

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського

На правах рукопису

Орисик Світлана Іванівна

**УДК 546.9+546.7+546.562+546.47+547-304.6+
+547-304.3+547-305+546.05+544.02**

**КООРДИНАЦІЙНА ХІМІЯ РЯДУ 3d, 4d-МЕТАЛІВ
З АМБІДЕНТАТНИМИ ФУНКЦІОНАЛЬНО ЗАМІЩЕНИМИ
ГІДРАЗИДАМИ, ІМІНАМИ ТА КАРБОТІОАМІДАМИ**

02.00.01 – неорганічна хімія

ДИСЕРТАЦІЯ

на здобуття наукового ступеня

доктора хімічних наук

Науковий консультант

Пехньо Василь Іванович

член-кореспондент НАН України

доктор хімічних наук, професор

КИЇВ-2016

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	9
ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ В РОБОТІ ЛІГАНДІВ.....	11
ВСТУП.....	13
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	23
1.1. Досягнення та перспективи хімії платинових металів.....	23
1.1.1. Стан Ru(III), Rh(III) та Pd(II) в солянокислих та хлоридних розчинах.....	26
1.1.2. Конкурентна координація. Способи координації амбідентатних органічних лігандів в комплексах Ru(III), Rh(III) та Pd(II).....	33
1.1.3. Біологічно активні комплекси ПМ.....	38
1.1.4. Методи визначення платинових металів, їх переваги та недоліки.....	48
1.1.4.1 Реагенти для визначення платинових металів.....	50
1.2. Хімія біометалів.....	53
1.2.1. Біометали в координаційній хімії.....	55
1.2.1.1. Структурний аналіз стереобудови п'яти- і шестичленних бісхелатів 3d-металів.....	55
1.3. Азометини як ліганди координаційних сполук.....	62
1.4. Гідразони: властивості та комплексуєча здатність до перехідних металів.....	66
1.4.1. Фізіологічно активні комплекси гідразонів.....	70
1.5. Тіосемикарбазони в координаційній хімії перехідних металів	73
1.5.1. Фізіологічно активні тіосемикарбазони та комплекси на їх основі.....	79
1.5.2. Тіосемикарбазони як аналітичні реагенти для іонів перехідних металів.....	81
1.5.3. Комплексні сполуки тіосемикарбазонів як каталізатори органічних реакцій.....	82

1.6.	Оксими: властивості та комплексуюча здатність до іонів перехідних металів.....	83
1.7.	Висновки до розділу 1.....	89
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ТА МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТУ.....		94
2.1	Вихідні речовини.....	94
2.2	Фізико-хімічні методи аналізу.....	96
2.2.1	Елементний хімічний аналіз.....	96
2.2.2	Метод електронної спектроскопії (ЕСП).....	97
2.2.3	Інфрачервона спектроскопія (ІЧ).....	97
2.2.4	Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (РФС).....	98
2.2.5	Сpektри ядерного магнітного резонансу (ЯМР) на ядрах протонів (^1H) та карбону (^{13}C).....	98
2.2.6	Термічний аналіз.....	99
2.2.7	MALDI-TOF мас-спектрометрія.....	100
2.2.8	Монокристальний рентгеноструктурний аналіз.....	100
2.2.9	Екстракційно-фотометричний метод.....	101
2.2.9.1	Розроблені методики вилучення Ru(III), Rh(III) та Pd(II) з модельних розчинів їх хлоридів екстракційно-фотометричним методом.....	102
2.2.9.2	Визначення Ru(III) в присутності Co(II) та Fe(II) в модельних розчинах їх солей екстракційно-фотометричним методом.....	104
2.2.9.3	Визначення та вилучення Ru(III)/Rh(III) у відпрацьованому електроліті рутеніювання/родіювання екстракційно-фотометричним методом	106
2.2.9.4	Визначення та розділення Ru(III), Rh(III) та Pd(II) в модельних розчинах їх хлоридів на основі карботіоаміду H_2L^{23} як аналітичного реагенту.....	107
2.3	Дослідження біологічної активності комплексних сполук.....	108

2.4	Методики синтезу координаційних сполук Ru(III) і Rh(III) на основі заміщених гідразидів $H_2L^1-H_2L^{12}$	108
2.4.1	Синтез комплексів молекулярного типу $[M(HL)_2Cl_2]$, $[Rh(HL)_3]$ та $[Ru(HL)_2Cl]$	108
2.4.2	Синтез комплексів катіонного типу $[M(HL)(H_2O)_2Cl]Cl$ та $[M(HL)_2]Cl$	109
2.4.3	Синтез біядерних комплексних сполук Ru(III) складу $[Ru_2(HL)_2Cl_4(H_2O)_2]$ та $[Ru_2(HL)_4Cl_2]$	111
2.4.4	Синтез комплексних сполук аніонного або молекулярного типу $K[ML_2]$, $[ML(H_2O)_2Cl]$ та $[ML(HL)]$	112
2.5	Методики синтезу координаційних сполук Cu(II) на основі заміщених гідразидів $H_2L^{10}-H_2L^{13}$	114
2.6	Методики синтезу координаційних сполук Rh(III), Pd(II) з похідним саліцилальдіміну HL^{14}	116
2.7	Методики синтезу координаційних сполук Co(II), Ni(II), Cu(II), Ru(III), Rh(III), Pd(II) на основі <i>E(Z)</i> -ізомерів гідроксиімінооцтових кислот $H_2L^{15,16}$	118
2.8	Методики синтезу координаційних сполук Rh(III), Pd(II), Zn(II), Ni(II) і Cu(II) на основі <i>N</i> -(піридин-2-іл)морфолін-4-карботіоаміду HL^{17}	123
2.9	Методики синтезу координаційних сполук Zn(II), Pd(II) на основі 1-аліл-3-(піридин-2-іл)тіосечовини HL^{18}	127
2.10	Методики синтезу координаційних сполук Ru(III), Rh(III) і Pd(II) на основі 2-(4,6-диметилпіримідин-2-іл)- <i>N</i> -фенілгідразинкарботіоаміду (H_2L^{19}).....	128
2.11	Методики синтезу комплексів Pd(II) на основі 2-(5,6-диметил-4-оксо-3,4-дигідротієно[2,3- <i>d</i>]піримідин-2-іл)- <i>N</i> -фенілгідразинкарботіоаміду (H_2L^{20}).....	130
2.12	Методики синтезу комплексів Rh(III), Pd(II) та Pt(II) на основі 2-(2-гідроксибензоїл)- <i>N</i> -метилгідразинкарботіоаміду (H_3L^{21}).....	131

2.13	Методики синтезу комплексів Ni(II), Pd(II) а Zn(II) на основі 2-(2-гідроксибензиліден)- <i>N</i> -фенілгідразинкарботіоаміду (H_2L^{22})..	133
2.14	Методики синтезу координаційних сполук Fe(III), Co(III), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Ru(III), Rh(III), Pd(II) на основі <i>N</i> -аліл-2-(2-гідроксибензиліден)гідразинкарботіоаміду (H_2L^{23}).....	134
2.15	Висновки до розділу 2.....	138
РОЗДІЛ 3. КОМПЛЕКСИ Ru(III), Rh(III) ТА Cu(II) НА ОСНОВІ ФУНКЦІОНАЛЬНО ЗАМІЩЕНИХ ГІДРАЗИДІВ		139
3.1.	Вплив рН середовища на таутомерну рівновагу заміщених гідразидів та спосіб їх координації до іонів Ru(III) і Rh(III) в комплексах катіонного, аніонного та молекулярного типу.....	139
3.2.	Спектральні характеристики комплексів Ru(III), Rh(III) з заміщеними гідразидами H_2L^1 - H_2L^{12}	143
3.3.	Електронний вплив донорних та акцепторних замісників в молекулах гідразидів на характер зв'язку M-L	158
3.4.	Термічна стійкість комплексів Ru(III) та Rh(III) з гідразидами	160
3.5.	Гідразиди як аналітичні реагенти для визначення Ru(III) і Rh(III) в модельних розчинах та електролітах	166
3.6.	Дослідження впливу умов синтезу на тип координації гідразидів H_2L^{10} , H_2L^{13} в комплексах Cu(II). Синтез, кристалічна будова та спектральні характеристики КС	178
3.6.1.	Спектральні характеристики комплексів Cu(II) з <i>N'</i> -(2-гідроксибензиліден)-2-фенілацетогідразидом (H_2L^{10})	187
3.7.	Висновки до розділу 3.....	191
РОЗДІЛ 4. КОМПЛЕКСИ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ З ФУНКЦІОНАЛЬНО ЗАМІЩЕНИМИ ІМІНАМИ: САЛІЦИЛАЛЬДІМІНОМ HL^{14} ТА <i>E</i> (<i>Z</i>)-ІЗОМЕРАМИ ГІДРОКСИІМІНООЦТОВИХ КИСЛОТ $H_2L^{15,16}$		195
4.1.	Вплив рН середовища на спосіб координації саліцилальдіміну HL^{14} та будову різнотипних комплексів Rh(III) і Pd(II).....	196

4.1.1.	Структура іонних асоціатів $(HL')_2[RhCl_6]Cl \times 2CHCl_3$ (123) та $HL'[PdCl_4]$ (124) за даними РСА	197
4.1.2.	Спектральні характеристики координаційних сполук Rh(III) та Pd(II) на основі саліцилальдіміну HL^{14}	199
4.2.	Вплив ізомерії гідроксиімінооцтових кислот H_2L^{15} , H_2L^{16} на спосіб їх координації з іонами Co(II), Ni(II), Cu(II), Ru(III), Rh(III), Pd(II) та будову комплексів	204
4.2.1.	Кристалічна будова $E-H_2L^{16}$ та комплексів 125, 130, 131.....	208
4.2.2.	Спектральні характеристики $Z(E)$ -ізомерів 2-(2-амінотіазол-4-іл)-2-гідроксиімінооцтової кислоти ($Z-H_2L^{15}$, $E-H_2L^{16}$) та їх комплексів з іонами Co(II), Ni(II), Cu(II), Ru(III), Rh(III), Pd(II).....	211
4.3.	Висновки до розділу 4.....	222

РОЗДІЛ 5. КОНКУРЕНТНА КООРДИНАЦІЯ ТІОСЕЧОВИН ТА ТІОСЕМІКАРБАЗИДІВ В КОМПЛЕКСАХ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Ru(III), Rh(III) та Pd(II).....		223
5.1.	Дослідження впливу дентатності, таутомерних форм тіосечовин $HL^{17}-H_3L^{22}$, природи металу-комплексоутворювача та умов синтезу на стереобудову різнотипних комплексів	224
5.1.1.	Комплекси 3d, 4d-металів на основі <i>N</i> -(піридин-2-іл)морфолін-4-карботіоаміду HL^{17}	225
5.1.1.1.	Будова комплексів перехідних металів на основі <i>N</i> -(піридин-2-іл)морфолін-4-карботіоаміду (HL^{17}) за даними рентгеноструктурного аналізу	229
5.1.1.2.	Спектральні характеристики комплексів перехідних металів на основі тіосечовини HL^{17}	237
5.1.2.	Комплекси Zn(II), Pd(II) на основі 1-аліл-3-(піридин-2-іл)тіосечовини HL^{18}	245
5.1.2.1.	Будова комплексів Zn(II), Pd(II) з HL^{18} за даними рентгеноструктурного аналізу	247

5.1.2.2.	Спектральні характеристики комплексів Zn(II), Pd(II) з HL ¹⁸ ...	249
5.1.3	Координаційні сполуки Ru(III), Rh(III) і Pd(II) на основі 2-(4,6-диметилпіримідин-2-іл)- <i>N</i> -фенілгідразинкарботіоаміду (H ₂ L ¹⁹)	254
5.1.3.1.	Будова комплексу [PdL ¹⁹ Cl ₂] (156) за даними рентгеноструктурного аналізу	257
5.1.3.2.	Спектральні (ЕСП, ІЧ, РФС, ЯМР ¹ H (¹³ C)), характеристики карботіоаміду H ₂ L ¹⁹ та комплексів Ru(III), Rh(III) і Pd(II) на його основі	257
5.1.4.	Комплекси Pd(II) на основі 2-(5,6-диметил-4-оксо-3,4-дигідротієно[2,3- <i>d</i>]піримідин-2-іл)- <i>N</i> -фенілгідразинкарботіоаміду (H ₂ L ²⁰).....	262
5.1.4.1.	Будова комплексів [Pd(HL ²⁰)Cl(PPh ₃)]·DMFA (159), [Pd ₂ (L ²⁰) ₂ (PPh ₃) ₂]·SPPPh ₃ ·3DMFA (160) за даними РСА.....	263
5.1.4.2	Спектральні (ІЧ, ЕСП, ЯМР ¹ H) характеристики карботіоаміду H ₂ L ²⁰ та комплексу [Pd(HL ²⁰)Cl(PPh ₃)]·DMFA (159).....	266
5.1.5.	Комплексоутворення Rh(III), Pd(II) та Pt(II) з 2-(2-гідроксибензоїл)- <i>N</i> -метилгідразинкарботіоамідом (H ₃ L ²¹).....	269
5.1.5.1.	Спектральні (ІЧ, ЕСП, РФС і ЯМР ¹ H) характеристики комплексів Rh(III), Pd(II) та Pt(II) з карботіоамідом H ₃ L ²¹	272
5.1.6	Дослідження впливу таутомерних форм ліганду на будову координаційного вузла в комплексах Ni(II), Pd(II) і Zn(II) з 2-(2-гідроксибензиліден)- <i>N</i> -фенілгідразинкарботіоамідом (H ₂ L ²²)	281
5.1.6.1	Спектральні (ІЧ, ЕСП, ЯМР ¹ H, ¹³ C) характеристики комплексів Ni(II), Pd(II) і Zn(II) з карботіоамідом H ₂ L ²²	287
5.2.	Особливості координації та внутрішньолігандне перегрупування <i>N</i> -аліл-2-(2-гідроксибензиліден)гідразинкарботіоаміду (H ₂ L ²³) в умовах синтезу різнотипних комплексів 3 <i>d</i> , 4 <i>d</i> -металів	292
5.2.1.	Дослідження впливу таутомерних форм карботіоаміду H ₂ L ²³ та	

природи металу на геометрію координаційного поліедру в комплексах Fe(III), Co(III), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Ru(III), Rh(III), Pd(II).....	292
5.2.2. Спектральні характеристики КС d-металів 170-185 на основі <i>N</i> - аліл-2-(2-гідроксибензиліден)гідразинкарботіоаміду (H_2L^{23})	300
5.3. <i>N</i> -Аліл-2-(2-гідроксибензиліден)гідразинкарботіоамід H_2L^{23} як реагент для визначення, вилучення та розділення Ru(III), Rh(III) і Pd(II) в сумісній їх присутності	321
5.4. Висновки до розділу 5.....	325
РОЗДІЛ 6 БІОЛОГІЧНА АКТИВНІСТЬ КОМПЛЕКСІВ.....	329
6.1 Вивчення впливу <i>Z</i> - і <i>E</i> -ізомерів гідроксиімінооцтових кислот $Z-H_2L^{15}$, $E-H_2L^{16}$ та їх комплексів Pd(II), Cu(II) на <i>про</i> - и <i>анти</i> - проліферацію ендотеліальних клітин лінії HeLa.....	329
6.2 Висновки до розділу 6.....	334
ВИСНОВКИ	335
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	339
ДОДАТОК А	388
ДОДАТОК Б	394
ДОДАТОК В	402

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ПМ – платинові метали

КС – комплексні(а) сполуки(а) або, координаційні(а) сполуки(а)

ІА – іонні асоціати

MALDI-TOF – матрично асоційована лазерна десорбція

ESI – електроспрей іонізація

ТПД МС - термопрограмована десорбція з мас-детектуванням

ІЧ – інфрачервона спектроскопія

ЕСП – електронні спектри поглинання

РФС – рентгенофотоелектронна спектроскопія

ЯМР – ядерний магнітний резонанс

РСА – рентгеноструктурний аналіз

РРК – регулятор росту клітин

НАА – нейтронно-активаційний аналіз

АЕС ІЗП – атомно-емісійна спектрометрія з індуктивно зв'язаною плазмою

СХА – спектрохімічний аналіз

ААС – атомно-абсорбційна спектрометрія

ВКС – внутрікомплесні сполуки

ГСА – гідразони саліцилового альдегіду

ТСК – тіосемикарбазони

ДМСО – диметилсульфоксид

АО – атомна орбіталь

МО – молекулярна орбіталь

СМО – молекулярна спин-орбіталь

СГ – спінова густина

СП – смуги поглинання

АФ (AF) – астрафлоксин

ОГ – оптична густина

КВ – координаційний вузол

ДМФА – диметилформамід

АПК – абсолютна плоска конфігурація

СПл – середньоквадратична площа

ЖМКО – теорія «Жорстких, м'яких кислот і основ» Пірсона

Ar – арил

Ph – феніл

Pu – піридил

$E_{зв.}$ – енергія зв'язку

L – ліганд

M – метал

A – оптична густина

ППЗ – переходи з переносом заряду

ППЗЛМ – переходи з переносом заряду з ліганду на метал

ϵ – молярний коефіцієнт світлопоглинання

ν – валентні коливання або частота коливання

ν_{as} – асиметричні валентні коливання

ν_s – симетричні валентні коливання

$\Delta\nu$ – різниця між частотою коливання (відповідної функціональної групи в ІЧ спектрах) вихідного ліганду та комплексу

δ – деформаційні коливання (в ІЧ спектрах) або хімічний зсув (в ЯМР)

$\Delta\delta$ – різниця між хімічними зсувами (відповідних сигналів в спектрах ЯМР) вихідного ліганду та комплексу

м.ч. – мільйонна частка

eV – електронвольт

см^{-1} – обернені сантиметри

s – синглет, d – дублет, dd – дублет дублетний, t – триплет, m – мультиплет

ш – широкий або розширений

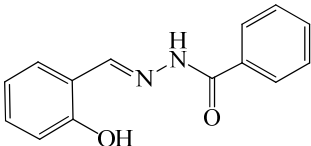
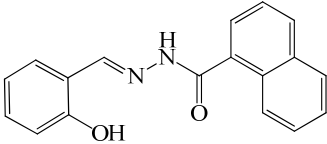
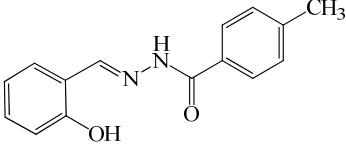
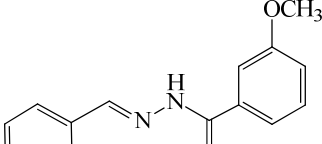
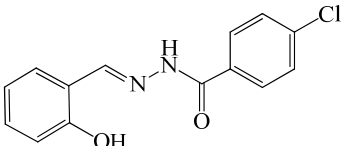
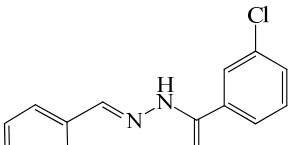
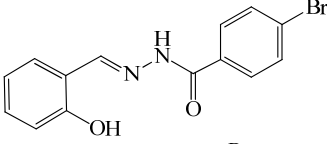
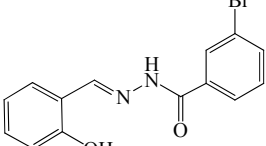
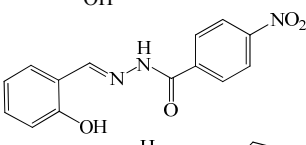
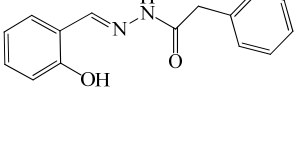
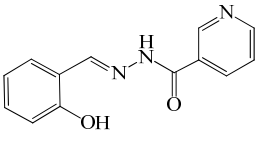
J або KSCB – константа спин-спінової взаємодії

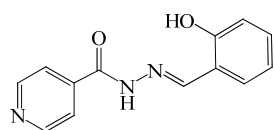
ФАО – феніларсеноксид

МП – мітохондріальні пори

МФ – мітохондріальний фактор

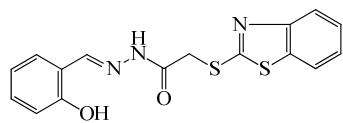
ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ В РОБОТІ ЛІГАНДІВ

