018. – С. 31. (усна доповідь).

31. **Сливка Ю.І.** Синтез та кристалічна будова комплексів Cu(I) з алільними похідними 1,2,3-триазолів / Ю.І. Сливка, М.І. Дзіковська // Збірн. тез доп. XX Наук. молод. конф. "Проблеми та досягнення сучасної хімії." – Одеса, 2018. – С. 87. (заочна участь).

32. **Slyvka Yu.** Heterometallic and mixed-valence copper(I/II)  $\pi$ -coordination compounds with 1,2,4-triazole allyl-derivative: synthesis, structure and some properties / Yu. Slyvka, O. Hordiichuk, V. Kinzhybalo, T. Bednarchuk, O. Bednarchuk, J. Jędryka, I. Kityk, M. Mys'kiv // Book Abs. "61 Konwersatorium Krystalograficzne". – Wrocław, Poland, 2019. – P. 215–216. (стендова доповідь).

33. **Сливка Ю.** Особливості утворення і будови  $\pi$ -комплексів Cu(I) та Ag(I) з алільними похідними азолів / Ю. Сливка, М. Миськів // Збірн. наук. праць XVII Наук. конф. "Львівські хімічні читання – 2019." – Львів, 2019. – С. ПЗ. (пленарна доповідь).

## АНОТАЦІЯ

**Сливка Ю.І. Структурна хімія  $\pi$ -комплексів Cu(I) та Ag(I) з алільними похідними азолів.** – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія (102 – Хімія). – Львівський національний університет імені Івана Франка МОН України, Львів, 2020.

Дисертаційна робота присвячена розробці синтетичних підходів, встановленню будови та основних принципів кристалічної інженерії  $\pi$ -комплексів купруму(I) та аргентуму(I) з алільними похідними азолів (1,2,3-триазолу, 1,2,4-триазолу, тетразолу, 1,3,4-тіадіазолу, 1,3,4-оксадіазолу), а також дослідженню нелінійно-оптичних властивостей  $\pi$ -координаційних сполук купруму(I) на предмет генерації другої та третьої оптичних гармонік. Методом змінно-струмного електрохімічного синтезу та безпосередньою взаємодією компонентів синтезовано і досліджено будову 107 нових координаційних сполук, серед яких 80  $\pi$ -комплексів купруму(I) та 22  $\pi$ -комплекси аргентуму(I) на основі 31 органічного ліганду – алільних похідних азолів. Рентгенівським методом монокристалу встановлено кристалічну будову всіх 107 координаційних сполук та 6 органічних аліл-вмісних лігандів. Кристалохімічний аналіз  $\pi$ -комплексів дозволив виокремити основні способи організації координаційних фрагментів (та вузлів), а також проаналізувати аспекти взаємодії  $Me-(C=C)$ . Проведено низку квантово-хімічних обчислень. Для кристалів  $\pi$ -комплексів купруму(I) виявлено високу ефективність фотоіндукованої генерації другої та третьої оптичних гармонік.

**Ключові слова:** купрум(I), аргентум(I),  $\pi$ -комплекси, алільні похідні, азоли, триазоли, тетразоли, оксадіазоли, тіадіазоли, змінно-струмний електрохімічний синтез, кристалічна структура, кристалохімічний аналіз, спектроскопія ЯМР та ІЧ, спектроскопія комбінаційного розсіювання, квантово-хімічні розрахунки, магнітні властивості, нелінійно-оптичні властивості.

## АННОТАЦИЯ

**Сливка Ю.І. Структурная химия  $\pi$ -комплексов Cu(I) и Ag(I) с аллильными производными азолов.** – Квалификационная научная работа на правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия (102 – Химия). – Львовский национальный университет имени Ивана Франко МОН Украины, Львов, 2020.

