

Облікова картка дисертації

I. Загальні відомості

Державний обліковий номер: 0418U001303

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 30-03-2018

Статус: Захищена

Реквізити наказу МОН / наказу закладу:



II. Відомості про здобувача

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Ардан Богдан Романович

2. Ardan Bogdan Romanovich

Кваліфікація:

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Вид дисертації: кандидат наук

Аспірантура/Докторантура: так

Освітньо-наукова програма зі спеціальності: Не застосовується

Дата захисту: 14-03-2018

Спеціальність за освітою: Хімія

Місце роботи здобувача: Львівський національний університет імені Івана Франка

Код за ЄДРПОУ: 02070987

Місцезнаходження: вул. Університетська 1, Львів, Львівська обл., 79000, Україна

Форма власності:

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

III. Відомості про організацію, де відбувся захист

Шифр спеціалізованої вченої ради (разової спеціалізованої вченої ради): Д 35.051.10

Повне найменування юридичної особи: Львівський національний університет імені Івана Франка

Код за ЄДРПОУ: 02070987

Місцезнаходження: вул. Університетська 1, Львів, Львівська обл., 79000, Україна

Форма власності:

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

IV. Відомості про підприємство, установу, організацію, в якій було виконано дисертацію

Повне найменування юридичної особи: Львівський національний університет імені Івана Франка

Код за ЄДРПОУ: 02070987

Місцезнаходження: вул. Університетська 1, Львів, Львівська обл., 79000, Україна

Форма власності:

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

V. Відомості про дисертацію

Мова дисертації:

Коди тематичних рубрик:

Тема дисертації:

1. Синтез та стереохімія π -комплексів солей купруму(I) з алільними похідними 1,3,4-тіадіазолів
2. Synthesis and stereochemistry of π -complexes of copper(I) salts with allyl derivatives of 1,3,4-thiadiazole

Реферат:

1. Дисертаційна робота присвячена зміннострумному електрохімічному (та, частково, прямому) синтезу комплексів купруму(I) з N- чи S-алільними похідними 1,3,4-тіадіазолу і встановленню особливостей впливу органічного ліганду на будову результуючої координаційної сполуки та основних закономірностей у змінах структури комплексів. Виявити роль слабких взаємодій у кристалічній інженерії отриманих сполук. У вигляді якісних монокристалів отримано 22 нові сполуки купруму(I), серед яких один π -комплекс з азанідним аніоном та 21 π -комплекс Cu(I); проведено дослідження їх кристалічної будови методом монокристалу. Окрім цього, для вивчення їх будови використано методи ІЧ та раманівської спектроскопії, проведено квантовохімічні (DFT) розрахунки, а також кристалохімічний аналіз результатів експерименту. Це перші металокомплекси з алільними похідними 1,3,4-тіадіазолів, з якими не було відомо жодного металокомплексу, хоча вихідні ліганди вже були раніше описані в літературі. Встановлено закономірності побудови координаційних сполук купруму(I) з алільними похідними 1,3,4-тіадіазолу, а також з'ясовано вплив слабких взаємодій на їх архітектуру. Спектральні дані підтверджують значну силу Cu(I)-(C=C) взаємодії для

досліджених сполук. Як ліганди досліджені 2-аліламіно-5-метил-1,3,4-тіадіазол (L1); 2-аліламіно-5-феніл-1,3,4-тіадіазол (HL2); 2,5-біс(аліламіно)-1,3,4-тіадіазол (L3); 2-алілтіо-5-аміно-1,3,4-тіадіазол (L4); 2,5-біс(алілтіо)-1,3,4-тіадіазол (L5). Встановлено, що моноалільні похідні 1,3,4-тіадіазолу поводять себе як тридентатні л,п-ліганди та проявляють тенденцію до формування стійких катіонних димерних фрагментів $\{Cu_2L_2\}^{2+}$ (L1, L4) (типово – центросиметричних), в яких вони координовані до металічних центрів за допомогою олефінового зв'язку C=C та двох атомів нітрогену N двох сусідніх молекул лігандів. Диалільні похідні (L3, L5) проявляють себе як тетрадентатні хелатно-місткові ліганди, координуючись до кожного з двох атомів Cu(I) одним атомом нітрогену тіадіазольного циклу та одним подвійним зв'язком алільної групи. Координаційний фрагмент при цьому доповнюється завдяки містковій функції атомів відповідних аніонів (Cl, H₂NSO₃). Показано, що зв'язок C=C алільної групи, перебуваючи в молекулі ліганду разом із амінною(тіольною) групами та тіадіазольним циклом успішно виборює місце в координаційному поліедри купруму(I). Варто зауважити, що в жодному з досліджуваних комплексів алільовна аміно- чи тіоло-група в координації металу участі не бере, на відміну від нітрогенів тіадіазольного циклу, імовірно – через певні просторові утруднення та значну стабілізацію три-шестичленних димерів $\{Cu_2L_2\}^{2+}$. Координаційні сполуки $[Cu_2(L1)_2]SiF_6 \cdot \{C_6H_6\}$ та $[Cu_2(L4)_2(H_2O)(SiF_6)] \cdot CH_3CN \cdot H_2O$ (обидва – л-комплекси) є другим та третім виявленими прикладами рідкісної взаємодії CuI-F (SiF₆²⁻) між л-координованим йоном купруму(I) та флуором гексафлуоросилікат-аніону. Показано, що завдяки зміні кількості алільних груп в молекулі органічного ліганду можна одержувати структурні фрагменти різної архітектури. У дисертаційній роботі вперше – методом зміннострумного електрохімічного синтезу (та частково безпосередньою взаємодією компонентів) отримано у вигляді якісних монокристалів 22 нові сполуки з алільними похідними 1,3,4-тіадіазолу, серед них – 1 п-комплекс та 21 л-комплекси купруму(I); – для алільних л-комплексів купруму(I) проведено DFT-розрахунки щодо оптимізації геометрії структури та інтерпретації спектрів; – встановлено основні закономірності зміни будови цих сполук в залежності від ліганду, а також вплив слабких взаємодій на архітектуру згаданих комплексів. Практичне значення одержаних результатів полягає у наступному: – Отримані результати містять знання про кристалічну структуру вперше добутих л-комплексів купруму(I) з алільними похідними 1,3,4-тіадіазолу, її аналіз та встановлення закономірностей поглиблюють розуміння стереохімії л-координаційних сполук купруму(I) з гетероатомними гетероциклічними лігандами. – Результати можуть бути використані фахівцями, котрі працюють у галузях металокомплексного каталізу, кристалічної інженерії та створення нових функціональних матеріалів. – Дані рентгеноструктурного дослідження більшості сполук поповнили Кембриджський банк кристалографічних даних.