Сполука	Назва ІЮПАК	Умовне позначення
	N'-(2-гідроксибензиліден)-бензогідразид	H ₂ L ¹
	N'-(2-гідроксибензиліден)-1-нафтогідразид	H ₂ L ²
	N'-(2-гідроксибензиліден)-4-метилбензогідразид	H ₂ L ³
	N'-(2-гідроксибензиліден)-3-метокисбензогідразид	H ₂ L ⁴
	4-хлоро-N'-(2-гідроксибензиліден)-бензогідразид	H ₂ L ⁵
	3-хлоро-N'-(2-гідроксибензиліден)-бензогідразид	H ₂ L ⁶
	4-бromo-N'-(2-гідроксибензиліден)-бензогідразид	H ₂ L ⁷
	3-хлоро-N'-(2-гідроксибензиліден)-бензогідразид	H ₂ L ⁸
	N'-(2-гідроксибензиліден)-4-нітробензогідразид	H ₂ L ⁹
	N'-(2-гідроксибензиліден)-2-фенілацетогідразид	H ₂ L ¹⁰
	N'-(2-гідроксибензиліден)-нікотиногідразид	H ₂ L ¹¹



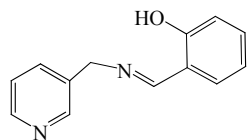
N'-(2-гідроксибензиліден)-
ізонікотиногідрозид

H₂L¹²



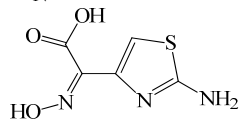
2-(бензотіазол-2-іл-тіо)-*N'*-(2-гідроксибензиліден)ацетогідрозид

H₂L¹³



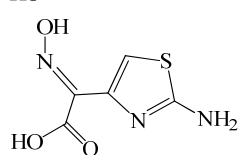
2-[(піридин-3-іл-метиліміно)-метил]-фенол

HL¹⁴



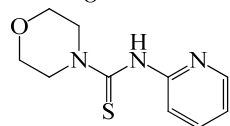
(*Z*)-2-(2-амінотіазол-4-іл)-2-гідроксиімінооцтова кислота

Z-H₂L¹⁵



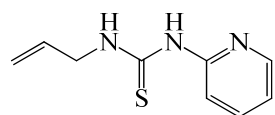
(*E*)-2-(2-амінотіазол-4-іл)-2-гідроксиімінооцтова кислота

E-H₂L¹⁶



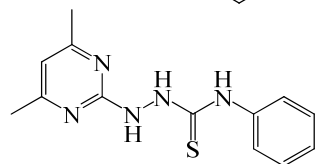
N-(піридин-2-іл)морфолін-4-карботіоамід

HL¹⁷



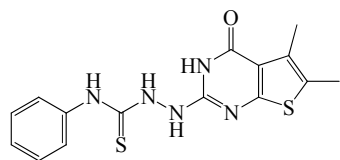
1-аліл-3-(піридин-2-іл)тіосечовина

HL¹⁸



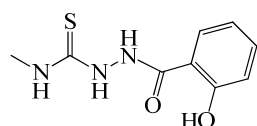
2-(4,6-диметилпіримідин-2-іл)-*N*-фенілгідрозинкарботіоамід

H₂L¹⁹



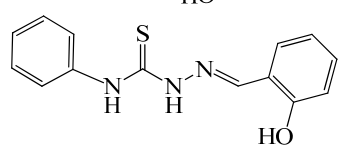
2-(5,6-диметил-4-оксо-3,4-дигідротієно[2,3-*d*]піримідин-2-іл)-*N*-фенілгідрозинкарботіоамід

H₂L²⁰



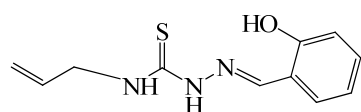
2-(2-гідроксибензоїл)-*N*-метилгідрозинкарботіоамід

H₃L²¹



2-(2-гідроксибензиліден)-*N*-фенілгідрозинкарботіоамід

H₂L²²



N-аліл-2-(2-гідрокси-бензиліден)гідрозинкарботіоамід

H₂L²³

ВСТУП

Актуальність теми. Розробка підходів до цілеспрямованого синтезу сполук заданої будови і властивостей для отримання сучасних функціональних матеріалів і біологічно активних речовин на основі перехідних металів та полідентатних лігандів залишається далеко не вирішеною проблемою сучасної хімії та суміжних наук: біології, медицини, фармакології тощо. Тому одним із пріоритетних завдань координаційної хімії є дослідження регіо- і стереоселективності перебігу реакцій комплексоутворення, факторів, що впливають на утворення моно-, бі- та поліядерних металокомплексних сполук та координаційних полімерів. При цьому, значна увага приділяється вивченню особливостей координації полідентатних органічних лігандів з O,N,S-донорними центрами різних функціональних груп (OH, NH, C=N, C=S, SH), встановленню природи хімічного зв'язку, таутомерії/ізомерії лігандів в координаційних сполуках, визначенню електронного впливу та будови замісників поліфункціональних молекул лігандів на склад, будову та фізико-хімічні властивості відповідних металокомплексів.

Встановлення закономірностей перебігу реакцій комплексоутворення перехідних металів з амбідентатними органічними лігандами сприяє більш глибокому розумінню природи багатьох метаболічних процесів, що протікають в живих організмах за участю ензимів і протеїнів, які містять в своєму активному центрі іони Fe^{3+} , $\text{Co}^{2+,3+}$, Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} та ін. Важливе значення такі дослідження мають для фармацевтичної хімії, оскільки металовмісні ензими і протеїни є біологічними мішенями, які використовуються в дизайні нових лікарських препаратів. Перспективними об'єктами для розробки нових фармацевтичних засобів є також і комплексні сполуки платинових металів (Ru^{3+} , Rh^{3+} , Pd^{2+} , Pt^{2+}) з функціонально заміщеними гідрازیдами, імінами та карботіоамідами, які проявляють високу фармакологічну активність (протираковий, протівірусний, протимікробний, протигрибковий тощо). Крім того, в сучасній аналітичній хімії і технології

платинових металів актуальною проблемою є розробка методів визначення, вилучення та розділення цих важливих хімічних елементів в промислових та природних об'єктах. Ефективними аналітичними реагентами для цієї мети є похідні гідразидів та карботіоамідів, для яких характерна селективність взаємодії з іонами платинових металів.

Таким чином, дослідження реакцій комплексоутворення 3d, 4d-металів з поліфункціональними гідразидами, імінами та карботіоамідами, які містять O,N,S-донорні атоми, встановлення закономірностей самозбірки металокомплексів, вивчення факторів, що впливають на склад і будову координаційних сполук, є актуальною задачею як з теоретичної, так і з практичної точки зору.

Зв'язок роботи із науковими програмами, планами, темами. Дисертація виконана у відділі «хімії комплексних сполук» Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України відповідно до плану науково-дослідних робіт: «Атомно-молекулярний дизайн, дослідження нових координаційних сполук платинових та 3-d металів з O,N,S-вмісними полідентатними органічними лігандами» (№ держреєстрації 0106U000507, 2006-2010 рр.); «Закономірності комплексоутворення (синтез, спектрально-структурна характеристика) різнофункціональних, гетерометальних координаційних сполук дорогоцінних та 3d-металів з модифікованими біоактивними лігандами (фосфоновими, гідроксамовими, амінокислотами, карботіоамідами та інш.)» (№ держреєстрації 0110U004514, 2011-2015 рр.); «Стратегія і шляхи хімічної гібридизації функціональних систем і речовин», розділ «Хімічне конструювання гібридних гетероциклічних координаційних сполук платинових та інших металів» (№ держреєстрації 0112U002295, 2012-2015 рр.); «Хімічне конструювання поліядерних металовмісних архітектур з O,N,S-донорними молекулами та похідними фосфонових кислот» – відповідно до конкурсу спільних наукових проектів НАН України – Російського фонду фундаментальних досліджень за розпорядженням Президії НАН України № 284 від 28.05.2010 (№

держреєстрації 0110U003783, 2010-2011 рр.); «Нові нанорозмірні кардіотонічні координаційні сполуки платинових металів з O,N,S-вмісними фізіологічно активними молекулами для корекції порушень функції серця та судин» (№ держреєстрації 0107U008500, 2007-2009 рр.); «Фізико-хімічні основи синтезу та спектрально-структурна характеристика різнофункціональних нанорозмірних координаційних сполук d-металів» програми «Фундаментальні проблеми наноструктурних систем, наноматеріалів, нанотехнологій» (розділ біонаносистеми; підрозділ № 4.2. фізико-хімічні основи синтезу та формування властивостей наноматеріалів медичного призначення), (№ держреєстрації 0110U003782, 2010-2014 рр.); «Різнофункціональні нанорозмірні координаційні сполуки d-металів на основі заміщених тіосечовин та гідроксиімінів» програми «Фундаментальні проблеми створення нових наноматеріалів і нанотехнологій» (№ держреєстрації 0115U001422, 2015-2019).

Мета і задачі дослідження. Мета роботи полягала в проведенні регіо- і стереоселективного синтезу моно-, бі- та поліядерних координаційних сполук ряду 3d, 4d-металів з O,N,S-вмісними похідними гідразидів, імінів і карботіоамідів, а також в дослідженні особливостей координації лігандів та визначенні факторів і закономірностей, що управляють самозбіркою відповідних металокомплексів – перспективних об'єктів аналітичної хімії та фармакології.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі основні задачі:

- визначити оптимальні умови синтезу (рН середовища, концентрація та стехіометрія вихідних компонентів, температура та час нагрівання реакційної суміші, природа розчинника) нових комплексів перехідних металів з полідентатними лігандами;
- вивчити роль природи лігандів (електронний вплив їх замісників, таутомерії, ізомерії, здатність до внутрішньомолекулярного перегрупування, і т.д.) та

природи ряду d-металів в розробці стратегії регіо- та селективного синтезу координаційних сполук;

- розробити методики синтезу та виділити в твердому стані моно-, бі- та поліядерні координаційні сполуки Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Ru(III), Rh(III) та Pd(II) з різнотипною координацією N,O-, N,S-, O,N,O-, O,N,S-вмісних гідразидів, імінів та карботіоамідів. Встановити їх склад, будову та фізико-хімічні властивості.
- встановити умови утворення та склад іонних асоціатів Ru(III), Rh(III), Pd(II), вивчити їх екстракцію в полярних і неполярних розчинниках.
- розробити аналітичний метод визначення, вилучення та розділення Ru(III), Rh(III), Pd(II) в сумісній їх присутності в модельних розчинах та промислових електролітах; визначити основні хіміко-аналітичні характеристики іонних асоціатів;
- дослідити протипухлинну активність різнотипних комплексів на основі *Z,E*-ізомерів гідроксиімінооцтових кислот в порівнянні з цисплатином з метою вибору найбільш перспективних для подальшого практичного застосування.

Об'єкти дослідження: моно- та біядерні комплекси Ru(III), Rh(III), Pd(II), Cu(II) з гідрازیдами; моноядерні комплекси Fe(III), Co(III), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Ru(III), Rh(III), Pd(II) з заміщеними карботіоамідами; поліядерні сполуки Cu(II) та координаційні полімери Pd(II), Cu(II) з гідрازیдами і карботіоамідами; комплекси Co(II), Ni(II), Cu(II), Ru(III), Rh(III), Pd(II) з заміщеними імінами.

Предмет дослідження: реакції комплексоутворення іонів перехідних металів з полідентатними органічними лігандами, які містять здатні до координації функціональні групи OH, NH, C=N, C=S, SH; умови утворення, склад, молекулярна будова координаційних сполук; особливості координації і таутомерія лігандів; поліморфізм комплексів; електронний вплив донорних та акцепторних замісників в молекулах лігандів на стійкість комплексів; формування змішанолігандних комплексів, внутрілігандне перегрупування; спектральні характеристики нових комплексних сполук; протипухлинна

активність комплексів Pd(II), Cu(II) з заміщеними імінами; екстракційно-фотометричне визначення та поетапне розділення Ru(III), Rh(III), Pd(II) з модельних розчинів їх хлоридів та електролітів.

Методи дослідження: елементний аналіз (C, H, N, S, Cl) для встановлення хімічного складу синтезованих сполук; ЕСП, $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ ЯМР та двомірний ЯМР для встановлення будови сполук у розчинах; ІЧ, РФС (N1s, Cl2p, S2p, Ru 3d_{5/2}, Rh3d_{5/2}, Pd 3d_{5/2}, Fe2p_{3/2}, Co2p_{3/2}, Ni2p_{3/2}), PCA для встановлення будови твердофазних зразків; диференціальний термічний аналіз (ДТА) для дослідження терморозкладу комплексів; MALDI-TOF мас-спектрометрія для встановлення молекулярного іона деяких комплексів; спектрофотометрія для визначення складу та констант нестійкості комплексів.

Наукова новизна одержаних результатів. Розроблено методики синтезу 119 нових комплексних сполук Ru(III), Rh(III), Pd(II), Cu(II) з похідними гідразидів, 48 нових комплексів Fe(III), Co(III), Ni(II), Cu(II), Zn(II) з карботіоамідами (похідними тіосечовини, тіосемикарбазиду та тіосемикарбазону), 18 нових координаційних сполук Co(II), Ni(II), Cu(II), Ru(III), Rh(III), Pd(II) з похідними імінів (заміщеними гідроксиімінооцтовими кислотами і саліцилальдімінами). Встановлено фактори, що впливають на перебіг реакцій комплексоутворення, вивчено особливості координації амбідентатних лігандів до іонів 3d, 4d-металів в залежності від геометричного розміщення нуклеофільних функціональних груп (NH, OH, C=N, C=S, C=O) та гетероциклів (тіазолу, піридину, піримідину, тієнопіримідину). Показано, що введення додаткових електронодонорних функціональних груп в молекули карботіоамідів, імінів і гідразидів збільшує їх дентатність та зумовлює утворення поліядерних або поліморфних структур, а також сприяє можливості їх внутрішньомолекулярного перегрупування.

Вивчено електронний вплив донорних та акцепторних замісників в молекулах O,N,O-вмісних гідразидів на стійкість комплексів Ru(III) та

Rh(III). Встановлено, що найстійкішими є комплекси з акцепторними замісниками, що обумовлено домінуванням в них дативного зв'язку $M-O_L$, який приводить до зміцнення зв'язку $M-L$ в цілому. На основі розрахованих констант нестійкості комплексів Ru(III), Rh(III) з похідними гідразиду показано, що всі використані гідразиди по впливу замісників на стійкість комплексів можна розташувати в наступний ряд: $H_2L^3 > H_2L^{10} > H_2L^1 > H_2L^2 > H_2L^4 > H_2L^{11} > H_2L^{12} > H_2L^7 > H_2L^5 > H_2L^9$ (табл. 1).

Вивчено вплив таутомерії лігандів на формування моно-, бі- та поліядерних комплексів перехідних металів в залежності від pH середовища. Показано, що в кислому середовищі (pH 1-2) гідразиди та карботіоаміди реагують з іонами перехідних металів в амідній чи тіонній молекулярній формі. Підвищення pH до 3-5 зумовлює можливість формування комплексів з одночасною координацією амідної/тіонної та імідольно/тіольної форм лігандів. Нейтральне або слаболужне середовище (pH 8-9) сприяє утворенню комплексів переважно з імідольною або тіольною формою лігандів. Встановлено, що низькоспінові комплекси Ni(II) з плоскочватратною геометрією поліедру утворюються тільки з тіольною таутомерною формою карботіоамідів, що пов'язано з формуванням спряженої системи зв'язків $Ph-C=N-N=(CS)-N$. Тіонна форма ліганду забезпечує формування комплексів Ni(II) з октаедричною формою координаційного вузла.

Для аніонних комплексів Ru(III), Rh(III) та Pd(II) з гідразидами та карботіоамідом H_2L^{23} виявлено утворення іонних асоціатів складу $AF[RuL_2]$, $AF[RhL_2]$, $AF[PdLCl]$, (де AF – ціаніновий барвник астрафлосин). Встановлено відмінність оптимальних умов їх утворення (pH середовища та часу настання рівноваги) та розраховані основні хіміко-аналітичні характеристики (константи нестійкості, коефіцієнт світлопоглинання, концентраційні межі виконання закону Бугера-Ламберта-Бера).

Розроблено методики синтезу змішанолігандних комплексів d-металів трьома шляхами: на основі 1) реакцій лігандного обміну; 2) реакцій гідролізу та окиснення вихідних лігандів з наступною координацією продуктів реакції

до іонів металів; 3) реакцій з внутрішньолігандним перегрупуванням та наступною координацією продуктів циклізації до центрального атому. Показано, що в координаційному вузлі комплексів Pd(II) з карботіоамідами атом S завжди розташовується в *транс*-положенні до Cl, а атом P – в *транс*-положенні до N, що пов'язано з явищем так званого «антисимбіозу» в *транс*-впливі.

Синтезовано низку ізоморфних комплексів Pd(II) та Ni(II), які відрізняються виключно характером міжмолекулярних взаємодій. Встановлено реалізацію в них «4+2» або «4+1» координації за рахунок додаткових слабких міжмолекулярних взаємодій M-N, M-S або M-H, що впливає на щільність упаковок та їх розчинність.

Вивчено вплив ізомерії похідних гідроксиімінооцтових кислот $Z\text{-H}_2\text{L}^{15}$ і $E\text{-H}_2\text{L}^{16}$ на різний спосіб їх координації до центрального атому та біологічну активність комплексних сполук. Доведено, що, на відміну від $Z\text{-H}_2\text{L}^{15}$, тіазольне ядро $E\text{-H}_2\text{L}^{16}$ не приймає участі в координації до іона металу. Натомість, відбувається протонування нітрогену тіазольного ядра та формування відповідних псевдогетероциклів.

Виявлено антипроліферативну дію комплексів Cu(II) і Pd(II) з *Z*-, *E*-ізомерами гідроксиімінооцтових кислот на клітини лінії HeLa (карцинома шийки матки). Визначені показники IC_{50} . Встановлено вплив сполук на мітотичний цикл клітин HeLa в порівнянні з цисплатином. Показано, що найбільшу цитотоксичну та проапоптичну активність виявив комплекс Pd(II) на основі $Z\text{-H}_2\text{L}^{15}$, який по геометричній будові є близьким до цисплатину та на порядок перевершує його дію.

Будову 4 лігандів та 41 синтезованого комплексу охарактеризовано методом рентгеноструктурного аналізу та задепоновано в Кембриджській базі структурних даних, що необхідно для вирішення фундаментальних завдань координаційної хімії d-металів та вносить суттєвий вклад у створення керованих складних багатокомпонентних систем із заданими властивостями на світовому рівні.

Практичне значення одержаних результатів.

Розроблено методики екстракційно-фотометричного методу визначення та поетапного розділення Ru(III), Rh(II) і Pd(II) із модельних розчинів в сумісній їх присутності та з електролітів родіювання (рутеніювання), що є важливим при переробці вторинної сировини платинових металів. Результати запатентовано в 2-х патентах України на корисну модель.

Виявлено ефективну антипроліферативну та цитотоксичну дію комплексів Cu(II) і Pd(II) на основі *Z*- і *E*-ізомерів гідроксиімінооцтових кислот на малигнізовані клітини, що робить їх перспективними речовинами для розробки протипухлинних препаратів.

Одержані ІЧ, ЕСП, РФС, ЯМР (^1H , ^{13}C) спектральні характеристики комплексів можуть бути застосовані для ідентифікації сполук схожої будови та як наглядний експериментальний матеріал при викладанні у ВУЗах спецкурсів «Координаційна хімія перехідних металів», «Фізико-хімічні методи дослідження комплексних сполук», «Синтез і спектроскопія неорганічних сполук», тощо.