Диссертационная работа посвящена разработке синтетических подходов, установлению строения и основных принципов кристаллической инженерии  $\pi$ -комплексов меди(I) и серебра(I) с аллильными производными азолов (1,2,3-триазола, 1,2,4-триазола, тетразола, 1,3,4-тиадиазола, 1,3,4-оксадиазола), а также исследованию нелинейно-оптических свойств  $\pi$ -координационных соединений меди(I) на предмет генерации второй и третьей оптических гармоник. Методом переменного-токового электрохимического синтеза и непосредственным взаимодействием компонентов синтезировано и исследовано строение 107 новых координационных соединений, среди которых 80  $\pi$ -комплексов меди(I) и 22

$\pi$ -комплекса серебра(I) на основе 31 органического лиганда – аллильных производных азолов. Рентгеновским методом монокристалла установлено кристаллическое строение всех 107 координационных соединений и 6 органических аллил-содержащих лигандов. Кристаллохимический анализ  $\pi$ -комплексов позволил выделить основные способы организации координационных фрагментов (и узлов), а также проанализировать аспекты взаимодействия  $Me-(C=C)$ . Проведен ряд квантово-химических вычислений. Для кристаллов  $\pi$ -комплексов меди (I) выявлена высокая эффективность фотоиндуцированной генерации второй и третьей оптических гармоник.

**Ключевые слова:** медь(I), серебро(I),  $\pi$ -комплексы, аллильные производные, азолы, триазолы, тетразолы, оксадиазолы, тиadiaзолы, переменного-токовый электрохимический синтез, кристаллическая структура, кристаллохимический анализ, спектроскопия ЯМР и ИК, спектроскопия комбинационного рассеяния, квантово-химические расчеты, магнитные свойства, нелинейно-оптические свойства.

## SUMMARY

**Slyvka Yu.I. Structural chemistry of Cu(I) and Ag(I)  $\pi$ -complexes with allyl derivatives of azoles.** – Qualifying scientific work with the manuscript copyright.

Thesis for a scientific degree of Doctor of Chemical Sciences in speciality 02.00.01 – Inorganic Chemistry (102 – Chemistry). Ivan Franko National University of Lviv, MES of Ukraine, Lviv, 2020.

The thesis is devoted to the development of synthetic approaches, crystal structure investigation and exploration of main crystal engineering features of copper(I) and silver(I)  $\pi$ -complexes with allylic derivatives of azoles (triazole, tetrazole, thiadiazole, oxadiazole), as well as to the investigation of their non-linear optical properties. Using the alternating-current electrochemical technique as well as by the direct reactions 107 novel coordination compounds (among which 80 copper(I)  $\pi$ -complexes and 22 silver(I)  $\pi$ -coordination compounds with allyl derivatives of azoles) have been obtained and structurally studied. 31 Organic ligands, *N*-, *O*- and *S*-allyl (both mono- and diallyl) derivatives of azoles (1,2,3-triazole, 1,2,4-triazole, tetrazole, 1,3,4-oxadiazole and 1,3,4-thiadiazole) were designed and synthesized. A variety of methods of obtaining qualitative, suitable for X-ray structural analysis crystals of copper(I) and silver(I)  $\pi$ -coordination compounds and for further investigation of their properties have been developed. The new approaches for the alternating-current electrochemical method were offered in order to obtain ionic crystalline olefin-copper(I) coordination compounds as well as to the crystallization of heterometallic Cu(I)/Ag(I), Cu(I)/Fe(II) and Cu(I)/Zn(II)  $\pi$ -complexes with the above allyl-containing ligands. All obtained 107 coordination compounds as well as 6 organic allylic ligands (based on 1,2,3-triazole, tetrazole and 1,3,4-thiadiazole) were studied using single crystal X-ray diffraction. Use of the isomer mixture (1- and 2-allylbenzotriazole) for  $\pi$ -complex preparation under the *ac*-electrochemical condition leads to isomer-selective complexation of them with different copper(I) salts: despite the solvent type, 1-allylbenzotriazole forms crystals of copper(I) halide complexes and  $\pi$ -complexes of  $CuNO_3$  and  $Cu_2SiF_6$ ; 2-allylbenzotriazole reveals a tendency to be bound with other ionic Cu(I) salts, in particular, with single-charged organic  $ClCH_2COO^-$  and inorganic  $BF_4^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $HSO_4^-$