2. The thesis is dedicated to alternating current electrochemical and direct synthesis of copper(I) complexes with N- and S-allyl derivatives of 1,3,4-thiadiazole and to determine influence of organic ligands on the compounds structures. A role of weak interactions in crystal engineering of studied complexes has been showed. New 22 compounds of copper(I) have been synthesized, among which 1 – p-complex with azanide anion and 21 л-complexes. Single crystal XRD, IR- and Raman spectroscopies as well as DFT calculations have been performed to find out composition and structure of the obtained compounds. The compounds obtained are the very first examples of complexes with allyl derivatives of 1,3,4-thiadiazole, despite the fact that ligands have been described in literature long ago. Spectral data confirm the efficiency of Cu(I)-(C=C) interaction in discussed compounds. As ligands were used 2-(allyl)amino-5-methyl-1,3,4-thiadiazole (L1); 2-(allyl)amino-5-phenyl-1,3,4-thiadiazole (HL2); 2,5-bi(allyl)amino-1,3,4-thiadiazole (L3); 5-amino-2-(allyl)thio-1,3,4-thiadiazole (L4); 2,5-bi(allyl)thio-1,3,4-thiadiazole (L5). It has been found that monoallyl derivatives of 1,3,4-thiadiazole play a role of tridentate л,п-ligands and tend to form stable cationic dimers $\{Cu_2L_2\}^{2+}$ (L1, L4) (typically – centrosymmetrical), in which olephinic bond C=C and two nitrogen atoms N from two adjacent ligand molecules are coordinated to the copper(I) centre. Diallyl derivatives (L3, L5) act somewhat different - as a tetradentate ligands, being coordinated to two Cu(I) atoms by means of only one nitrogen of aromatic ring and one double bond of allyl group. Coordination fragment is supplemented by means of bridged function of involved anions (Cl⁻, H₂NSO₃⁻). C=C bond of allyl group whilst being in ligand molecule with amino- and thio- groups and thiadiazole heteroatoms

successfully occupies a basal position in a trigonal prism of copper(I) atom. It is interesting to note that $[\text{Cu}_2(\text{L}1)_2\text{SiF}_6 \cdot \{\text{C}_6\text{H}_6\}]$ and $[\text{Cu}_2(\text{L}4)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{SiF}_6)] \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (both – π -complexes) are the second and the third known examples of rare CuI–F (SiF₆²⁻) interaction between π -coordinated copper(I) ion and hexafluorosilicate anion. It is shown that by means of changing the number of allyl groups in ligand molecule structural fragments with predefined characteristics can be obtained. In the thesis for the first time – by means of alternating current electrochemical synthesis (and, partially, direct synthesis) 22 new compounds with allyl derivatives of 1,3,4-thiadiazole have been obtained as good single crystals; including 1 σ -complex and 21 π -complexes of copper(I) salts; – for allyl π -complexes of copper(I) DFT-calculations for geometry optimization and spectra interpretation have been carried out; – the main patterns of structure changes of obtained complexes depending on ligand type as well as role of weak interactions on their architecture have been discussed. Practical value of the obtained results is: – Obtained results contain knowledge about crystal structure of new π -complexes of copper(I) salts with allyl derivatives of 1,3,4-thiadiazole, and its analysis. – Results may be in particular use for fields of metalorganic catalysts, crystal engineering and constructing new functional materials with predefined characteristics. – Single crystal XRD data of most obtained compounds deposited to the Cambridge Crystal Structure Database (CCDC).

Державний реєстраційний номер ДіР:

Пріоритетний напрям розвитку науки і техніки:

Стратегічний пріоритетний напрям інноваційної діяльності:

Підсумки дослідження:

Публікації:

Наукова (науково-технічна) продукція:

Соціально-економічна спрямованість:

Охоронні документи на ОПВ:

Впровадження результатів дисертації:

Зв'язок з науковими темами:

VI. Відомості про наукового керівника/керівників (консультанта)

VII. Відомості про офіційних опонентів та рецензентів

Офіційні опоненти

Рецензенти

VIII. Заключні відомості

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові
голови ради**

Каличак Ярослав Михайлович

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові
головуючого на засіданні**

Каличак Ярослав Михайлович