Особистий внесок здобувача є визначальним на всіх етапах дослідження і полягає у загальній постановці завдання, у виборі об'єктів дослідження, аналізі, інтерпретації та узагальненні експериментальних даних, одержаних як самостійно, так і у співпраці з іншими дослідниками (співавторами робіт), у підготовці публікацій. Автор висловлює щирю подяку академіку НАН України Волкову Сергію Васильовичу та науковому консультанту, заслуженому діячу науки і техніки України, член-кореспонденту НАН України Пехню Василю Івановичу за допомогу у формулюванні наукових ідей та положень, що виносяться на захист та обговорення дисертаційного матеріалу; усім співавторам за сприяння в роботі та цінні поради при написанні статей та дисертації, зокрема к.х.н., ст.н.с. Зборовському Ю.Л. та к.х.н., ст.н.с. Орисик В.В. (Інститут органічної хімії НАН України) за розробку методик синтезу використаних в роботі органічних лігандів, заст. директора ІОХ НАН України д.х.н., проф. Вовку

М.В. за наукові поради та надання доступу до пошукової системи «Reaxys» і сприянні у вирішенні технічних завдань (елементний аналіз, запис спектрів ЯМР ^1H , ^{13}C досліджуваних сполук); к.х.н. Бонь В.В. (Department of Inorganic Chemistry, Dresden University of Technology), к.х.н. Дьяконенко В.В., к.х.н., ст.н.с Шишкіній С.В., д.х.н., проф. Шишкіну О.В. (Інститут монокристалів НАН України, м. Харків) та д.х.н. ст.н.с. Русанову Е.Б. (ІОХ НАН України) за проведення спільних рентгеноструктурних досліджень, уточнення структур та надання доступу до бази структурних даних; к.фіз.-мат.н., ст.н.с. Кордубану О.М. (Інститут металофізики ім. В.Г. Курдюмова НАН України) за дослідження комплексних сполук методом РФС; к.х.н., ст.н.с. Севериновській О.В. (Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка) за дослідження сполук методом MALDI-TOF мас-спектрометрії; член-кореспонденту НАН України Сагачу В.Ф., к.б.н., ст.н.с. Шиманській Т.В., д.м.н., проф. Дмитрієвій А.В. (Інститут фізіології ім. О.О. Богомольця НАН України) за спільні дослідження кардіотонічної активності комплексів Ru(III) і Rh(III) на основі похідних гідразидів; д.б.н., проф. Гарманчук Л.В. та к.б.н., м.н.с. Нікуліній В.В., асп. Ніколаєнко Т.В. (навчально-науковий центр «Інститут біології» Київського національного університету імені Тараса Шевченка) за дослідження цитотоксичної та проапоптичної дії комплексів Pd(II), Pt(II), Cu(II) на основі *E,Z*-ізомерів гідроксиімінооцтових кислот; а також к.х.н. Репіч Г.Г. і Рибачук Л.М. (ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України) та співробітнику ТОВ «Фармак» Жолоб О.О. за участь у спільному виконанні експерименту, наведеного в розділах 4, 5 дисертації.

Результати досліджень, що опубліковано у співавторстві, підготовлено здобувачем особисто або за його безпосередньої участі.

Апробація результатів дисертації. Матеріали дисертаційної роботи представлено на наступних конференціях: XXI–XXV Международных Чугаевских конференциях по координационной химии (г. Киев, Украина, 2003 г., г. Кишинев, Молдова, 2005 г., Одесса, Украина, 2007 г., Санкт-Петербург, РФ, 2009 г., г. Суздаль, РФ, 2011 г.); XVIII Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (г. Москва, РФ, 2006 г.); Международной конференции для

молодых ученых «Дифракционные методы исследования вещества: от молекул к кристаллам и наноматериалам» (Черноголовка, РФ, 2008 г.); The Younger European Chemists' Conference Highlights of European Chemistry Research and R&D (Brno, Czech Republic, 2005); The 13th International Conference on Biological Inorganic Chemistry (Vienna, Austria, 2007); The third International Conference on precious metals/ Platinum metals in the modern industry, hydrogen energy and life maintenance in the future (Beijing, China, 2008); 38th International Conference on Coordination chemistry (ICCC38, Jerusalem, Israel, 2008); Summer schools on Mathematical Crystallography (Nancy, France, 2010); The XVII-th International Conference "Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry" (Chişinău, Moldova, 2012); The 9th Parnas Conference on biochemistry and molecular biology PROTEINS: from Birth to Death (Kyiv, 2014); XVI–XIX Українських конференцій з неорганічної хімії за участю закордонних вчених (м. Ужгород, 2004 р., м. Львів, 2008 р., м. Харків 2011 р., м. Одеса 2014 р.); XXII–XXIII українських конференцій з органічної хімії (м. Ужгород, 2010 р., Чернівці, 2013 р.); V–VI Всеукраїнських наукових конференцій студентів та аспірантів Каразинські хімічні читання (м. Харків 2013, 2014 рр.); Междисциплинарной конференции «Биологические активные вещества и материалы: фундаментальные и прикладные вопросы получения и применения» (Новый Свет, 2013 г.), Конференції молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання – 2014», (Київ, 2014 р.); XIII International Scientific Conference of Young Scientists «Shevchenkivska vesna: life sciences» (Kyiv, 2015). Gastrointestinal Cancer Conference (St. Gallen, Switzerland 2016).

Публікації. За результатами дисертації опубліковано 36 статей у наукових фахових журналах, 23 тези доповідей, 4 патенти України на корисну модель та 1 патент на винахід.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація, яку викладено на 387 сторінках, включає список умовних позначень, вступ, 6 розділів, висновки, список цитованих джерел (569 найменувань) та 3 додатки (А-В). Об'єм основної частини, яка містить 116 рисунків, 59 таблиць та 27 схем, становить 338 сторінок.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Досягнення та перспективи хімії платинових металів

Хімія платинових металів (ПМ) – один з вагомих напрямків сучасної неорганічної, фізичної та координаційної хімії, що набув динамічного розвитку [1]. На основі вивчення властивостей і будови хлоридів платинових металів виникло поняття «Хімія кластерів» [2]. Сьогодні цей напрям бурхливо розвивається в теоретичному і прикладному плані. Поєднання унікальних фізичних і хімічних властивостей ПМ зробило їх незамінними в багатьох сферах практичної діяльності людства (табл. 1.1) [3-5].

Таблиця 1.1 – Галузі використання платинових металів (у %) [1]

Галузь	Pt	Pd	Rh	Ir	Ru
Хімічна	4.5	3.4	2.8	48	37
Електронна та електротехнічна	4.3	43.5	1.8	–	55
Виробництво автомобільних каталізаторів	31.6	26.5	89.5	–	–
Ювелірна	37.8	–	–	–	–
Скляна	4.7	–	3.7	–	–
Виробництво тиглів	7	–	–	8	–
Нафтохімічна	2.5	–	–	–	–
Закупки інвесторами	7.2	–	–	–	–
Інші	7.4	5.3	2.2	44	8

Хімічна технологія отримання ПМ, сполук і матеріалів на їх основі базується на особливостях хімічних властивостей цих елементів, які відрізняються різноманіттям ступенів окиснення, хімічних форм комплексів, складністю і неоднозначністю перетворень в розчинах (гідролітичних, окисно-відновних, фотохімічних), а також схильністю їх сполук до ізомеризації, полімеризації і т.п. Важливо підкреслити, що саме платиновим металам з їх дивовижною хімією зобов'язані своїми досягненнями і розвитком координаційна хімія та хімія металоорганічних сполук.

В результаті досліджень координаційних сполук платини академіком І.І. Черняєвим була відкрита закономірність *транс*-впливу лігандів [6]. Детальне вивчення комплексів рутенію і осмію з лігандами, які містять

кратні зв'язки, та отримані при цьому фундаментальні результати внесли вагомий вклад в теорію координаційних сполук та глибоко визначили проблему взаємного впливу лігандів [7, 8]. Важливим теоретичним положенням в координаційній хімії стало правило термічної ізомеризації комплексів, сформульоване спочатку на основі перетворень сполук Pt і Pd [9, 10]. Визначні успіхи в галузі хімії ПМ забезпечили цілеспрямований синтез десятків тисяч координаційних (і металоорганічних) сполук, які знайшли і ще знайдуть в майбутньому нові галузі практичного застосування.

Варто зазначити три напрямки в хімії, технології та застосуванні сполук ПМ, в яких було досягнуто значних успіхів: каталіз, синтез оксидних матеріалів з електронним типом провідності, отримання лікарських препаратів на основі координаційних сполук платини та паладію.

На основі каталітичних процесів з використанням ПМ та їх сполук створені багатотонажні виробництва технічно цінних неорганічних і органічних продуктів: азотна, сірчана, оцтова кислоти, аміак, хлор, каустична сода, добрива, вибухові речовини, високооктановий бензин, синтетичні миючі засоби, волокна, полімери та ін. З 70-х років XX століття Pt, Pd, Rh стали затребуваними автомобільною промисловістю для виготовлення каталізаторів доспалювання вихлопних газів автомобілів [11]. Це привело до істотних змін в структурі споживання ПМ і організації виробництва їх

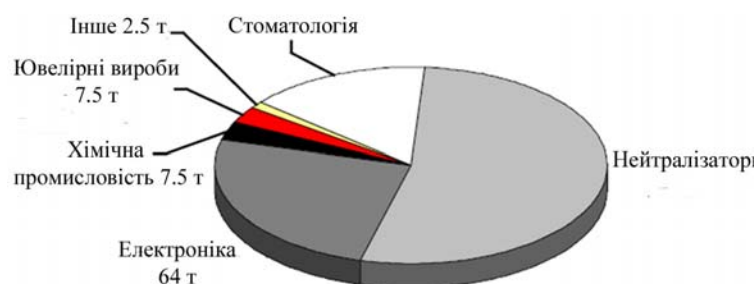


Рис. 1.1. Споживання Pd по галузям у Росії 1998 р.

сполук, що потребувало якісно нового підходу до системи виробництва і аналітичного контролю продукції. Як видно з рис. 1.1, на виробництво автомобільних каталізаторів (їх ще називають

нейтралізаторами) в Росії витрачається більше половини обсягу щорічного видобутку паладію [1].

Відкриття провідності діоксиду рутенію(IV) та виявлена в подальшому кореляція між електронною конфігурацією атома і типом провідності [12, 13] зумовили прогрес в електронній техніці. Ці досягнення дозволили здійснювати спрямований синтез простих і змішаних оксидів рутенію із заданими властивостями та виготовляти на їх основі резистивні пасти для гібридних інтегральних схем сучасної електронної техніки.

В останні десятиліття в сучасній медицині знайшли використання платинові препарати для лікування злоякісних новоутворень. Виявлення американським біологом Б. Розенбергом біологічної активності солі *цис*-дихлородіаміноплатини(II) (*цис*-ДДП) [14] та встановлення механізму її взаємодії з азотистими основами ДНК стимулювало розвиток досліджень по синтезу координаційних сполук інших платинових металів з антиканцерогенною активністю, про що викладено в розділі 1.1.3.

Слід відмітити, що розвиток паливно-енергетичного комплексу неможливий без розвитку виробництва рідкісних та платинових металів. Планетарний масштаб прийняла проблема нейтралізації вихлопних газів двигунів внутрішнього згорання. У зв'язку з цим попит на ринку автомобільних каталізаторів (які містять як основний компонент сполуки платинових і рідкоземельних металів) має стійку тенденцію до зростання. На сьогоднішній час з'явилися каталізатори нового покоління, що містять в якості одного з компонентів іридій в комбінації з платиною і родієм, призначені для очищення вихлопних газів двигунів з прямим уприскуванням бензину [15]. Дія автомобільного каталізатора безпосередньо залежить від якості залитого в машину бензину. Низька якість бензину (вміст у ньому сірковмісних органічних сполук) практично зводить каталітичний ефект нанівець. У свою чергу, створення прогресивних і високоефективних технологій основного органічного синтезу, крекінга та риформінга нафти, отримання високоякісного бензину без сірковмісних сполук, неможливо уявити без каталізаторів на основі рідкісних і платинових металів.

Таким чином, зростаючий попит на ПМ та їх препарати обумовлює

необхідність подальших досліджень хімічних властивостей цих елементів з метою удосконалення технологічних процесів, пов'язаних з отриманням ПМ та їх сполук. Водночас з цим, у країнах Європи зростає попит на вдосконалення та спрощення методів вилучення ПМ із вторинної сировини як з екологічних так і з економічних міркувань.

1.1.1. Стан Ru(III), Rh(III) та Pd(II) в солянокислих та хлоридних розчинах

Оскільки для синтезу нових координаційних сполук Ru(III), Rh(III) та Pd(II) використовують переважно водні солянокислі розчини їх хлоридів, в роботі розглянуто властивості хлоридів та стан комплексних форм Ru(III), Rh(III) та Pd(II) у розчинах. Крім того, переведення ПМ в розчин супроводжується в основному утворенням хлоридних комплексів з відносно простою будовою та високою розчинністю в водно-спиртових розчинах, та лабільністю Cl^- аніону до заміщення на інші донорні атоми.

Хлорид рутенію(III). В твердому стані існують три модифікації безводного RuCl_3 : α -, β -, та аморфної форми з різними фізико-хімічними властивостями. Чорні блискучі кристали пластинчатої форми α -модифікації нерозчинні у кислотах, воді, етанолі та інших органічних розчинниках. Коричневий дисперсний порошок β -модифікації розчинний в етанолі та кислотах і нерозчинний у воді, сірковуглеці, CCl_4 , CHCl_3 , етерах. Темно-коричневий аморфний порошок $\text{RuCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – дрібний гігроскопічний, розчинний у воді та спиртах [18]. В α -модифікації хлорид-аніони утворюють щільну кубічну упаковку, пустоти якої поперемінно заповнені шарами іонів Ru^{3+} . Іони рутенію в структурі β -модифікації формують ланцюгові координаційні вузли $(-\text{RuCl}_3-\text{RuCl}_3-\text{RuCl}_3-)$ октаедричної будови, в яких реалізується зв'язки Ru-Ru, $\text{Ru}-\mu_2\text{Cl}-\text{Ru}$ та $\text{Ru}-\text{Cl}_k$ [18].

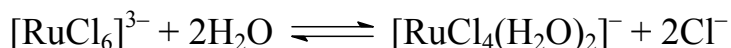
Протікання різних процесів гідролізу, конденсації, акватації, окиснення-відновлення обумовлює суперечливу інформацію щодо поведінки хлорокомплексів Ru(III) у воді та розчинах HCl . З цієї причини різні автори дають неоднозначну інтерпретацію фізико-хімічним характеристикам та

даним про рівновагу хлоровмісних сполук рутенію в розчинах. Зазвичай, розчини хлоридів рутенію містять суміш хлороаквакомплексів Ru^{3+} та Ru^{4+} у різних співвідношеннях.

В солянокислих розчинах для Ru(III) існують декілька комплексних форм загального складу $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_n\text{Cl}_{6-n}]^{3-n}$, одна з яких домінує в конкретних умовах. Наприклад, комплексний аніон $[\text{RuCl}_6]^{3-}$ домінує в 6–12 М HCl . В діапазоні концентрацій 2–6 М HCl переважає аніон $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$, який може бути присутнім також і в концентрованій соляній кислоті. При концентрації $\text{HCl} < 6$ моль/л, окрім $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$, в розчині присутні також іони $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$, $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$, $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ та іон $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ в *цис*-, *транс*-ізомерній формі [16–20]. Таким чином, аквахлоридні комплекси Ru(III) $[\text{RuCl}_{6-n}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3-n}$ існують при концентраціях $\text{HCl} > 4$ моль/л, утворення яких відбувається за наступною схемою:



В діапазоні концентрацій HCl 4.0–6.0 моль/л переважає наступна рівновага:



Це свідчить про те, що в кислих розчинах переважають процеси акватації. При кімнатній температурі для комплексних аніонів $[\text{RuCl}_6]^{3-}$ і $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$ в 3М розчині HCl характерна велика швидкість акватації, яка вповільнюється із зменшенням числа координованих хлорид-аніонів, для яких період напівобміну Cl^- на молекулу H_2O зростає від декількох секунд для $[\text{RuCl}_6]^{3-}$ до року для $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$ [19, 20].

Крім процесів акватації комплексні хлориди Ru(III) підлягають гідролізу, швидкість яких уповільнюється при підвищенні рН розчинів (рис. 1.1.2). При цьому, процес гідролізу проходить більш глибоко, якщо в розчині присутності не тільки аніонні, але і катіонні форми комплексів (в діапазоні $C_{\text{HCl}} = 0.1$ –1 моль/л), (рис. 1.2) [20, 21].

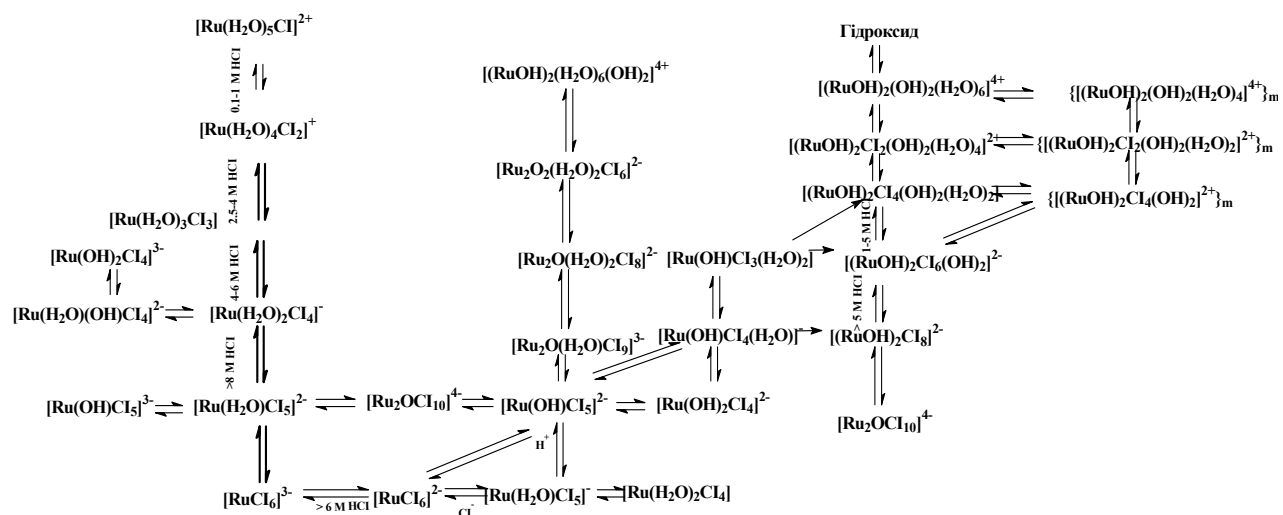


Рисунок 1.2 – Літературні дані схеми стану рівноваги в системі рутеній(III) – рутеній(IV) в солянокислих розчинах [21, 22].

Відомо, що в залежності від концентрації HCl рутеній може змінювати ступінь окиснення [23-26]. Трьохвалентна форма металу переважає в 6-12 М HCl [26]. В розчинах 1-6 М HCl присутні дві рівноважні форми із співвідношенням Ru:Cl=1:3 та 1:4. В таких умовах також можливе утворення комплексів $[(RuOH)_2(OH)_2Cl_6]^{2-}$, $[(RuOH)_2Cl_8]^{2-}$, $[Ru(H_2O)Cl_5]^-$, $[Ru(H_2O)_2Cl_4]$, $[Ru(OH)_2Cl_4]^{2-}$ та ін.

Димерний комплекс $[Ru_2OCl_{10}]^{4-}$ є кінцевим продуктом гідролізу $[RuCl_6]^{2-}$ при $C_{HCl} < 5$ М. Він є домінуючим і в діапазоні 6-11 М HCl та більш стійким до реакцій акваатації та гідролізу в порівнянні з іоном $[RuCl_6]^{2-}$. Однак, навіть при 11 М HCl в розчині можуть існувати наступні продукти акваатації $[Ru_2OCl_{10}]^{4-}$: $[Ru_2O(H_2O)_2Cl_8]^{2-}$ та $[Ru_2O(H_2O)Cl_9]^{3-}$ [20, 22]. При зменшенні рН розчину і концентрації Cl^- та збільшенні температури швидкість гідролізу збільшується. Так, процес гідролізу протікає протягом декількох діб при 25 °С, а при 75 °С закінчується за декілька десятків хвилин [22]. В літературних даних також є інформація, що в розчинах 4 М HCl співіснують комплексні іони $[Ru_2O_2(H_2O)_2Cl_6]^{2-}$ та $[Ru_2O(H_2O)_2Cl_8]^{2-}$ [26]. В 0.1 М HCl домінують біядерні та поліядерні форми Ru(IV) з реалізацією зв'язків Ru- μ_2 (OH)-Ru [23]. Зворотній перехід гідролізованих форм у вищі

хлорокомплекси проходить тільки в сторону утворення комплексу $[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}]^{4-}$ [20].

Таким чином, в залежності від різних факторів (концентрації Cl^- , pH, температури, часу і т. ін.) поведінка $\text{Ru}^{(\text{III})}$ та $\text{Ru}^{(\text{IV})}$ в солянокислих розчинах істотно змінюється.

