

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Різноманіття координаційних сполук завдячує широкому спектру органічних речовин, що використовуються в якості лігандів. Особливої уваги заслуговує цілеспрямований синтез комплексів з заданими координаційними властивостями. Його проведення залежить від наявності специфічних для конкретного металоцентру лігандів, розрахованих на досягнення певних особливостей будови комплексу. Серед структуроформуючих чинників, що можуть бути використані при розробці таких лігандів, є: напрямленість функціональних груп щодо потенційної взаємодії з центральним атомом; жорсткість окремих структурних фрагментів ліганду; наявність хелатних груп, за допомогою яких можна досягнути заданої геометрії координаційного оточення; здатність функціональних груп до утворення міцних водневих зв'язків. Ці властивості є характерні для азометинових лігандів та похідних тіосемікарбазиду, традиційних комплексонів в хімії *p*- та *d*-елементів [1, 2].

Використання одночасно структуроформуючих лігандів та  $\pi$ -взаємодії Cu-(C=C) є визначальними елементами в цілому ряді прикладних процесів: фіксації атому Металу в нехарактерному координаційному оточенні з подальшим використанням активованого центрального атому для зворотнього зв'язування молекул O<sub>2</sub> та CO; синтезі високостійких люмінесцентних  $\pi$ -комплексів; енантіоселективному перетворенні олефінів з попереднім зв'язуванням з хіральною азометиновим комплексом Cu(I), а також фотохімічній ізомеризації з метою регенерації сонячної енергії. Проте вивчено лише декілька структур таких сполук, а систематичні дослідження  $\pi$ -комплексів купруму(I) з азометиновими лігандами та похідними тіосемікарбазиду раніше не проводились.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Робота виконана на кафедрі неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка у відповідності з науково-тематичними програмами Міністерства освіти і науки України за науковим напрямком 70 “Наукові основи хімічної технології створення нових неорганічних речовин і матеріалів, комплексної хіміко-технологічної переробки сировини України” по темі “Структурна динаміка  $\pi$ -взаємодії солей міді(I) з алільними

похідними азометинів і гетероциклів та похідних ацетилену”, номер державної реєстрації 0197U018122. Дисертант виконував експериментальні дослідження з синтезу та рентгеноструктурного аналізу  $\pi$ -комплексів Cu(I) з алільними похідними азометинів.

**Мета і задачі дослідження.** Мета роботи – вивчити специфіку поведінки структуроформуючих лігандів, алільних похідних азометинів та тіосемікарбазиду в  $\pi$ -комплексах купруму(I). Для її досягнення в роботі вирішувались такі завдання: отримання комплексних сполук у вигляді монокристалів, їх повний рентгеноструктурний і кристалохімічний аналіз.

*Об’єкт дослідження:* стереохімічні особливості поведінки азометинових і тіосемікарбазидної груп та їх вплив на  $\pi$ -взаємодію Cu-(C=C).

*Предмет дослідження:* кристалічні структури комплексів купруму(I) з алільними похідними азометинів та тіосемікарбазиду.

*Методи дослідження:* змінно-струмний електрохімічний синтез комплексів купруму(I) у формі якісних монокристалів; рентгеноструктурний аналіз синтезованих сполук; кристалохімічний аналіз одержаних даних.

**Наукова новизна одержаних результатів.** Методом змінно-струмного електрохімічного синтезу вперше отримано 22 нові комплекси з маловивченими щодо координації купрумом(I) класами органічних лігандів: алільними похідними альдімінів, оксиму та азину ацетону, солей гуанідинію, ізотіуронію та альдімінію, а також тіосемікарбазиду. Проведено повний рентгеноструктурний аналіз одержаних сполук. Вперше виявлено ряд особливостей структуроформуючої поведінки лігандів та їх вплив на  $\pi$ -взаємодію Cu-(C=C).

**Практичне значення одержаних результатів.** Виявлені стереохімічні особливості координації лігандів до Cu(I) можуть бути використані для прогнозування будови ще не досліджених сполук, при розробці лігандів з заданими координаційними властивостями. Отримані результати можуть бути корисними для фахівців, які працюють над проблемами фіксації атома металу в нехарактерному координаційному оточенні з подальшим використанням активованого центрального атома для

зворотнього зв'язування молекул  $O_2$  і  $CO$  чи фотохімічної ізомеризації таких комплексів з метою регенерації сонячної енергії.

**Особистий внесок здобувача.** Постановка задачі досліджень виконувалась при безпосередній участі дисертанта. Аналіз літературних даних, експериментальна робота з синтезу органічних лігандів та комплексних сполук, розрахунки по визначенню їх кристалічної структури, кристалохімічний аналіз та обговорення результатів проведені автором дисертації самостійно, при обговоренні з науковим керівником. Масиви експериментальних інтенсивностей монокристалів отримували спільно з старшим науковим співробітником В.М. Давидовим на кафедрі неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка. Дифракційні масиви для кристалів комплексів з 4-алілтїосемікарбазидом отримані доктором Dieter Schollmeyer'ом, Інститут органічної хімії університету імені Гутенберга, Майнц, Німеччина. Дві статті та трое тез доповідей опубліковані спільно з д.х.н. доцентом В.В. Олійником (Український державний лісотехнічний університет, Львів), професором Т. Гловяком (Іститут хімії Вроцлавського університету, Польща), д.х.н. доцентом Б.М. Михалічком, к.х.н. старшим науковим співробітником Є.А. Горешником та аспіранткою кафедри неорганічної хімії О.П. Мельник (Львівський національний університет імені Івана Франка).

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати роботи були представлені на наступних конференціях:

1. Львівські хімічні читання. Львів, 29-30 травня 1997 та 27-28 травня 1999.
2. Национальная кристаллохимическая конференция. Черноголовка (Россия), 24-29 мая 1998.
3. V International Seminar on Physics and Chemistry of Solids. Zloty Potok (Poland), May 19-22 1999.
4. I Всеукраїнська конференція "Сучасні проблеми неорганічної хімії". Київ, 12-14 жовтня 1999.
5. I Всеукраїнська конференція студентів та аспірантів "Сучасні проблеми хімії". Київ, 18-19 травня 2000.

6. XII-th winter school on Coordination Chemistry. Karpacz (Poland), December 4-8 2000.
7. XV Українська конференція з неорганічної хімії з міжнародною участю. Київ, 4-6 вересня 2001.

**Публікації.** За матеріалами дисертації опубліковано 12 статей та 8 тез доповідей на конференціях.