

ВИСНОВКИ

1. Методом змінно-струмного електрохімічного синтезу вперше отримано кристали 22 нових комплексів купруму(I) та проведений їх повний рентгеноструктурний аналіз. Серед них:
 - 7 молекулярних π, n -комплексів та 1 n -комплекс купрум(I) хлориду і броміду з алільними похідними альдімінів, оксимом та азином алілацетону;
 - 10 цвіттер-іонних π -комплексів купрум(I) хлориду, броміду і нітрату з алільними похідними гуанідинію, ізотіуронію та альдімінію;
 - 4 катіонні комплекси купрум(I) нітрату, трифторацетату, сульфату і гексафторсилікату з 4-алілтіосемікарбазидом.
2. Координаційне оточення атома Cu(I) є тригонально-пірамідальним. В граничних випадках реалізується тетраедрична та плоско-тригональна координація. На відміну від раніше досліджених π -комплексів Cu(I) віддалення апікального ліганду від ц.а. відбувається лише за рахунок міграції атома Металу до площини екваторіальних лігандів. Міцне зв'язування структуроформуючих лігандів з атомом Купруму та участь ліганду в системі міцних водневих зв'язків забезпечують жорсткість координаційних поліедрів, в яких атоми Металу більше пристосовуються до свого оточення, ніж реалізують власні стереохімічні вподобання.
3. Встановлено, що донорні властивості азометинових атомів Нітрогену спадають в ряді функціональних груп: $>C=N-R$, $>C=N-OH$ та $>C=N-N=C<$. Найближчим аналогом до альдімінової групи є нітрильна, до оксимної – аміногрупа в складі аліламінів, до азинової – кінцева група $-NH_2$ в молекулі тіосемікарбазиду. В купрогалогенідних π -комплексах за участю найбільш донорних N-вмісних груп реалізуються лише роздільні π - та n -типи координації атомів Металу. Напрявленість і конформаційна жорсткість функціональних груп в азометинових лігандах та похідних тіосемікарбазиду вигідно відрізняє їх від лігандів нітрильної чи аміної природи, які в першу чергу задовільняють стереохімічні вимоги металоцентру. Виявлені особливості можуть бути використані при розробці лігандів з заданими координаційними властивостями.

4. Атоми Галогену в оточенні ц.а. по-різному обмежують його донорно-акцепторні властивості. При заміні атомів Cl на Br послаблюється взаємодія Cu-(C=C) та Cu-N. Атоми Br схильні займати апікальне по відношенню до ц.а. положення, атоми Cl – екваторіальне.
5. Показано, що особливість поведінки протонованих азометинових лігандів щодо Cu(I) полягає у конформаційній жорсткості їх N-вмісних фрагментів. Позбавлені ступенів вільності атоми Гідрогену втрачають характерну для типових органічних сполук індивідуальну напрямленість водневих контактів. Вся азометинова група оптимально орієнтується в структурі, задовільняючи стереохімічні вимоги усіх Н-зв'язків. Така поведінка несе в собі структуроформуючу роль ліганду: з одного боку, водневі зв'язки впливають на будову неорганічного фрагменту, з іншого – жорстка фіксація частини органічної молекули зменшує ефективність π -взаємодії.
6. Виявлені стереохімічні особливості азометинової, тіоамідної та нітрато-груп зумовлені напрямленістю електронних пар відповідно при атомах N, S та O. Напрявлена координація з Cu(I) характерна також для 6-членних π, n - та 5-членних N,S-хелатних циклів. Утворення останнього за участю молекули 4-алілтїосемікарбазиду у структурах $[\text{Cu}(\text{ATCK})\text{NO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{Cu}(\text{ATCK})\text{CF}_3\text{COO}]$, $[\text{Cu}_2(\text{ATCK})_2(\text{SO}_4)]$ та $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{ATCK})(\text{H}^+\text{ATCK})\text{SiF}_6]$ приводить до виключно ефективної взаємодії Cu-(C=C). Причиною цього є ортогональність фрагменту N-Cu-S, що знаходиться в екваторіальній площині лігандів.