Хлорид родію(III). В солянокислих та хлоридних водних розчинах родій знаходиться у формі комплексів, в яких проявляє ступінь окислення +3. В кристалічному стані виділені сполуки складу $\text{M}_3[\text{RhCl}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ і $\text{M}_2[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]$, де $\text{M} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{NH}_4^+, \text{Cs}^+$, та комплекси димерної будови $\text{K}_4[\text{Rh}_2\text{Cl}_{10}]$ і $(\text{NMe}_4)_3[\text{Rh}_2\text{Cl}_5]$ з хлоридними містками. Виділений також нестійкий комплекс родію(IV) – $\text{Cs}_2[\text{RhCl}_6]$, який розкладається при дії води з утворенням сполук Rh(III) та хлору [27, 28].

У воді та розчинах HCl, у залежності від pH середовища хлорокомплекси родію(III) при кімнатній температурі та нагріванні схильні до реакцій акваатації. Процес не супроводжується зміною ступеня окислення центрального атому. В результаті утворюються різноманітні аквахлорокомплекси родію(III) загального складу $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_n\text{Cl}_{6-n}]^{n-3}$, де $0 < n < 6$, що відбувається не тільки при акваатації іонів $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, але і при взаємодії перхлоратних розчинів, що містять катіон $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ з HCl. Хроматографічними методами виділено, та спектрально охарактеризовано всі комплекси складу $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_n\text{Cl}_{6-n}]^{n-3}$, де $0 < n < 6$ визначає ступінь акваатації (табл. 1.1) [29, 30].

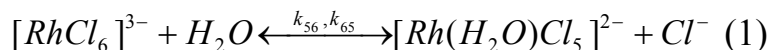
ЕСП водних розчинів поліядерних комплексів Rh(III) суттєво відрізняються від спектрів моноядерних комплексів. Так, в спектрі $[\text{Rh}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ присутня тільки одна смуга поглинання при $\lambda = 513 \text{ нм}$ (19493 см^{-1}), в той час як для його моноядерного аналога $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ – дві смуги поглинання у видимій області при 518 нм (19305 см^{-1}) та 412 нм (24271 см^{-1}) (табл. 1.2) [31]. Слід відмітити, що для Rh(III), як і для більшості октаедричних низькоспінових комплексів електронної конфігурації t_{2g}^6 , реакції заміщення протікають надзвичайно повільно [38, 39].

Таблиця 1.2 – Оптичні характеристики хлоро- та аквакомплексів Rh(III)*

Комплекс	λ , нм (ν , см^{-1})	ϵ , моль $^{-1}\text{см}^{-1}$	λ , нм (ν , см^{-1})	ϵ , моль $^{-1}\text{см}^{-1}$	λ , нм (ν , см^{-1})
$[\text{RhCl}_6]^{3-}$	518 (19305)	110	412 (24271)	90	250 (40000)
$[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$	503-507 (19880-19729)	73	400 (25000)	70	242 (41322)
<i>Цис</i> - $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$	484 (20661)	99.6	384 (26041)	78.2	223 (44843)
<i>Транс</i> - $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$	492 (20325)	101	393 (25445)	113	223 (44843)
<i>Фаци</i> - $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$	474 (21097)	68	376 (26595)	99.6	223 (44843)
<i>Мер</i> -- $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$	471 (21231)	77	370 (27027)	71.6	223 (44843)
<i>Цис</i> - $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$	448 (22321)	66	349 (28653)	55	220 (45454)
<i>Транс</i> - $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$	450 (22222)	76	357 (28011)	73	220 (45454)
$[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$	420 (23809)	-	327 (30581)	-	-
$[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	392, 396 (25510, 25252)	-	303-311 (33003-32154)	-	-

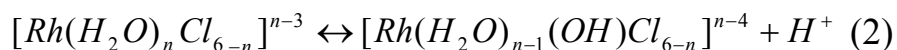
* – наведені параметри приведені згідно робіт [32-37]

Кінетика реакцій акватації $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ і анації $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$ ($\mu=4.0$, $\text{HClO}_4\text{-HCl}$) досліджена авторами при 25 °C [40]. Для реакції (1) визначені константи швидкості процесів акватації ($k_{65}=0.11 \text{ хв}^{-1}$) і анації ($k_{56}=0.013 \text{ моль}^{-1}\text{хв}^{-1}$).



Встановлено, що із зменшенням кількості координованих в комплексі хлорид-іонів швидкість таких реакцій зменшується. На думку авторів, наведені процеси протікають за механізмом дисоціації з утворенням проміжного комплексу квадратно-пірамідальної будови (реакція 2) [32].

Кислотна дисоціація аквагідроксокомплексів родію(III) описується рівнянням 2 ($n=0-6$):



При 55 °C та $\mu=0.1$ константи кислотної дисоціації pK_a для аквахлорокомплексів з $n=3, 2, 1$ складають 4.8 ± 0.1 , 6.0 ± 0.1 , 7.3 ± 0.1 відповідно. Крім акватації при розчиненні хлорокомплексів Rh(III) відбувається і гідроліз з утворенням гідроксо-хлороформ координаційних частинок. Якщо концентрація родію в розчині знаходиться в межах $5 \cdot 10^{-3}$ - $7.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, гідроліз починається при рН 3.3-4.5. В лужних розчинах

проходить швидке заміщення хлорид-іонів на OH^- і утворення поліядерних комплексів з високим ступенем полімеризації [37, 41]. Явище полімеризації характерне і для сильноокислих концентрованих розчинів хлорокомплексів родію(III). У твердому стані $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ та $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ є сумішами полімерів загального складу $(\text{H}_3\text{O})_3\text{Rh}_n\text{Cl}_{3n+3} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($n=20-50$). Утворення таких макромолекул розглядається як результат приєднання координаційно-ненасичених нейтральних частинок RhCl_3 до комплексу $\text{H}_3[\text{RhCl}_6]$ через місткові хлорид-іони. З часом в розведених розчинах проходить руйнування комплексів полімерної будови. Швидкість такого процесу менша, ніж швидкість акваатації та анації [42, 43].

Однак, в зв'язку з відсутністю достовірних значень термодинамічних та

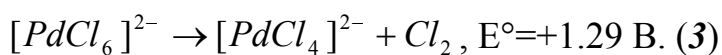
Таблиця 1.3 – Можливі форми існування кінетичних параметрів для комплексів Rh(III) в солянокислих розчинах хлорокомплексів родію(III)

Комплекси	c_{HCl} , моль/л
$[\text{RhCl}_6]^{3-}$	6.3 – 13.0
$[\text{RhCl}_6]^{3-}$, $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$	4.5 – 6.0
$[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$, $[\text{RhCl}_6]^{3-}$	2.0 – 4.5
$[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$, $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$	0.5 – 2.0
$[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$	0.25 – 0.5
$[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$, $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$	0.1 – 0.25
$[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$	0.0 – 0.1

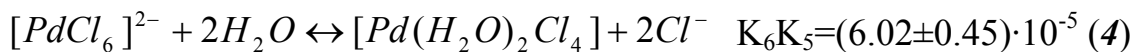
області домінування різних аква- та гідроксохлоридних форм в розчинах HCl при 25°C ($c_{\text{Rh}}=5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) встановлені наближено (табл. 1.3) [44].

Хлорид паладію(II). Паладій утворює хлорокомплекси, в яких проявляє ступені окиснення +2 і +4. Однак, хлорокомплекси паладію(IV) стійкі тільки в присутності сильних окисників, наприклад, хлору. В твердому стані виділені комплексні кислоти $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$ і $\text{H}_2[\text{PdCl}_6]$, та солі лужних ($\text{M}_2[\text{PdCl}_4]$, $\text{M}_2[\text{PdCl}_6]$) і лужно-земельних ($\text{M}[\text{PdCl}_4]$) металів [27, 45, 46]. Синтезовані також індивідуальні комплекси паладію(II) з хлоридними містками, наприклад, $\text{K}_2[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]$ [47].

Дані про поведінку паладію(IV) в розчинах обмежені. Відомо, що в водних розчинах $[\text{PdCl}_6]^{2-}$ проходить реакція внутрішньомолекулярного окиснення-відновлення з утворенням $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ та молекулярного хлору (реакція 3) [45].



Визначено величину добутку констант першої та другої степеней реакції акваатації (K_6K_5) іона $[PdCl_6]^{2-}$ (реакція 4) [48], а також константи стійкості хлорокомплексів Pd(II) в перхлоратних розчинах.



Найбільш достовірні значення констант стійкості наведені нижче:

lg K ₁	lg K ₂	lg K ₃	lg K ₄	lg K ₁₋₄	μ	t, °C
4.34	3.54	2.68	1.68	12.24	0.8	20

Хлорокомплекси паладію(II) в водних розчинах зазнають акваатації і гідролізу швидше, ніж комплекси інших платинових металів. В залежності від концентрації іонів H^+ та Cl^- , в розчинах можуть утворюватися комплекси складу $[Pd(H_2O)_nCl_{4-n}]^{n-2}$, де n може змінюватися від 0 до 3 ($c_{Pd} \sim 10^{-6} - 10^{-2}$ моль/л). В розчинах з концентрацією HCl і NaCl 1 моль/л і вище домінує форма $[PdCl_4]^{2-}$, а при $0.1 < c_{Cl^-} < 0.5$ моль/л співіснують комплексні іони $[PdCl_4]^{2-}$ та $[Pd(H_2O)Cl_3]^-$. При мольному співвідношенні Pd:Cl=1:1 переважаючою формою в розчині є комплексний іон $[Pd(H_2O)_3Cl]^+$, якщо ж Pd:Cl=1:10, то в розчині присутня суміш комплексів $[Pd(H_2O)_3Cl]^+$, $[Pd(H_2O)_2Cl_2]$, $[Pd(H_2O)Cl_3]^-$ і $[PdCl_4]^{2-}$. Дані ЕСП хлоро- і аквахлорокомплексів паладію(II) наведені в таблиці 1.4.

ЕСП іона $[PdCl_4]^{2-}$ включає дві смуги поглинання (СП) середньої інтенсивності, що відповідають спіно-дозволеним d-d переходам, а також смуги переносу заряду з ліганду на метал високої інтенсивності, обумовлені переходами $\pi \rightarrow d_{x^2-y^2}$ та $\delta \rightarrow d_{x^2-y^2}$. В електронному спектрі поглинання комплексу $[PdCl_4]^{2-}$ в 1М HCl зафіксовано смугу переносу заряду з максимумом $\lambda = 279$ нм (35842 см^{-1}) ($\epsilon = 19330$) і широку смугу $\lambda = 473$ (21141 см^{-1}) нм ($\epsilon = 164$), що відповідає спіно-дозволеному d-d переходу. Для комплексу $[Pd_2Cl_6]^{2-}$ максимум смуги поглинання у видимій області зміщується в короткохвильову область $\lambda = 430$ нм (23255 см^{-1}). При цьому, інтенсивність смуг поглинання зростає в два рази [49].

Методами потенціометрії і кріоскопії встановлено, що в розчинах з

Таблиця 1.4 – Оптичні характеристики хлоро- і аквахлорокомплексів паладію(II)¹ [50]

Комплекс	λ , нм (ν , см^{-1})	ϵ , $\text{моль}^{-1}\text{см}^{-1}$	Комплекс	λ , нм (ν , см^{-1})	ϵ , $\text{моль}^{-1}\text{см}^{-1}$
[PdCl ₄] ²⁻	222 (45045)	29000	[Pd(H ₂ O)Cl ₂]	222 (45045)	8300
	234 (42735)	12300		234 (42735)	8970
	279 (35842)	10500		279 (35842)	466
	473 (21141)	161		421 (23752)	242
	606 (16501)	10		560 (17857)	8
[Pd(H ₂ O)Cl ₃] ⁻	222 (45045)	8900	[Pd(H ₂ O) ₃ Cl] ⁺	222 (45045)	7600
	234 (42735)	13000		279 (35842)	194
	279 (35842)	1500		406 (24630)	175
	429 (23310)	227		555 (18018)	8
	584 (17123)	10			

¹ - визначено в 1 М НСlO₄ при 25 °С

$c_{\text{Pd}}=2 \cdot 10^{-3}$ - $2 \cdot 10^{-1}$ моль/л, $c_{\text{Cl}^-}=0.2$ - 1.0 моль/л, $c_{\text{H}^+}<1$ моль/л присутні тільки хлорокомплекси паладію(II) мономерної будови. В той же час, на основі дослідження магнітних властивостей з використанням релеєвського розсіювання світла припущено, що в розчинах з $c_{\text{Pd}}>5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (рН 0, $c_{\text{Cl}^-}=1.1$ моль/л) можлива наявність кластерів Pd₆Cl₁₂ або Pd₆Cl₁₄²⁻ октаедричної будови з антиферомагнітними властивостями. Із зростанням концентрації паладію в розчинах зменшується відносна концентрація моноядерного комплексу і зростає концентрації поліядерного [51].

Таким чином, в результаті переведення в розчин хлоридів родію та паладію утворюються суміші відповідних хлоро-аквокомплексів, склад і будова яких визначається концентрацією іонів металу, рН розчину та концентрацією хлорид-іонів. В умовах, найбільш сприятливих для синтезу хелатних комплексів (рН=2–4) в розчині існують наступні хлороаквоформи металів: [Rh(H₂O)₃Cl₃] у випадку родію(III), суміш комплексів [PdCl₄]²⁻ та [Pd(H₂O)Cl₃]⁻ у випадку паладію.

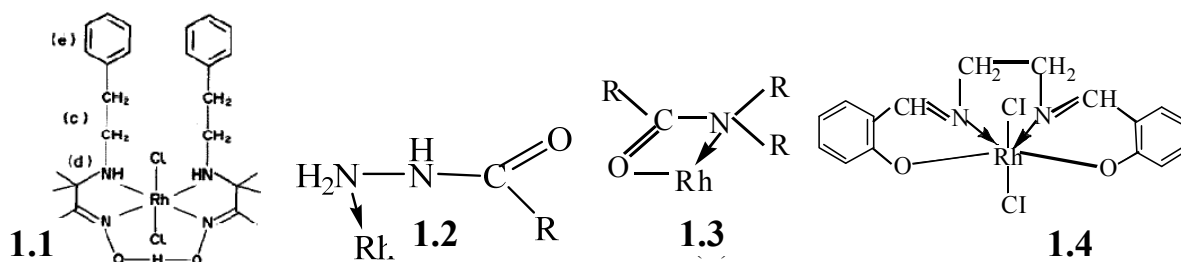
1.1.2. Конкурентна координація. Способи координації амбидентатних органічних лігандів в комплексах Ru(III), Rh(III) та Pd(II)

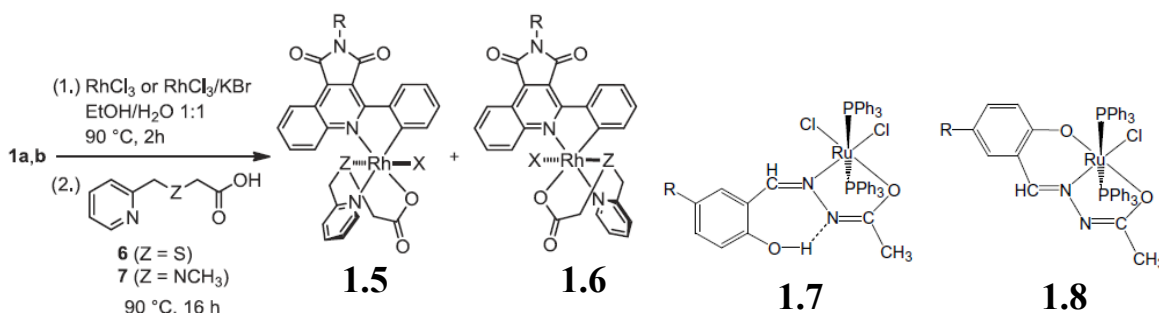
Важливою властивістю ПМ є здатність їх іонів утворювати стійкі комплексні сполуки з органічними лігандами, які містять нуклеофільні

реакційні центри (атоми **N, P, As, S або O** а також С-С-подвійні та потрійні зв'язки ненасичених вуглеводнів).

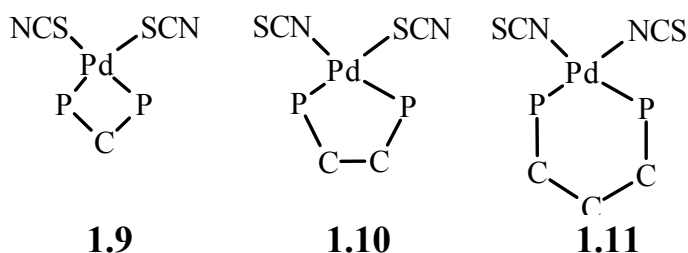
В сучасній координаційній хімії сполуки платинових металів представлені різноманітними комплексами з моно-, ди- і полідентантними лігандами, які містять в складі своїх молекул донорні атоми IV-VII груп періодичної системи, π -зв'язки і π -ароматичні (гетероароматичні) системи [52-54]. За класифікацією Пірсона ПМ відносяться до «м'яких» кислот (хоча на сьогодні Ru^{3+} , Rh^{3+} в більшості випадків відносять до «проміжних» кислот), тому згідно принципу ЖМКО, вони переважно взаємодіють з м'якими основами (нуклеофільними центрами). Це пояснює той факт, що в природі ПМ зустрічаються переважно у вигляді сполук, які містять в своїх молекулах «м'які» атоми халькогенів [57, 58]. Такі комплекси представляють інтерес як потенційні біологічно активні речовини і аналітичні реагенти [62-65]. Крім того, розчинність багатьох з них в органічних розчинниках робить їх перспективними об'єктами для розробки екстракційних методів виділення іонів ПМ в гідрометалургійних процесах [64].

В основному, згідно принципу ЖМКО, в комплексах ПМ з лігандами, що містять O-, S-, Se-, Te-донорні центри, координаційний зв'язок локалізується на атомах халькогенів [57-59]. В N-,O-вмісних лігандах азот менш жорсткий нуклеофільний центр ніж атом оксигену, тому Ru^{2+} , Rh^{3+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} утворюють зв'язок переважно з атомом нітрогену, наприклад в комплексах з похідними оксимів (**1.1**) [60] і ацилгідрозидами (**1.2**) [58, 53]. Однак, у випадку комплексів з амідами, ацилгідрозидами, гідразонами чи фенілхінолінами можуть утворюватися циклічні структури типу **1.3–1.8** з реалізацією п'яти- та шестичленних хелатних металоциклів [61, 54].





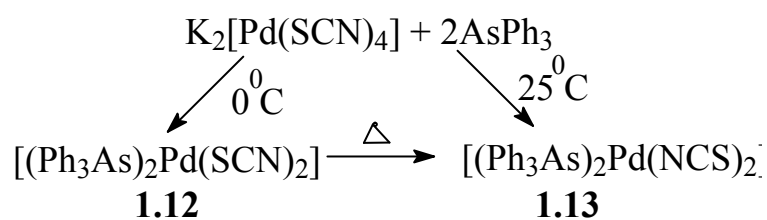
В комплексах «м'яких» ПМ з сульфур-вмісними лігандами, в основному, наявні (M-S)-зв'язки **1.9**, хоча в цьому випадку досить широко представлені також ізомери з M-N (**1.11**), та (S-M-N) зв'язками змішаної координації **1.10**.



На спосіб локалізації координаційного зв'язку в комплексних сполуках з псевдогалогенідними іонами

крім природи лігандів впливає також температура і характер розчинника [53, 62, 63]. Вплив природи ліганду на спосіб координації тіоціанатного іона продемонстровано на прикладі комплексів паладію з дифенілфосфінами [64]. В цих комплексних сполуках при переході від чотири- **1.9** до п'яти- **1.10** і шестичленних **1.11** металоциклів проходить зміна способу координації тіоціанатного іону з Pd-S до Pd-N. Припускають, що вплив лігандів на спосіб координації обумовлений впливом їх на «м'яко-жорсткі» властивості металу

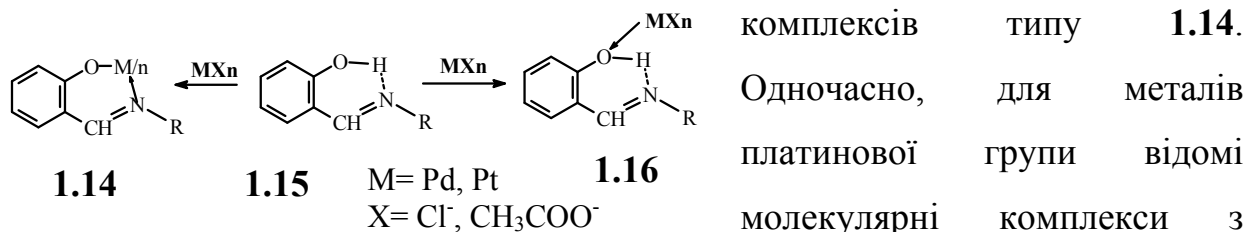
і, як результат, зміною міцності зв'язку метал-ліганд. Важливу роль в цьому питанні відіграє стеричний фактор – об'єм молекули ліганду, розмір центрального атому, його електронна будова і величина металоциклу. Суттєву роль відіграє і температура синтезу. Низькі температури сприяють утворенню комплексів з M-S координуваними псевдогалогенідними іонами **1.12**, підвищення ж температури призводить до M-N координації **1.13** платинових металів [64].