anions. The formation of 1D chains in the presence of the latter is explained by the equivalent donor capabilities of both N1 and N3 heteroatoms. Starting from the alcohol-water solution of  $\text{CuSiF}_6$  and N-allylbenzotriazole, acidified by  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ , under *ac*-electrochemical condition for the first time managed to obtain compound with rare case of  $\text{Cu}^+ - \text{FSiF}_5^{2-}$  interaction between copper(I) as “soft acid” and “hard base” – fluorine atom from hexafluorosilicate-anion. Coordination of the olefin bond to the Cu(I) in the presence of  $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$  and *p*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$  anions was observed for the first time. A thorough crystal chemical analysis of the structures of copper(I)  $\pi$ -complexes based on allyl derivatives of azoles allowed us to identify 55 ways of coordination constructions (and nodes) organizations, covering the range from isolated fragments with terminal anions to the polymeric frameworks. The formation of 3D-coordination polymers was not observed in the structure of  $\pi$ -compounds of Cu(I) ionic salts. Instead, dimeric isolated fragment  $\{\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{X})_2\}$  (where X – anion or solvent molecule) with N,N,(C=C)-chelate-bridging coordination mode of organic ligand was found as the most tolerant fragment in the case of such copper(I) salts. Quantum chemical DFT calculations (geometry optimization, electron structure calculation, calculations of dipole moment, hyperpolarizability and theoretical Raman and UV-VIS spectra) allowed to explain the main features of the  $\pi$ -complexes structures and their properties. Detailed analysis of the compound's Raman spectra was made on the basis of computed vibrational spectra. Nonlinear optical (NLO) investigation of obtained crystalline copper(I)  $\pi$ -complexes revealed a high efficiency laser stimulated second harmonic generation (SHG) and third harmonic generation (THG). The studied samples possess the SHG and THG efficiency equal to 30÷100% and higher with respect to the known NLO materials. The effect is caused by a specific electron structure of coordination  $\pi$ -junction.

In this work the coordination behavior of allyl derivatives of triazole, tetrazole, oxadiazole and thiadiazole regarding to Ag(I) have been studied for the first time. In the crystal structures of the corresponding  $\pi$ -compounds (with the above organic ligands) we succeeded to select 10 main types of coordination  $\pi$ -junction. Most of the last were aroused due to  $\pi$ -coordination of  $\eta^2$ -allyl group to the  $\text{Ag}^+$  ions in six-membered cycle  $\{\text{Ag}_2\text{N}_4\}$ , formed by two [-N-N-] pairs of two heterocyclic rings. In the four of mentioned types trigonal-bipyramidal coordination of the central ion was observed. In contrast to copper(I), in the structure of silver(I)  $\pi$ -complexes the central ion is much more often coordinated simultaneously by two allylic C=C bonds, while lower efficiency of Ag-(C=C) interaction enables the role of the allyl radical as a poorly coordinated center. The two olefin  $\text{AgSiF}_5$   $\pi$ -compounds were obtained and structurally studied for the first time.

**Keywords:** copper(I), silver(I),  $\pi$ -complexes, allyl derivatives, azoles, triazole, tetrazole, oxadiazole, thiadiazole, alternating-current electrochemical synthesis, crystal structure, crystal chemical analysis, NMR, IR and Raman spectroscopy, quantum chemical calculations, magnetic properties, nonlinear optical properties.

Підписано до друку 11.03.20  
Формат 60x84/16. Папір офсетний.  
Друк на різнографі. Зам. №11/03-1  
Ум. друк. арк. 1,9  
Наклад 100 прим.

Видавництво “Галич-Прес”  
Видавець ФОП Король І.В.  
м. Львів, вул. Гнатюка, 17  
Ел. пошта: lvivprint@ukr.net. Тел. 096-59-88-924  
Свідоцтво ДК №5353 від 24.05.2017 р.