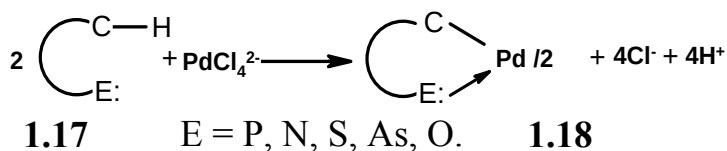
Значний вплив на будову комплексних сполук ПМ має розміщення

нуклеофільних донорних центрів в молекулі ліганду. При цьому слід відмітити, що, як і для переважної більшості d-металів, найбільш енергетично вигідним є утворення п'яти- та шестичленних циклів.

На основі *o*-гідрок시아зометинів **1.15** синтезовано цілий ряд хелатних



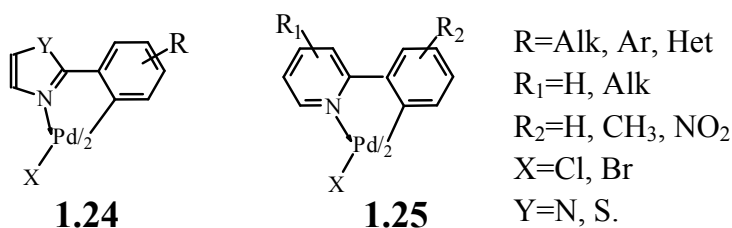
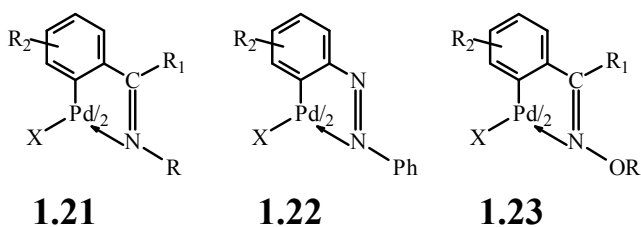
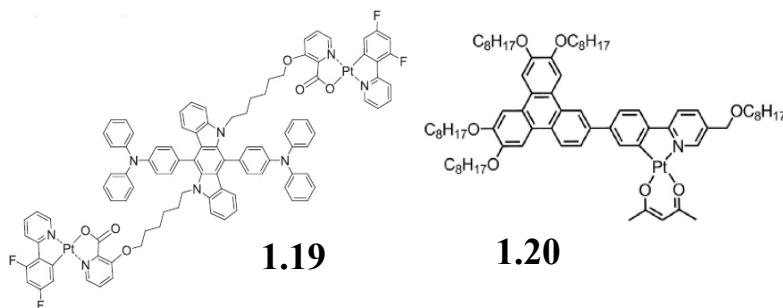
монодентатною координацією ліганду – аддукти **1.16**. Показана можливість взаємного перетворення хелатів в аддукти з монодентатно координованим лігандом і навпаки [65].



Здатність ПМ утворювати металохелати з органічними лігандами проявляється також у

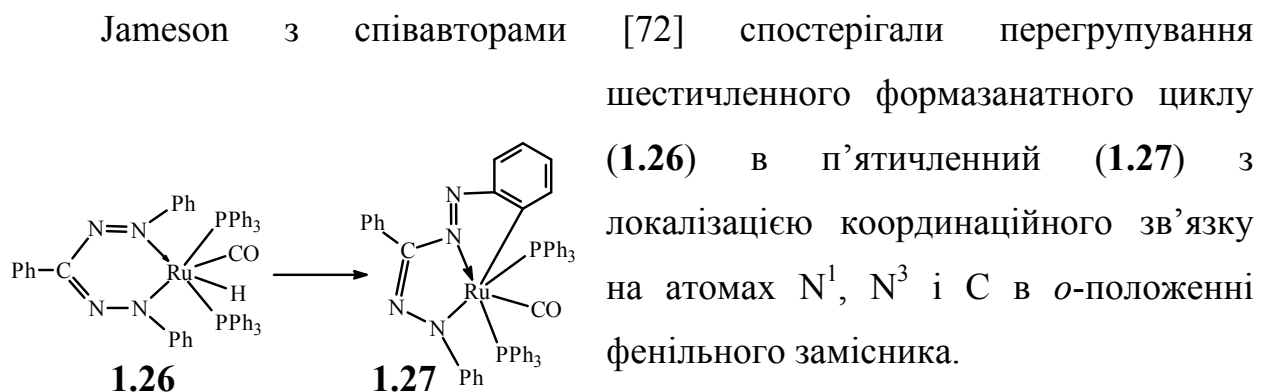
реакціях циклометалювання. Вони досить характерні для багаточисельних поліфункціональних органічних лігандів типу **1.17**, які містять в *o*-положенні

до донорного центру (E:) рухливий атом водню СН-групи. Велику кількість металоциклічних комплексів ПМ **1.17-1.18** синтезовано



полідентатними органічними лігандами, що містять як нуклеофільні реакційні центри атоми N, P, As, S або O. Найбільше робіт в цій області виконано з Pt(II) **1.19, 1.20** [66, 67] та Pd(II) **1.21–1.25** [68-71].

Циклопаладіювання характерне для таких лігандів як азометини **1.21**, азосполуки (**1.22**), оксими (**1.23**), азоли (**1.24**), азини (**1.25**) та інших органічних лігандів, що задовольняють вищенаведеним умовам.



Серед інших особливостей, що вносять Ru(III), Rh(III) і Pd(II) в структуру хелатів, слід зазначити, що для Ru(III) і Rh(III) з електронною конфігурацією d⁵ і d⁶, характерне псевдооктаедричне оточення центрального атому, в той час, як Pd(II), у якого на зовнішньому d рівні знаходиться 8 електронів, характерним є утворення планарних конфігурацій. Тому Pd(II) утворює структури плоско-квадратної будови навіть з тими лігандами, котрі, зазвичай, формують тетраедричне оточення центрального атому.

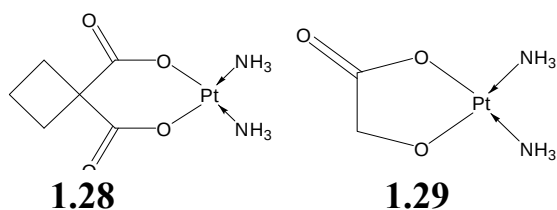
Таким чином, слід резюмувати, що Ru(III), Rh(III) і Pd(II), згідно принципу ЖМКО, вступають в реакцію комплексоутворення з ди- та полідентатними лігандами переважно за механізмом «м'яка-м'яка» взаємодія. Це забезпечує формування хелатних іонних та молекулярних комплексів специфічної будови, в тому числі комплексів з (М-С)-зв'язками. В реакціях ПМ з полідентатними нуклеофільними лігандами можливе протікання внутрішньохелатної ізомеризації з утворенням різночлених металоциклів [59].

Характерною особливістю поведінки ПМ при комплексоутворенні є можливість в певних умовах синтезу утворювати комплекси кластерного типу, а також брати участь в реакціях циклометалювання. Лігандами координаційних сполук платинових металів, дослідженню яких присвячена більша частина робіт, є переважно органічні сполуки, що формують

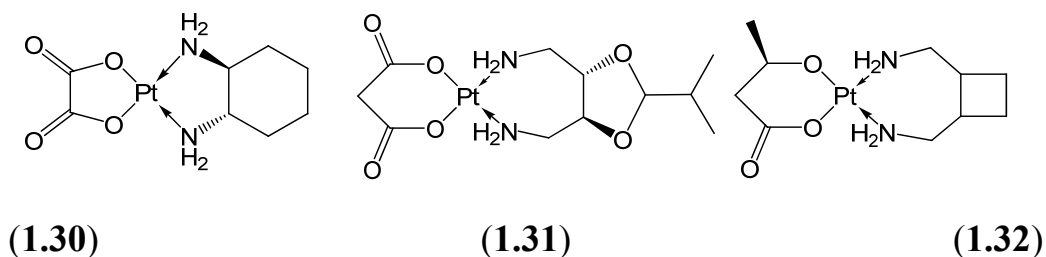
металоциклічні структури (β -дикетони, основи Шиффа, амінокислоти, комплекси, краун-ефіри). В цей перелік входить група лігандів, на основі яких можна цілеспрямовано синтезувати нові комплекси різних типів. До них відносяться хелатоутворюючі ліганди з рухомим атомом водню, а також ряд лігандних систем з нуклеофільним гетероатомом, що розташований в α -положенні до СН-зв'язків. Типовими представниками таких сполук є похідні саліцилальдіміну, гідразидів, і тіосемикарбазидів.

1.1.3. Біологічно активні комплекси ПМ

Комплексні сполуки ПМ володіють широким спектром біологічної активності [65]. За останні десятиріччя в хімії платинових металів сформувався новий науковий напрямок – біокоординаційна хімія, що знаходиться на стику координаційної хімії, біохімії та медицини. Найголовнішими завданнями біокоординаційної хімії є цілеспрямований синтез нових біоактивних, низькотоксичних сполук для можливого їх застосування в медицині. Теорія та практика експериментальної хіміотерапії пов'язані з розвитком фундаментальних принципів створення ефективних лікарських засобів на основі встановлення залежності структура – активність. Раціональний пошук сполук, які б володіли наперед прогнозованою біологічною дією, пов'язаний з розвитком теоретичних методів і потребує відомостей про взаємозв'язок молекулярної будови з біологічною активністю. В наш час добре відома важлива роль сполук платини при лікуванні онкологічних захворювань: *цис*-платин і *карбо*-платин широко використовують в клініках в якості протипухлинних препаратів. Поряд з цим, призначення цих препаратів часто обмежене наявністю побічних ефектів їх дії (нефротоксичність, нейротоксичність, міелосупресія, втрата слуху, нудота тощо) [73-76] та природної (характерної для деяких видів раку, наприклад: товстої кишки, передміхурової залози, легенів чи молочної залози), або набутої під час терапії опірності пухлин [77]. Для подолання побічної дії хіміками у всьому світі синтезовано тисячі модифікованих



платиновмісних комплексів та досліджено їх протипухлинну активність. Однак, отримали всесвітнє схвалення лише два препарати: карбоплатин (**1.28**) та оксалиплатин (**1.29**), а ще три препарати - недаплатин (**1.30**), гептаплатин (**1.31**) та лобаплатин (**1.32**) - прийняті до використання хоча б в одній країні світу.



Крім цього, знаходяться на різних стадіях клінічних випробувань ще декілька



Рисунок 1.3 – Область застосування сполук ПМ в медицині

препаратів [78]. Тому постійно триває пошук і клінічні випробування більш активних та менш токсичних препаратів на основі сполук інших платинових металів, зокрема рутенію, родію та паладію, рис. 1.3 [79-82]. Як і сполуки платини, комплекси

рутенію, родію і паладію, завдяки здатності координуватись з такими біологічними мішенями, як нуклеїнові кислоти, ензими і протеїни, проявляють високу протипухлинну, противірусну та антибактеріальну активності. Виявлена висока ефективність фталоціанінових комплексів рутенію у фотодинамічній терапії пухлин, протипухлинна та антиметастатична активність комплексів Ru з імідазолом [79, 80]. А деякі його комплекси входять до складу імунодепресантів та антибіотиків. Для ряду сполук паладію відомі імуномодуюча дія, антифагова активність, інгібуюча здатність мембранозв'язаних ферментів. Деякі зі сполук ПМ входять до складу стоматологічних сплавів [81].

Біологічна активність рутенію зумовлена його хімічними властивостями: схильністю його комплексів до лігандного обміну, широким спектром ступенів окислення, а також здатністю до імітації властивостей заліза. Лігандний обмін є важливим для прояву біологічної активності, так як всі металовмісні ліки піддаються відповідним перетворенням в живому організмі. Іншою, не менш важливою властивістю рутенію є здатність його проявляти широкий спектр ступенів окислення з легкою тенденцією їх взаємопереходів [82]. Найбільш характерними ступенями окислення рутенію є +2, +3 та +4. В усіх сполуках реалізується здебільшого псевдооктаедричне оточення центрального атома. Біодослідження показали, що комплекси Ru(III) є більш інертними, ніж відповідні сполуки Ru(II) і Ru(IV) [82]. Відомо, що окисно-відновний потенціал системи Ru(IV,III)-Ru(II) залежить від характеру координованих лігандів. Наявність в біологічних середовищах глутатіону, аскорбатів, протеїнів та інших потенційних відновлювачів сприяє можливості відновлення Ru(IV) та Ru(III) до двохвалентного стану. Молекулярний кисень та цитохром-оксидаза можуть, в свою чергу, окислювати Ru(II). Тому відносно інертні комплексні сполуки Ru(III) можуть

відновлюватися в

патогенних тканинах.

Відомо, що при

онкологічних хворобах та

бактеріальних інфекціях в

уражених тканинах

порівняно з здоровими

знижується концентрація

кисню, що створює умови

для відновлення Ru(III).

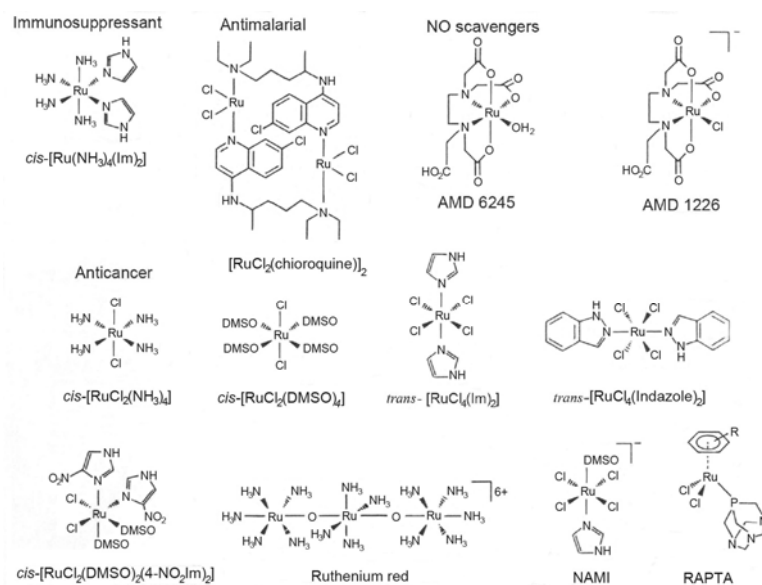


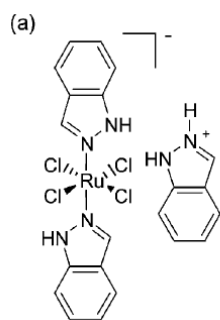
Рисунок 1.4 – Приклади біологічно активних сполук рутенію [82]

Ракові клітини містять

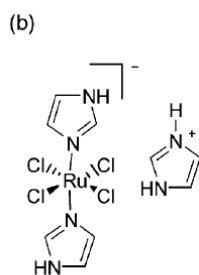
також більшу кількість

глутатіону і більшу кислотність в порівнянні зі здоровими клітинами, що

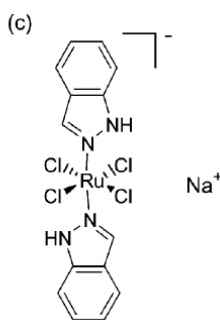
також сприяє відновленню Ru(III). Коли активний комплекс залишає хвору клітину, він знову окислюється до трьохвалентного стану. Низька токсичність комплексів рутенію пояснюється також подібністю рутенію до заліза та здатністю замінювати його в біомолекулах, що містять трансфери та альбумін [82]. Крім того, ряд комплексів Ru (рис. 1.4), завдяки їх більш низької токсичності, в порівнянні з сполуками платини, та високої селективності по відношенню до пухлинних клітин, виявились ефективними антипроліферативними препаратами, перспективними для медичного застосування. КС Ru(III) з азольними лігандами $[\text{RuCl}_4(\text{azole})_2]^-$ [79] проявляють високу активність щодо автохтонних колоректальних пухлинних захворювань щурів – хвороб, схожих на рак товстої кишки людини. Незважаючи на обмаль інформації про механізм дії рутенійвмісних препаратів, припускається, що комплекси Ru(III) діють як про-ліки, перетворюючись *in vivo* у відповідну активну форму, в якій рутеній знаходиться в двоховалентному стані [82]. Встановлено, що, на відміну від сполук платини, комплекси рутенію з *транс*-конфігурацією проявляють більш високу, в порівнянні з *цис*-ізомерами, антипроліферативну активність до ракових клітин HT29, SW480 (карцинома товстої кишки) та SK-BR-3



1.33



1.34



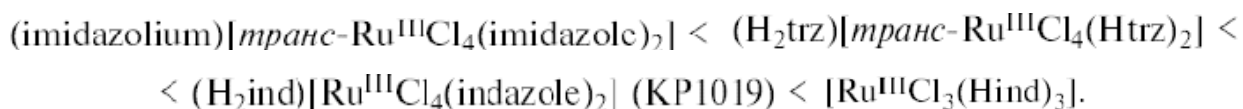
1.35

(карцинома молочної залози), наприклад, сполуки *trans*- $\text{RuCl}_4(\text{Hind})_2$, де Hind = 1H-індазол (1.33–1.35) [83–85].

Виявлено також зв'язок між окисно-

відновним потенціалом та антипроліферативною активністю комплексів [83, 84]. Показано, що збільшення значень окисно-відновних потенціалів відповідає підвищенню антипроліферативної активності у випадку ракових клітин SW-480 для ряду сполук [78–85]. Якщо гіпотеза про активацію про-лікв за рахунок їх відновлення є правильною, то збільшення значення їх

окисно-відновного потенціалу повинно приводити до збільшення антипроліферативної активності, яка виражається пониженням значення IC_{50} та полегшенням процесу відновлення про-ліків. В роботах професорів Аріона В.Б. і Рейснера Е. [79, 86] показано, що збільшення значення окисно-відновного потенціалу відповідає підвищенню антипроліферативної активності у випадку ракових клітин типу Sw480 (карцинома товстої кишки) для ряду сполук:



Тому електрохімічні дослідження сполук на основі Ru(III), особливо моніторинг значень окисно-відновного потенціалу, які змінюються в залежності від модифікації складу та структури комплексів, є раціональною стратегією для створення нових потенційних про-ліків на основі комплексів Ru(III).

Слід відмітити, що для сполук Ru(III) типу аддуктів також характерна протипухлинна активність. Авторами роботи [87] зазначено, що аддукт складу $(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)_3[\text{RuCl}_6]$ проявив антилейкемічну активність проти лейкемії В388 а також виявився ефективним інгібітором росту меланоми В15 та процесів її метастазування.

Вивчення протипухлинної активності координаційних сполук (КС) родію проводиться з 70-х років минулого століття з моменту відкриття протипухлинної активності (проти L1210, асцити Ерліха) карбоксилату диродію(II,II) $\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CR})_4$ (де R = Me, Et, Pr) [88–91]. Пізніше було показано, що протипухлинна активність зростає за присутності ліпофільної алкільної групи, але водночас з цим, подовження карбоксилатного фрагменту призводить до зменшення терапевтичного ефекту цих сполук [92]. Крім того було встановлено, що активність залежить від аксіального чи екваторіального розташування карбоксилату (рис.1.5) (протипухлинна активність виявлена у аксіально розташованих нуклеофільних лігандів) [93, 94]. Стеричні перешкоди слугують ключовим фактором для зниження

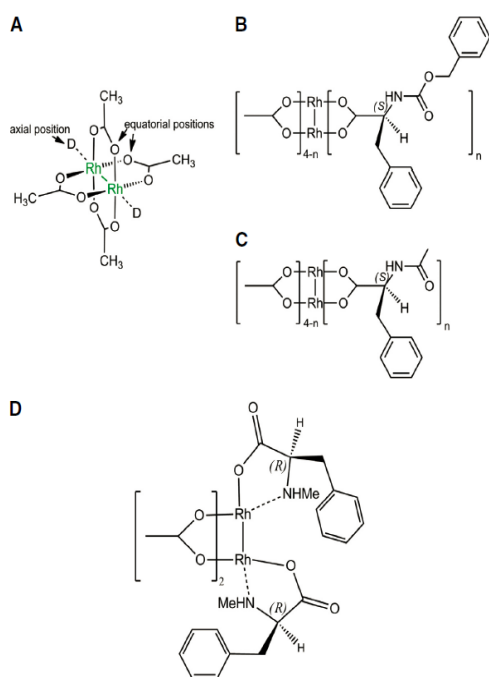


Рисунок 1.5 – Будова карбоксилатів диродію(II,II) складу $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4\text{D}_2$, $\text{Rh}_2(\text{OAc})_{4-n}\text{D}_n$, де D – нуклеофільні ліганди в аксіальному положенні, $n=1-4$; сполуки A–D демонструють різну місткову координацію [95].

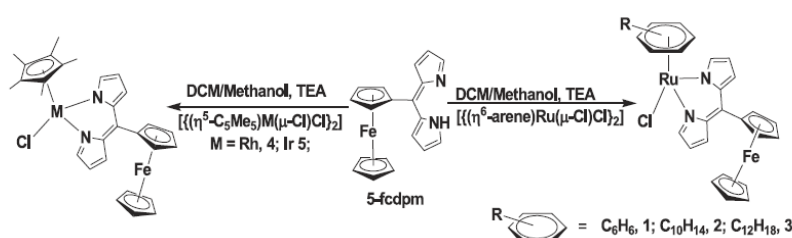


Рисунок 1.6 – дипіринато-комплексні сполуки $\text{Rh}(\text{III})$ і $\text{Ir}(\text{III})$ з фероценом

Сполуки $\text{Rh}(\text{III})$ та $\text{Ir}(\text{III})$ складу $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{N}-\text{N})]\text{BF}_4$ та $[\text{IrCl}_2(\text{COD})(\text{N}-\text{N})]\text{BF}_4$, що містять подібні ліганди (dpphn, dppz, dmphen, bpy, dmbpy, рис. 1.7) також проявили протипухлинну активність стосовно клітин лінії Caco-2, Sk-mel, SNB-19 і C-32 [97] в діапазоні концентрацій 0.1-6.0 мкмоль/л. Крім того, комплекси складу $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{dpphen})]\text{BF}_4$, $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{dppz})]\text{BF}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ та $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{dmphen})]\text{BF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ проявили антибактеріальну активність проти грам-позитивних бактерій, а сполука $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{dpphen})]\text{BF}_4$ – додатково ще і фунгіцидну активність проти штамів AD1–9 та FY [97]. Комплекси родію(III)

біологічної активності, оскільки при цьому перекривається доступ до біологічних мішеней аксіального чи екваторіального положення «dirhodium(II)» ядра [92]. Такі функції КС як заряд, розчинність, лабільність місткових груп використовуються в дизайні нових біологічно активних комплексів диродію(II) [95].

В даний час проводиться ряд досліджень дипіринато-комплексних сполук $\text{Ru}(\text{II})$, $\text{Rh}(\text{III})$ і $\text{Ir}(\text{III})$ з фероценом (рис. 1.6) [96] на протипухлинну активність. Результати показали, що сполуки проявили цитотоксичну та апоптичну дію в

умовах *in vitro*. При цьому, комплекси $\text{Rh}(\text{III})$ проявили більшу активність порівняно з комплексами $\text{Ru}(\text{II})$ та $\text{Ir}(\text{III})$.

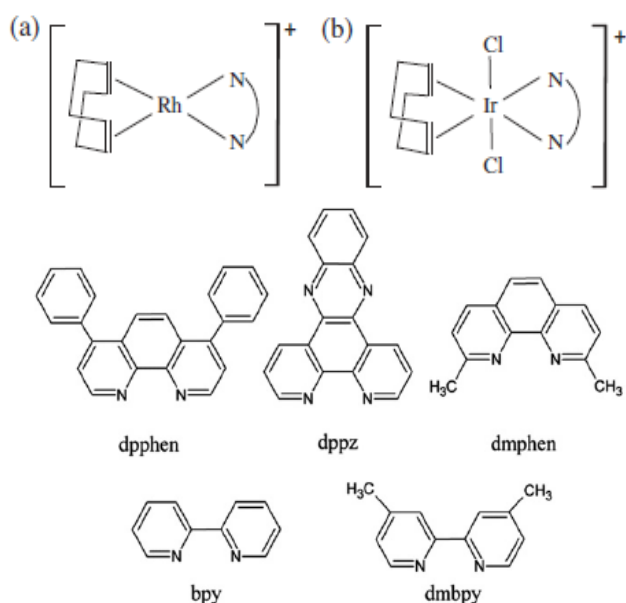


Рисунок 1.7 – Комплекси Rh(III) та Ir(III) на основі поліпіридилу

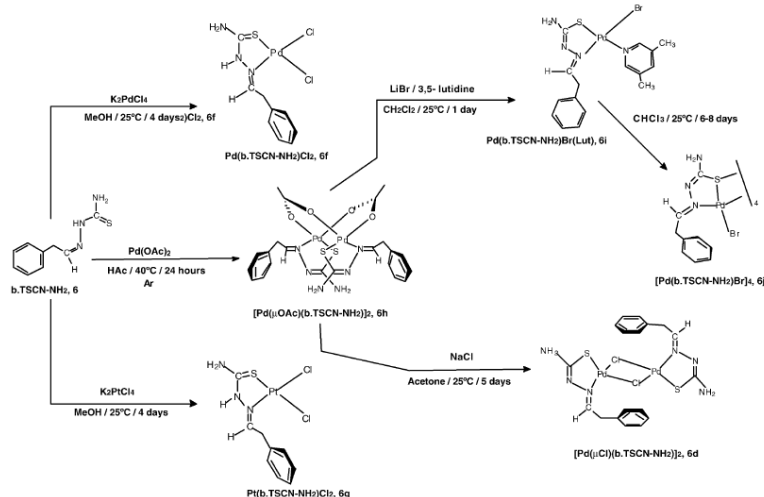
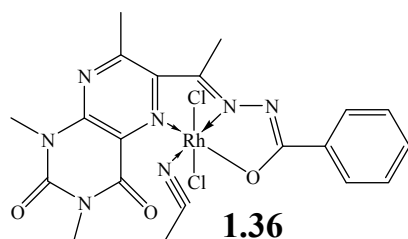


Рисунок 1.8 – Комплекси Pd(II), Pt(II) на основі тіосемикарбазону TCN-NH₂.

Встановлено, що присутність Pd(II) та Pt(II) значно підсилює протипухлинну активність сполук. При цьому комплекси Pt(II) є більш токсичними за КС Pd(II). Бі- та тетраядерні комплекси виявили більшу протипухлинну активність за *цис*-платин, що може бути пов'язано з їх здатністю утворювати поперечні зв'язки з ДНК (cross-link formation).

проявили значно меншу активність.

Координаційні сполуки Rh(III) на основі похідних гідразидів складу $[\text{RhCl}_2(\text{BZLM})(\text{CH}_3\text{CN})]$ (1.36) виявились ефективними інгібіторами нейробластоми при концентрації 2 мкмоль/л [98].

У літературі добре відомі, і в даний час проходять клінічні випробування протипухлинні

препарати на основі комплексів паладію і платини з похідними тіосемикарбазона. В оглядовій статті [99] авторами описано методи

синтезу, наведено спектральні характеристики та біологічну активність тіосемикарбазонатних сполук Pd(II) і Pt(II) (рис. 1.8).

При цьому проаналізовано вплив ізомерії, будови комплексів

та природи замісників у лігандах на протипухлинну

Цитотоксична дія тетраядерних комплексів є більшою за біядерні та *цис*-платин, що може бути зумовлено утворенням ДНК адукту та збереженням кластерної будови КС; Моноядерні КС також можуть бути претендентами в розробці протипухлинних препаратів із-за їх здатності утворювати різнотипні зв'язки з ДНК. Протипухлинна активність самих тіосемикарбазонів може бути пов'язана з їх здатністю утворювати водневі зв'язки з ДНК.

Російськими дослідниками розроблено препарат Ефазол на основі комплексів паладію з 1-феніл-2-метиламінопропанолом [81]. Ефазол є представником нового класу імуномодуючих лікарських препаратів та пропонується для використання в радіології для пострадіаційної лікування або в онкології після радіо-та хіміотерапії.

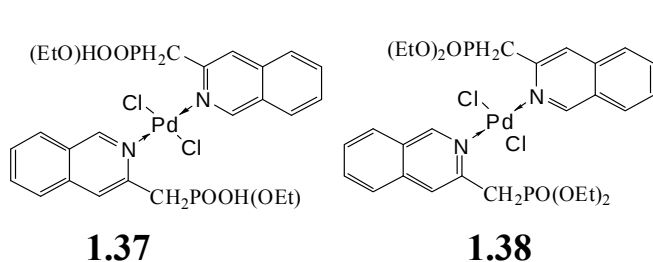
Подібність хімічних властивостей паладію(II) і платини(II), а також менша вартість та токсичність сполук Pd(II) роблять їх перспективними об'єктами для пошуку нових протиракових препаратів. Однак, на відміну від цисплатину та оксаліплатину, відповідні *цис*-паладієві (*цис*-[Pd(NH₃)₂Cl₂] та *цис*-[Pd(DACH)Cl₂], де DACH: 1R,2R-(–)-1,2-діамінциклогексан) комплекси не проявили протипухлинної активності, що пов'язано із здатністю *цис*-дихлородіамінпаладію переходити в неактивний *транс*-ізомер. Крім того, обидва ізомери здатні до швидкої акватації, утворюючи високореакційні сполуки, особливо в умовах взаємодії *in vivo* з великою кількістю молекул (протеїнів), що перешкоджає їм досягти основну фармакологічну мішень – ДНК [100]. Головним фактором, що визначає таку поведінку паладію є кінетика лігандного обміну. Гідроліз комплексів паладію(II) проходить в 10⁵ разів швидше, ніж відповідних платинових аналогів [101]. Тому для розробки паладійвмісного протипухлинного препарату необхідною умовою є стабілізуючий вплив координованих молекул основного ліганду та менша лабільність «відхідної» групи. Якщо ця група буде помірно нелабільною, то сполука зможе зберігати свою структурну цілісність *in vivo* достатньо довго.

На даний час синтезовано та опубліковано велику кількість КС Pd(II)

з різноманітними N-,S-донорними лігандами, а також циклопаладієвих сполук як перспективних протиракових агентів [101, 102].

Інформація про цитотоксичну активність *транс*-комплексів паладію(II) викликає значний інтерес. Ймовірно, механізм дії їх, відрізняється від вищенаведених аналогів-препаратів на основі *цис*-комплексів платини. Стеричний фактор об'ємних монодентатних лігандів, використаних для синтезу серії таких сполук, мінімізує будь-яку можливість їх *цис*-, *транс*-ізомерії та забезпечує значний вихід цільових *транс*-комплексів паладію. Результати біологічних досліджень таких сполук показали, що більшість *транс*-комплексів паладію виявили вищу активність за *цис*-ізомерні комплекси платини та значно вищу за відповідні *цис*- комплекси паладію. При цьому, найбільш важливим є те, що *in vitro* вони показали не меншу, або, навіть більшу активність порівняно з цисплатином, карбоплатином та оксалиплатином.

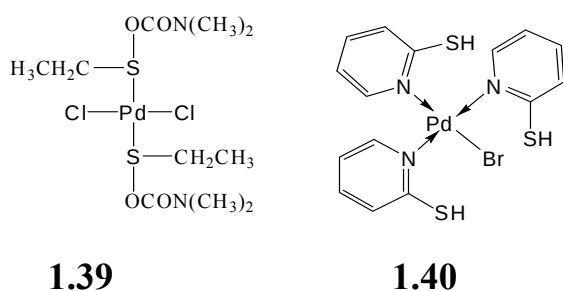
Порівняльне дослідження активності комплексів Pd(II) на основі



заміщених хінолін-метилфосфонатів (1.37, 1.38) [103] показали, що КС на основі диестеру (1.38) проявляють більшу активність, ніж КС на

основі моноестеру (1.37), що може бути зумовлено більшою рухливістю хлор-аніонів в КС Pd(II) 1.38, а також його більшою ліпофільністю і розчинністю.

Цитотоксичну активність проявили також *транс*-комплекси



$[(L)_2Pd(X)_2]$ (1.39) (L = N,N-диметил-О-етилтіокарбамат або N-метил-О-етилтіокарбамат, X = Cl, Br) [104] та КС Pd(II) на основі 2-меркаптопіридинів (1.40). Потенційним препаратом для терапії є КС складу

$[(MP)_3PdBr]Br$, так як має значно нижчий показник IC_{50} проти пухлинних

клітин лінії LoVo, ніж цисплатин, та майже однакове значення IC_{50} з його аналогом на основі платини [105].

Незважаючи на токсичність сполук платини, роботи по вивченню їх активності інтенсивно продовжуються. Так, в роботі [106] досліджено гуанідинові *цис*- і *транс*-ізомерні комплекси Pt(II) (рис. 1.9) як препарати проти карциноми яєчок (CH1) та товстої кишки (SW480). Результати показали, що *транс*-ізомерні комплекси катіонного типу виявились значно більш ефективними, ніж *цис*-ізомерні. Крім того, *in vitro* вони показали вищу

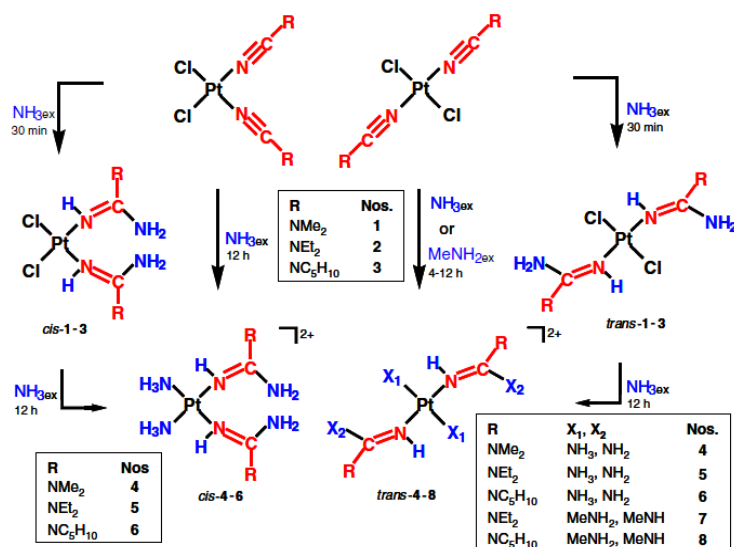


Рисунок 1.9 – Схема синтезу гуанідинових сполук Pt(II)

активність порівняно з *цис*-платином, що виявилось неочікуваним. На думку авторів даної статті, *транс*-конформація комплексів забезпечує відсутність полярності молекул та збільшує їх ліпофільність. Таким чином, нейтральні *транс*-комплекси наділені вищою здатністю проникати

через ліпідні мембрани клітин та накопичуватись в них. Для *цис*-комплексів характерна чітко виражена полярність, менша ліофільність і, як наслідок, невисока проникність через мембрани клітин. Крім того, *цис*- і *транс*-конфігурації наділені різною просторовою будовою. Водночас з цим, у розчинах планарна будова *транс*-комплексів зберігається, а в *цис*-ізомерних сполуках спостерігається здатність поряд розміщених лігандів виходити за площину. Для комплексів з планарною будовою характерна більш виражена здатність проникати через мембрани клітин. Катіонні амінокомплекси є кінетично інертними, їх ліганди не наділені здатністю до обміну з молекулами води. Все це разом взяте приводить до таких неочікуваних результатів. Однак, даний факт потребує додаткових досліджень.

1.1.4. Методи визначення платинових металів, їх переваги та недоліки

Розробка сучасних технологій виробництва і промислового використання ПМ потребує надійних аналітичних методів якісного і кількісного визначення вмісту цих елементів як в індивідуальних сполуках, так і в різноманітних сумішах, сплавах і технологічних розчинах.

З аналізу літературних даних можна зробити висновок, що для визначення ПМ найоптимальнішими є методи нейтронно-активаційного аналізу (НАА), атомно-емісійної спектрометрії (АЕС) з індуктивно зв'язаною плазмою (ІЗП), спектрохімічного аналізу (СХА) та атомно-абсорбційної спектрометрії (ААС). Одночасне визначення всіх ПМ методом АЕС має відповідні концентраційні обмеження. До недоліків методу слід віднести також і зменшення чутливості по іонним лініям при аналізі розчинів, до складу яких переводять ПМ при їх концентруванні для забезпечення зниження меж визначення. Кольорові метали також викликають певні спектральні перешкоди внаслідок накладання аналітичних ліній. Суттєвим недоліком методу є, також, нестабільність джерела випромінювання.

Метод НАА також має ряд недоліків при визначенні ПМ. Похибки визначення залежать від природи досліджуваного зразка та виникають внаслідок первинних реакцій на ядрах матриці та внаслідок реакцій другого порядку. Серед труднощів, що ускладнюють використання даного методу для аналізу ПМ є малі виходи радіоактивних продуктів реакцій, викликаних швидкими нейтронами та тормозним випромінюванням; велика кількість конкуруючих реакцій, визначуваного радіонуклиду або матриці; мала доступність джерел активуючих частинок; необхідність захисту від радіовипромінювання, і т.п. [107, 108]. Крім того, методи НАА і АЕС ІЗП є високовартісними, потребують складного устаткування та спеціальних умов проведення експерименту [107-109].

На сьогодні, для аналізу зразків, що містять ПМ, застосовують, в основному, метод атомно-абсорбційної спектрометрії з електротермічним

атомізатором (ETA AAS) у поєднанні з сорбцією та екстракцією. При цьому, одночасне визначення ПМ залишається достатньо складним технічним завданням. Аналіз вмісту мікрокілківостей ПМ супроводжується певними труднощами, пов'язаними з особливостями як самих елементів (інертність, різноманіття степенів окиснення, схильність до утворення стійких комплексних сполук, високі стандартні електродні потенціали, легкість адсорбції та ін.), так і з наявністю різних сторонніх елементів [107, 110–112] та ПМ в сумісній присутності. Все це не завжди дозволяє застосовувати відомі технічні прийоми та спонукає розробляти специфічні методики аналізу із застосуванням простих лабораторних методів з підбором специфічних реагентів (сорбентів чи комплексоутворювачів). До таких простих і експресних методів відноситься спектрофотометрія, яка характеризується широким інтервалом визначення концентрацій. Крім того, цей метод можна застосувати для масового аналізу [107, 113].

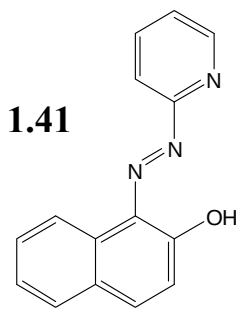
Екстракція в системі «рідина-рідина» була предметом інтенсивних досліджень в 50-60-х роках минулого століття [114-116]. З тих пір розроблено багато способів екстракційного виділення та концентрування хімічних елементів та органічних речовин для наступного їх визначення різними методами. Було розроблено цілий ряд екстракційно-фотометричних способів визначення, які ввійшли в практику хімічного аналізу ПМ. На даний час екстракція поступово поступається місцем сорбції. В сучасній аналітичній хімії широкого застосування знайшли сорбційно-спектроскопічні методи, які поєднують концентрування та розділення елементів з наступним їх визначенням у твердій фазі, що дає змогу підвищити чутливість визначення в порівнянні з фотометричними методами [112]. Широкий вибір твердих носіїв (папір, кремнеземи, ацетилцелюлозні мембрани, полівінілхлоридні плівки, іонообмінні смоли, волокнисті матеріали, наповнені іонообмінними) для іммобілізації реагентів сприяє розвитку цих методів та їх практичному використанню [113].

Однак, в екстракції є нові області, яким приділяється значна увага і до

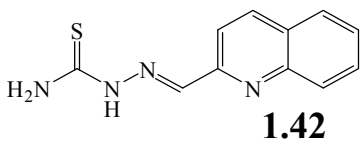
сьогодні, наприклад, вилучення зверх критичними флюїдами та іонними рідинами, екстракція малими об'ємами органічного розчинника, екстракція в проточно-інжекційному аналізі з використанням планетарної центрифуги і т.д. Крім того, постійно з'являються нові екстракційні реагенти з високою вибірковістю, чутливістю, стійкістю в різних діапазонах рН, що є важливим при аналізі низького вмісту аналітів та усунення впливу сторонніх матричних компонентів проби [117]. До таких реагентів відносяться функціонально заміщені гідразони та тіосечовини, особливо такі, до складу яких входять координаційно активні N,S,O–донорні центри, які ефективно координуються до металу. Наявність таких реакційних центрів позбавляє сорбент вибіркової та селективності взаємодії з іонами важких металів. Однак, саме ця властивість успішно застосовується для створення сорбційних матеріалів, здатних вилучати одночасно широке коло елементів [118].

1.1.4.1 Реагенти для визначення платинових металів

Реагенти для визначення ПМ відносяться до різних типів сполук. Найбільшого практичного застосування як реагенти фотометричного визначення ПМ знайшли гетероциклічні азопохідні, з якими ПМ утворюють стійкі комплексні сполуки. Крім того, перевагою азосполук є висока контрастність реакції комплексоутворення з платиновими металами [119]. До цієї групи реагентів належить відомий та доступний 1-(2-піридилазо)-2-нафтол (**1.41**), іммобілізований на триацетилцелюлозній мембрані та кремнеземі відповідно, який успішно застосовується для визначення Pd(II) сорбційно-спектроскопічними методами [120–122].



Серед реагентів для визначення ПМ лідерами є тіосемикарбазони. Наприклад, хінолін-альдегідтіосемикарбазон (**1.42**) використовується для визначення Pd(II) в діапазоні рН = 6.5-8.5. При цьому, застосовують такі екстрагенти як бензол, толуол, ксилол, CCl₄, ізоаміловий спирт та етилацетат



[123]. Як аналітичні реагенти для визначення Pt(II), Pd(II) та Rh(III) широко застосовуються поліфункціональні тіосечовини, наприклад, наприклад, N-алкіл- та N,N-диалкіл-N'-ацил(ароїл)тіосечовини (рис. 1.10) [124].

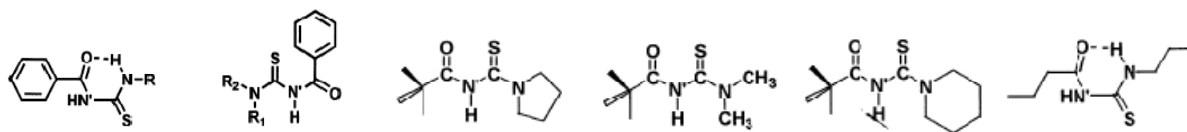
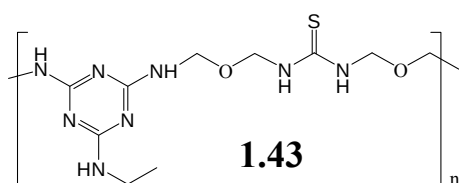
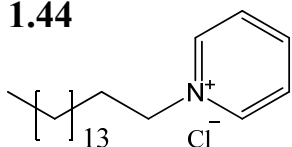


Рисунок 1.10 – Заміщені тіосечовини для визначення Pt(II), Pd(II) та Rh(III)

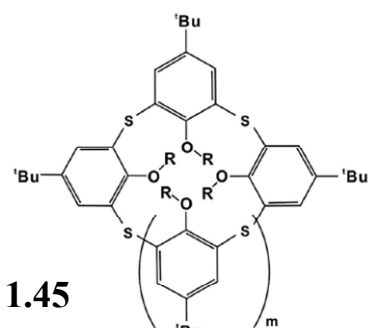


тіосечовини (1.43) ефективно використовується для визначення Pd(II) із іонітів (при pH = 4), що містять Cu(II) і Zn(II) [125].

1.44



Ефективним реагентом для визначення Pd(II) є гексадецилпіридиніум хлорид (1.44) [126]. За допомогою цього реагенту визначають Pd(II) в присутності Cu(II), Co(II), Ni(II), Fe(III), Al(III) та Sn(IV).

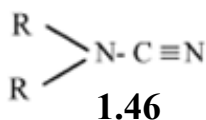


1.45

- 1 (m = 3, R = CSN(CH₃)₂)
- 2 (m = 1, R = CSN(CH₃)₂)
- 3 (m = 3, R = H)
- 4 (m = 1, R = H)

Тіокалікс[n]арени (1.45) використовують для вилучення Pd(II) із утилізованих автомобільних каталізаторів, що є на сьогодні актуальним у країнах Євросоюзу, Росії [1] та Японії [127]. Вилучення Pd(II) досягає 99.5–82.0% при pH 1.0–2.0 та 75–55% в діапазоні pH 4.0–8.0.

Для екстракції Pd(II), Pt(IV), Fe(III), Zn(II), Cu(II) та Ag(I) із



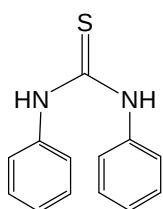
1.46

- R = C₆H₁₃
- = C₈H₁₇
- = CH₂CH(C₂H₅)C₄H₉

солянокислих розчинів застосовують також і заміщені ціанаміди (1.46) [128]. Авторами встановлено, що збільшення алкільного ланцюга в ціанамідах призводить до пониження екстракції в ряді Pd(II), Pt(IV), Fe(III); із збільшенням концентрації HCl у

водних розчинах екстракція металів зростає; екстракція Cu(II) та Ag(I) із солянокислих розчинів майже не проходить.

Тіосечовину $S=C(NH_2)_2$ та її похідні широко використовують в аналітичній хімії ПМ для концентрування і відокремлення рутенію із розчинів. $Ru(III)$ та $Ru(IV)$ в розчині 6 М HCl утворюють синьо-зелені тіоуреати складу $Ru(HNCSNH_2)^{2+}$ та $Ru(HNCSNH_2)_3$. Використання тіосечовини дає змогу визначати рутеній в присутності осмію, оскільки останній в цих умовах реагує з тіосечовиною значно повільніше, ніж рутеній



1.47

[129–131]. Заміна атомів водню в тіосечовині на алкільні радикали не змінює чутливості реагенту, а введення арильних радикалів підвищує чутливість реакції [132]. Так, з дифенілтїосечовиною (**1.47**) визначають до 0.015 мкг/мл рутенію.

Невеликі кількості Pt , Pd , Rh , Ir та Os не мають великого впливу на визначення рутенію.

Використання селеносечовини $Se=C(NH_2)_2$ дає змогу визначити від 2.0 до 60.0 мг/мл рутенію і такі ж кількості осмію в присутності всіх ПМ, за виключенням значних кількостей паладію [133].

Як аналітичні реагенти для визначення рутенію знайшли застосування також і 2,4- та 1,4-дифенілтїосемікарбази, які утворюють з рутенієм червоно-фіолетового кольору комплекси, що екстрагуються хлороформом. Чутливість визначення складає $0.01 \text{ мкг} \cdot \text{см}^{-2}$. Важливою перевагою даного реагенту є можливість визначення рутенію в присутності 10-кратного надлишку осмію. Заважає визначенню реній [134–136].

Одночасне фотометричне визначення рутенію та осмію можливе за допомогою 4-(2-діазолілазо)-резорцину (ТАР) та 4-(2-піридилазо)-резорцину (ПАР). З даним реагентом визначення елементів можливе при співвідношенні $Ru:Os$ від 5:1 до 1:2 [137].

В ранніх роботах [218-224] в лабораторії нашого Інституту досліджено можливість використання саліциліденгідразонів карбонових кислот ($R(C=O)NH-N=CH-C_6H_4OH$) в якості аналітичних реагентів для екстракційно-фотометричного визначення $Rh(III)$ та $Ir(III)$ у промислових електролітах родіювання.

Таким чином, незважаючи на широкий вибір реагентів для фотометричного визначення ПМ, у всіх роботах в основному розглядалась проблема попарного визначення Ru і Os, Rh і Ir, Pd і Pt. Однак, одночасне визначення ПМ в промислових об'єктах, зокрема Pd у вторинній сировині (відходах каталізаторів виготовлення паливних елементів для автомобілів), що містить Ru і Rh та інші кольорові метали, досі залишається актуальним та потребує вирішення.

1.2 Хімія біометалів

Реакції комплексоутворення ряду перехідних металів, так званих біометалів, з поліфункціональними органічними сполуками відіграють

Таблиця 1.5 – Характерні симптоми дефіциту біоелементів в організмі людини

Елемент	Типовий симптом нестачі елементу
Ca	Вповільнення росту скелету
Mg	Мускульні судоми
Fe	Анемія, порушення імунної системи
Zn	Пошкодження шкіри, вповільнення росту та сексуального дозрівання
Cu	Слабкість артерій, порушення діяльності печінки, вторинна анемія
Mn	Безпліддя, погіршення росту скелету
Mo	Вповільнення клітинного росту, схильність до карієсу
Co	Злоякісна анемія
Ni	Почастішання депресій, дерматити
Cr	Симптоми діабету
Si	Порушення росту скелету
F	Карієс зубів
I	Порушення роботи щитоподібної залози, вповільнення метаболізму
Se	Мускульна (зокрема, серцева) слабкість

важливу роль в метаболічних процесах живих організмів. Іони біометалів, такі як $\text{Fe}^{2+,3+}$, Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} і інших (таблиця 1.5), завдяки утворення донорно-акцепторних зв'язків з структурними фрагментами протеїнів, формують активні центри металовмісних ензимів, в яких виконують функцію ко-факторів, тобто хімічних реагентів [139]. Хімічні реакції, що відбуваються в живих

організмах під впливом металовмісних ензимів, супроводжуються постійним утворенням і розривом донорно-акцепторних зв'язків між іонами біометалів і молекулами субстратів цих перетворень а також структурними фрагментами

протеїнів і інших біологічних мішеней. Крім того, реакції комплексоутворення природних і синтетичних поліфункціональних сполук з

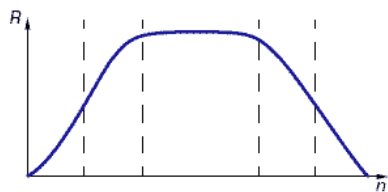


Рисунок 1.10 – Залежність відповідної реакції (R) від дозування (n) життєво необхідного елемента

іонами біометалів представляють інтерес як процеси, що моделюють активний сайт металовмісних ензимів [140] а також взаємодію цих ензимів з їх інгібіторами [141-143]. Діяльність життєво необхідних елементів в організмі математики зобразили трапецеподібною кривою (рис. 1.10). При відсутності або нестачі елемента виникають відповідні захворювання (табл. 1.5), а організм функціонує на грані виживання, що пояснюється пониженням активності ферментів, до складу яких входить даний елемент. При підвищенні дози елемента, відповідна реакція зростає та досягає норми («плато»). При подальшому підвищенні дози проявляється токсична дія надлишку біоелемента, яка може спровокувати летальний кінець [144, 142]. Тому все в організмі повинно бути збалансовано.

Елементи-домішки. Велику кількість хімічних елементів називають домішковими (Ag, Au, Be, Cd, Ba, Hg, Tl, Pb, As, Sb, Bi, Se, Te, Ni, Pd, Pt). Більшість із них викликають несприятливу біологічну дію та відносяться до

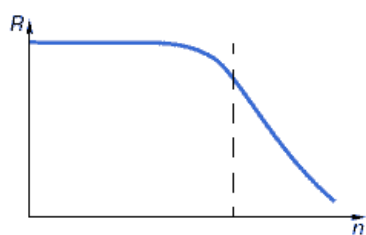


Рисунок 1.11 – Залежність відповідної реакції (R) від дозування (n) домішкового елемента

отрути. Механізм дії отрути пов'язаний з блокуванням відповідних функціональних груп протеїну або витісненням іонів біометалів із складу ферментів [144]. Діаграма дозування домішкових елементів (рис. 1.11) має іншу форму порівняно з життєво необхідними. Певний вміст цих елементів в організмі не викликає шкідливого впливу («плато» діаграми). Однак, підвищення їх дози викликає токсичну дію та отруєння. Деякі з домішкових елементів у великих концентраціях викликають отруєння, а у малих – лікувальну дію. Наприклад, миш'як – сильна отрута, що порушує роботу

серцево-судинної системи та вражає нирки і печінку, однак в невеликих дозах він необхідний для поліпшення апетиту. Срібло та його солі мають виражену бактерицидну дію. Наприклад, розчин колоїдного срібла (коларгол) використовують для промивання гнійних ран, лікування кон'юнктивіту, циститу, уретриту. Олівці із нітрату срібла використовують для припікання бородавок, грануляцій, що пов'язано із взаємодією AgNO_3 з білковими тканинами з утворенням білкових солей срібла (альбумінатів). Поки що срібло не відносять до життєво необхідних елементів, однак уже експериментально встановлено, що воно міститься в тканинах мозку людини, залозах внутрішньої секреції та печінці.

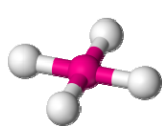
1.2.1 Біометали в координаційній хімії

Важливою фундаментальною проблемою координаційної хімії перехідних металів є встановлення закономірностей впливу природи та структури лігандів на просторову будову та властивості координаційних сполук, що визначається не тільки взаємодією метал–ліганд, але і взаємодією лігандів між собою, яка є більш вираженою в комплексах полідентатних органічних лігандів. Розуміння факторів, що визначають стереобудову координаційного вузла, дозволяє цілеспрямовано проектувати процеси самозбірки моно- бі- та поліядерних комплексів перехідних металів та надмолекулярних структур [145–147]. Виявлення кореляції між структурою ліганду та будовою координаційного вузла є необхідним для побудови біоміметичних моделей природних металоензимів [148, 149], а також для цілеспрямованого підбору координаційних сполук в гомогенному каталізі цілого ряду хімічних реакцій [150], для конструювання обмінно-пов'язаних поліядерних комплексів з заданими магнітними властивостями [151-153], (молекулярних магнетиків [154-158]) та бістабільних матеріалів [159, 160].

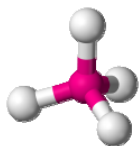
1.2.1.1 Структурний аналіз стереобудови п'яти- і шестичленних бісхелатів 3d-металів

Утворення бісхелатів є найбільш характерним для перехідних металів з

електронною конфігурацією d^8 (Ni^{2+}) і d^9 (Cu^{2+}), і в меншій мірі d^7 (Co^{2+}) з



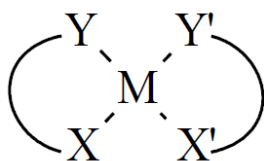
1.48



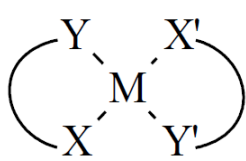
1.49

реалізацією двох типів просторової будови координаційних поліедрів: плоского квадрату (1.48) та тетраедру (1.49). Для плоских структур з бідентатною

координацією лігандів, що містять різні донорні атоми, можлива *цис*- (1.50) або *транс*- орієнтація лігандів (1.51). Основними факторами, що впливають на будову координаційних сполук є взаємний електронний вплив



1.50



1.51

компонентів: метал-ліганд, ліганд-ліганд (що поширюється через іон металу та просторову невалентну взаємодію).

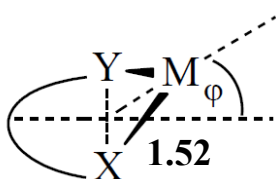
Невалентна взаємодія реалізується двома

шляхами: як стеричне відштовхування, що дестабілізує ту чи іншу геометричну форму комплексу, або як міжлігандне притягання (внутрішньо-комплексні міжлігандні просторові зв'язки, міжлігандні π - π , CN - π , дисперсійні взаємодії і т.п.), що стабілізує відповідну ізомерну структуру.

Перехід від плоскої до тетраедричної будови координаційного вузла характеризується кутом θ між площинами фрагментів $ХМУ$ та $Х'МУ'$, який вважається мірою тетраедризації координаційного вузла. Плоска будова (*цис*- або *транс*-) характеризується малими значеннями кута θ (для ідеально плоских структур $\theta = 0^\circ$), а тетраедрична $\theta \sim 90^\circ$.

Слід відмітити, що для сильно викривлених структур комплексів (особливо тих, що мають деформовану площину хелатних циклів) достатньо складно провести кількісну грань між сильно тетраедризованою площиною (*цис*- або *транс*-) та уплощеним тетраедром. Як правило, в цьому випадку все вирішує хімічна інтуїція та суб'єктивна думка автора.

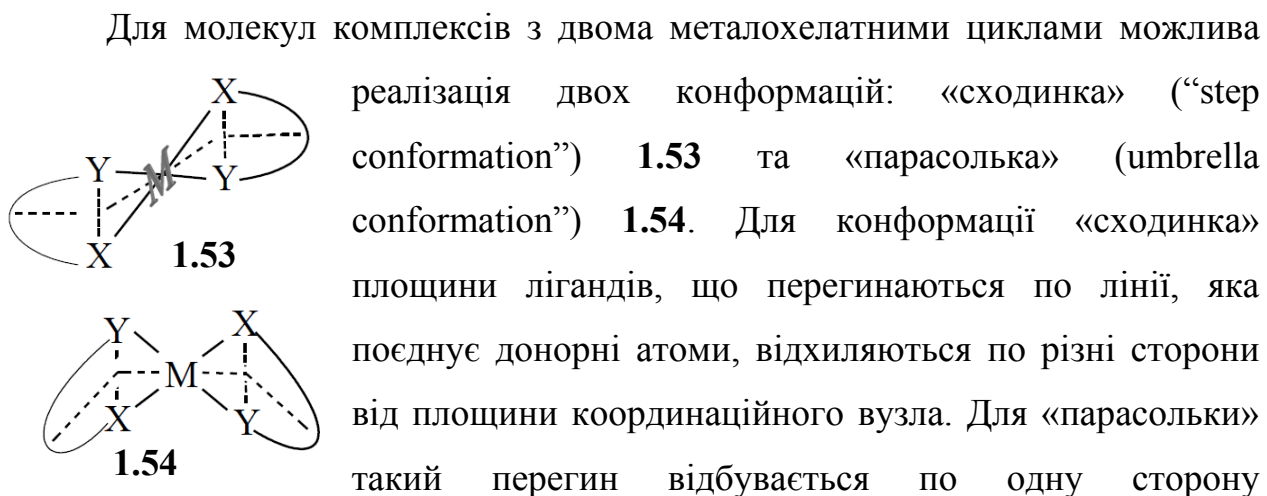
Площина хелатного циклу може підлягати різного роду деформаціям.



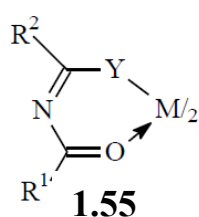
1.52

Найчастіше спостерігається конформація типу «конверт», в якій від площини відхиляється іон перехідного металу за рахунок перегину по лінії, яка з'єднує донорні атоми $X \cdots Y$. Мірою такого відхилення є кут ϕ між площиною,

що проходить через атоми X, Y, M та середньоквадратичною площиною хелатного циклу (1.52). При $\varphi = 0^\circ$ деформація площини хелатного циклу відсутня.



Розглянемо найпростіші сполуки типу $[2X, 2Y]$ (1.55), в яких невалентна внутрісферна міжлігандна взаємодія є мінімальною.



Відсутність замісників безпосередньо біля координованих донорних атомів не означає, що в молекулі відсутня просторова міжлігандна взаємодія. Для таких молекул характерна статистична взаємодія великих периферійних замісників в молекулах лігандів та взаємне відштовхування неподілених електронних пар донорних атомів.

Цей факт може призвести як до тетраедризації координаційного вузла (відхилення від 0° кута θ), так і до перегину площини металохелатних циклів по лінії донорних атомів [161,

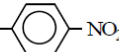
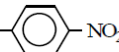
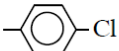
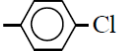
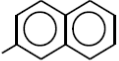
Таблиця 1.6 – Статистика геометричних параметрів в *цис*-ізомерах комплексах типу $[2S, 2O]$ -6

M	d(M-S)		d(M-O)		d(S...S),		N
	d, Å	σ , Å	d, Å	σ , Å	d, Å	σ , Å	
Co	2.163	0.057	1.882	0.034	2.960	0.121	3
Cu	2.232	0.027	1.925	0.026	3.131	0.069	32
Ni	2.142	0.010	1.865	0.014	2.920	0.040	62

d, Å – середнє арифметичне, σ , Å – середньоквадратичне відхилення, N – об'єм вибірки

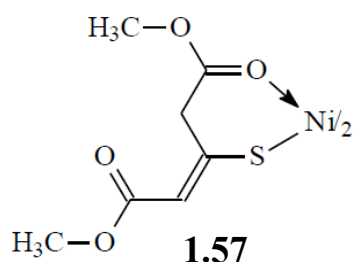
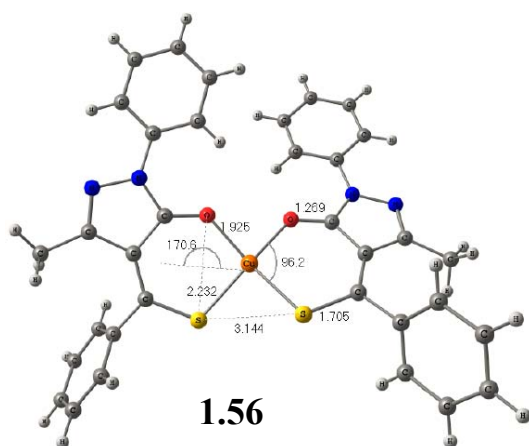
162]. Всі комплекси Cu(II), Ni(II) типу 1.55 мають переважно *цис*-конформацію, а комплекси Co(II) є переважно тетраедричними. Статистика окремих геометричних параметрів таких сполук наведена в таблицях 1.6, 1.7

Таблиця 1.7 – довжини зв'язків M-O, M-Y та кути θ , φ в комплексах типу [2S,2O]-6

Y	M	R ¹	R ²	θ φ	d(M-Y) d(M-O)	Ізомер
S	Cu		N(C ₂ H ₅) ₂	11 10	2.255 1.947	цис
S	Cu	-C(CH ₃) ₃	N(C ₂ H ₅) ₂	1.8 12.8	2.231 1.919	цис
S	Cu	C ₆ H ₅	N(C ₂ H ₅) ₂	31.5 8.8	2.226 1.930	цис
S	Cu		N(C ₂ H ₅) ₂	2.5 5.1	2.245 1.935	цис
S	Cu		N(C ₂ H ₅) ₂	0 8.3	2.253 1.901	транс
S	Cu	C ₆ H ₅	N(C ₆ H ₅) ₂	12.4 5.7	2.232 1.923	цис
S	Cu			0 1.1	2.242 1.908	транс
S	Cu			14.6 14.8	2.234 1.925	цис
S	Ni		N(H-C ₃ H ₇) ₂	4.5 2.6	2.143 1.863	цис
S	Ni	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	0.0 0.0	2.138 1.866	цис
S	Ni		N(C ₂ H ₅) ₂	3.5 5.3	2.145 1.851	цис
S	Ni	Ph		4.1 15.3	2.143 1.863	цис

В комплексі Cu(II) типу (1.56) наявність анельованого до металоциклу п'яти-членного піразольного кільця призводить до утворення «сходинки» ($\varphi = 10^\circ$) та помітного тетраедричного викривлення ($\theta = 23.6^\circ$), що є наслідком стеричного відштовхування N-фенільних замісників в сусідньому з донорним атомом кисню

положенні піразольного кільця [172].

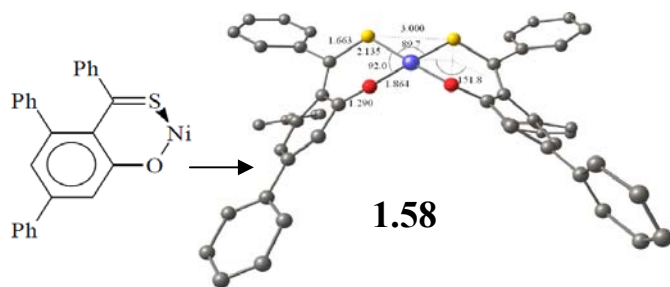


Диметилтіоацетондикарбоксилатний комплекс Ni(II) (1.57) кристалізується в *цис*-формі, хелатні цикли є повністю плоскими з невеликим тетраедричним викривленням ($\theta = 2^\circ$). Відсутність

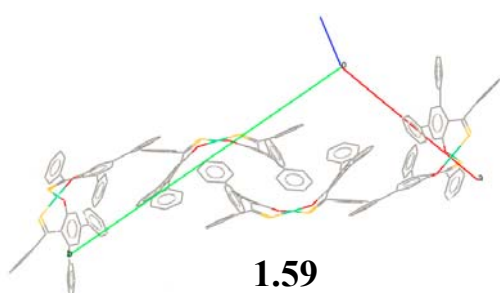
спряження в хелатному циклі не перешкоджає *цис*-координації лігандів, що суперечить гіпотезі про *цис*-стабілізацію комплексів з координаційним вузлом [2S,2O] [161]. Однак, кут між атомами вуглецю в хелатному циклі набуває значення 121° , що вказує на

наближену до sp^2 гібридизацію насиченого атома вуглецю. *Цис*-ізомер комплексу Ni(II) (1.58) відрізняється наявністю суттєвого перегину площини

молекули по лінії донорних атомів $\phi = 38^\circ$ (тетраетризація при цьому є невеликою $\theta = 5^\circ$) [173]. Хелатні цикли перегинаються по одну сторону від площини координаційного вузла, за рахунок чого утворюється

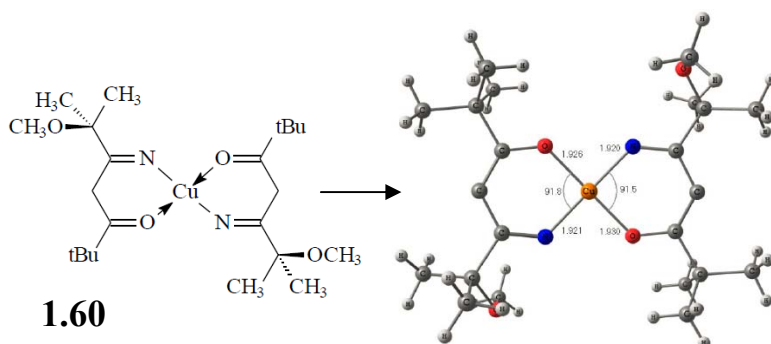


куполоподібна конформація «парасолька». Причиною такого значного викривлення, ймовірно, слугує стеричне внутрілігандне відштовхування фенільних замісників. Можливим поясненням також може бути наявність



стабілізуючої міжмолекулярної взаємодії ароматичних кілець в кристалічній упаковці (1.59) даного комплексу.

В комплексі міді(II) (1.60) з координаційним вузлом [2O,2N]-6 ліганди координовані в *транс*-положенні з майже однаковою довжиною зв'язків М-О, М-Н. Геометрія координаційного вузла слабо тетраедризована ($\theta = 9^\circ$) за рахунок відштовхування неподілених електронних пар донорних атомів. При цьому спостерігається слабе викривлення площини молекули по типу



«парасольки» ($\phi = 6-8^\circ$) [174].

Таким чином, для комплексів з шестичленними хелатними металоциклами та S₂O-координацією лігандів характерним є переважне утворення *цис*-ізомерів, які виявились найбільш термодинамічно стійкими, порівняно з *транс*-ізомерами. Для комплексів з N,O-координацією лігандів (тобто через атоми, які є близькими по електронегативності) більш вираженою є *транс*-конформація.

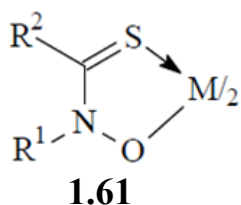
Комплекси з п'ятичленними металоциклами. Кількість синтезованих сполук з реалізацією п'ятичленних металоциклів є меншою, ніж

шестичленних. На сьогодні, дані РСА вказують на існування тетраедричних бісхелатних комплексів такого типу тільки для сполук Co(II). В загальному переважають *цис*-ізомери для іонів з електронною конфігурацією d^8 , а для сполук Cu(II) більш характерними є *транс*-ізомери. Статистичні дані середніх значень геометричних параметрів комплексів *цис*- і *транс*-ізомерів з п'ятичленним координаційним вузлом наведені в таблиці 1.8.

Таблиця 1.8 – Геометричні параметри *цис*-і *транс*-ізомерів комплексів типу [2S,2O]-5

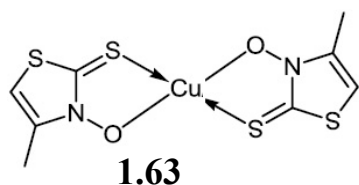
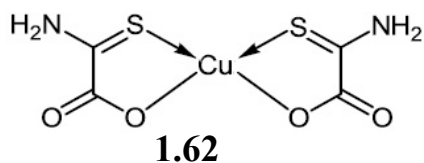
M	Цис-ізомер							Транс-ізомер				
	M-S		M-O		d(S...S),		N	M-S		M-O		N
	d, Å	σ , Å	d, Å	σ , Å	d, Å	σ , Å		d, Å	σ , Å	d, Å	σ , Å	
Cu	2.223	0.061	1.922	0.031	3.304	0.149	4	2.269	0.018	1.919	0.013	7
Ni	2.144	0.014	1.868	0.014	3.112	0.047	13	2.191	0.018	1.849	0.010	2

Аналогічно комплексам з 6-членним хелатним циклом, спостерігається



видовження зв'язку M-S в *транс*-положенні порівняно з *цис*-положенням лігандів. Порівнюючи структурні параметри *цис*-ізомерів п'яти- і шестичленних металохелатів типу [2S,2O] можна відмітити приблизно однакове значення

довжин зв'язків M-O, M-S для одного й того ж металу та суттєве видовження



відстані між атомами сірки у випадку

п'ятичленних хелатних циклів. Наприклад, для сполук типу (1.61) характерні геометричні

параметри, наведені в таблиці 1.9 [175, 176]. Бис(2-

тіооксамат) міді(II) утворюється у формі *цис*-ізомера (1.62) [177]. Анелювання п'ятичленного

тіазольного фрагменту до хелатного металоциклу

приводить до утворення *транс*-ізомера (1.63) [178].

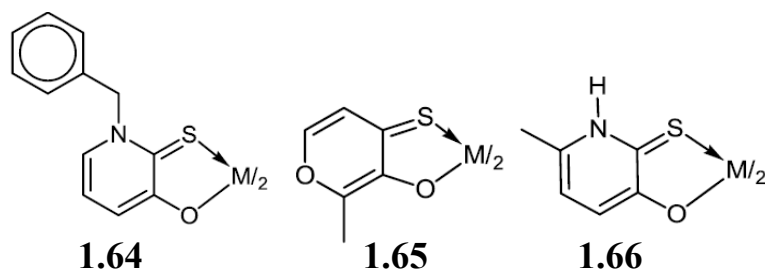
N-Бензил-3-гідроксипіридин-2(1H)-тіон 1.64 утворює з іонами Ni(II) *цис*-ізомер, в той час як з Cu(II) – *транс*-ізомер [172]. Аналогічна тенденція спостерігається і у випадку взаємодії Cu(II) і Ni(II) з тіомальтолом (1.65), в

Таблиця 1.9 – Довжини зв'язків M-O, M-S та кути θ , φ
в комплексах типу [2S,2O]-5

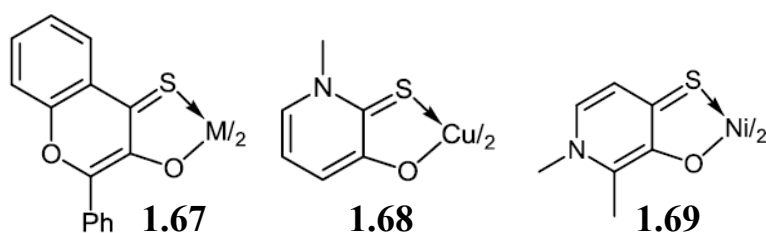
M	R ¹	R ²	θ / φ	d(M-S) / d(M-O)	конформація
Cu	CH ₃	H	0.0 / 0.4	2.267 / 1.913	транс
Ni	H	CH ₃	8.8 / 1.6	2.148 / 1.860	цис

результаті чого утворюється *цис*-ізомер комплексу Cu(II) і *транс*-ізомер комплексу Ni(II) [179, 180].

Сполуки Ni(II) і Cu(II) (**1.66**) представляють собою *транс*-структури [181].



Оксифлавоціон, який схожий за будовою з тіомальтолом, також утворює з іонами Cu(II) *транс*-, а Ni(II) *цис*-ізомери (**1.67**) [182].



Синтезовані цими ж авторами комплекси Cu(II) з 3-окси-1-метил- 2(1H)-

піридинтіоном (**1.68**) та Ni(II) з 3-гідроки-1,2- диметил-4(1H)-піридинтіоном типу (**1.69**) кристалізуються в *цис*-конфігурації.

Таким чином, для комплексів типу **1.62–1.69** із схожою будовою хелатного циклу спостерігається неоднозначна залежність стереобудови від природи металу з перевагою *транс*-структур для комплексів Cu(II) (крім **1.68**) і приблизно однаковим розподілом ізомерів для комплексів Ni(II). Спільною рисою будови лігандів в даних комплексах є переважно тіонна таутомерна форма, що дозволяє припустити менший взаємовплив даних лігандів. Також можна припустити зменшення взаємовпливу лігандів в комплексах Cu(II) порівняно з Ni(II).

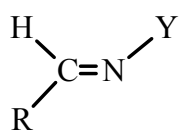
Узагальнюючи приведені дані в розділі 1.2.2.1, можна відмітити, що при відсутності стеричних факторів [2X,2Y] бісхелати перехідних металів з електронною конфігурацією d⁸ (Ni²⁺) і d⁹ (Cu²⁺), незалежно від розміру металоциклу, утворюються переважно у формі плоских квадратних *цис*-

ізомерів при умові, що донорні атоми хелатуючого ліганду різко відрізняються за шкалою електронегативності (S,O), (Se,O). У випадку близьких за шкалою електронегативності донорних атомів лігандів – (N,O), (S,Se) реалізуються виключно *транс*-ізомери (хоча комплексів з такою конфігурацією отримано небагато). У випадку комплексів Cu(II) з п'ятичленними металоциклами охарактеризовано більше комплексів з *транс*-будовою. Для комплексів Co(II) (конфігурація d^7) переважною є тетраедрична форма координаційного поліедру, однак при реалізації плоскої будови поліедру утворюються переважно *цис*-ізомери. Структурні особливості стереоізомерів зумовлені статистичним взаємовпливом лігандів. В *цис*-ізомері спостерігається скорочення довжини зв'язку метал-менш електронегативний донорний атом (S, Se) та видовження зв'язку метал-більш електронегативний атом (O) ліганду в порівнянні з такими в *транс*-ізомерах.

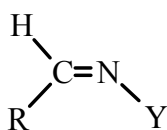
Незважаючи на відсутність замісників біля донорних атомів, координованих до іона металу, в *цис*-комплексах відбувається викривлення площини хелатних циклів (конформація типу «конверт») та тетраедризація координаційного вузла, що може бути зумовлено як будовою ліганду або міжлігандною стеричною взаємодією периферійних замісників, так і міжмолекулярними взаємодіями в кристалічній упаковці.

У випадку п'ятичленних хелатних циклів *транс*-будову має суттєво більша кількість сполук, ніж у випадку шестичленних циклів. Для комплексів Cu(II) *транс*-ізомерів одержано більше, ніж *цис*. Тетраедрична будова комплексів біс-хелатів з п'ятичленними металоциклами та координаційним вузлом типу $[2X,2Y]$ не підтверджена даними РСА.

1.3. Азометини як ліганди координаційних сполук



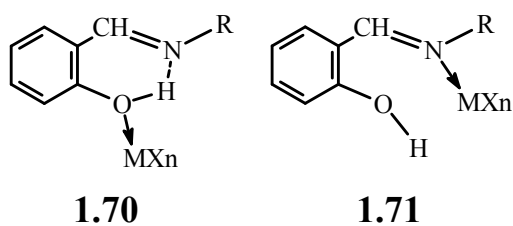
E-ізомер



Z-ізомер

Основи Шиффа, отримувані конденсацією амінів з карбонільними сполуками, є важливим класом органічних лігандів, які містять азометинову групу, здатну вступати в донорно-

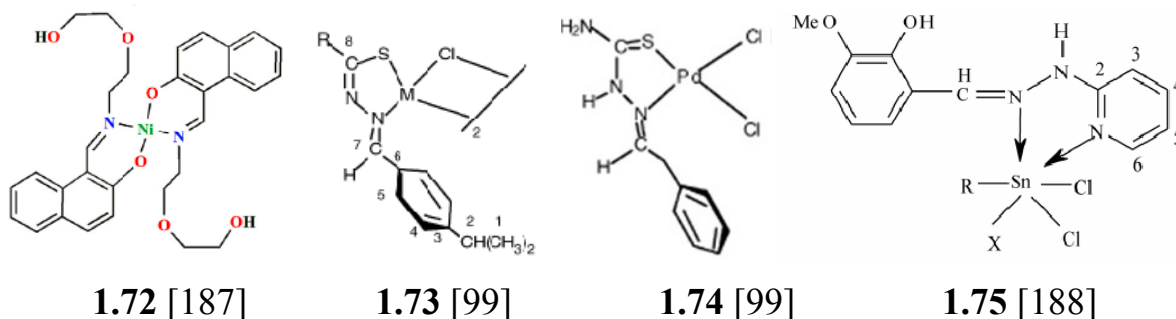
акцепторну взаємодію при формуванні координаційного вузла з багатьма іонами металів. Однією з особливостей їх будови є здатність існувати у формі E- і Z-ізомерів, що обумовлено відсутністю вільного обертання



навколо подвійного зв'язку C=N.

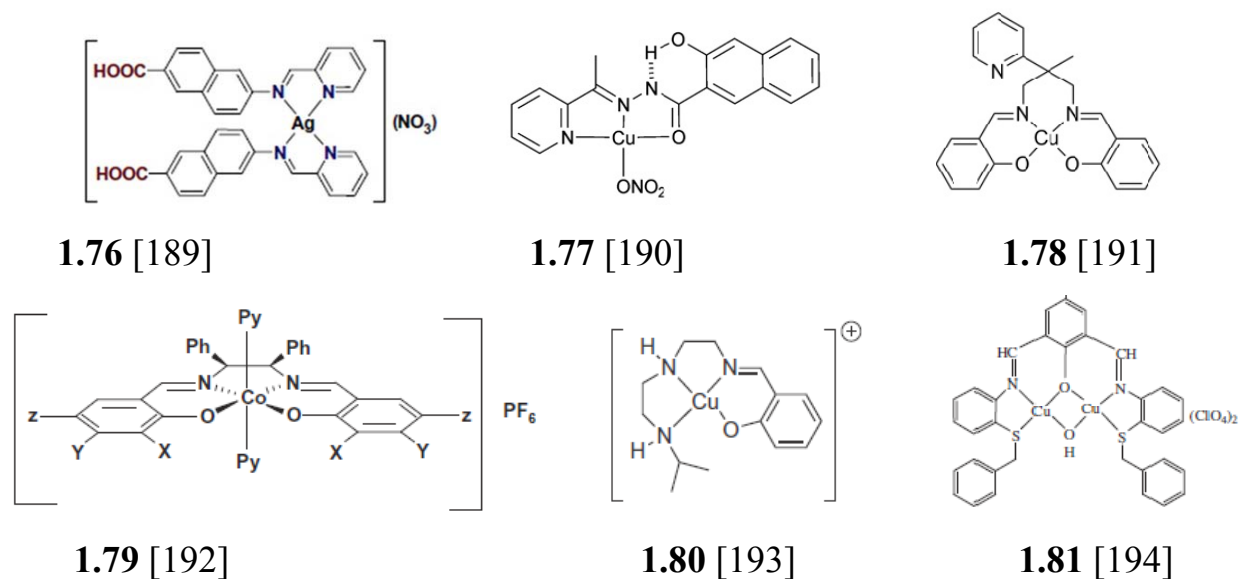
Полифункціональні азометини, які містять додаткові нуклеофільні реакційні центри, можуть виступати в ролі моно-(**1.70**, **1.71**),

бі-, три- і полідентатних ациклічних або хелатних O,N-, S,N-, N,N-, N₂O-, O₂N₂-, N₃O-, S,N,O-лігандів (**1.72–1.81**), що знайшли широке застосування в практиці препаративного синтезу та фармацевтичній хімії [183–194].



Традиційні методи синтезу азометинових хелатів базуються на [187-195]:

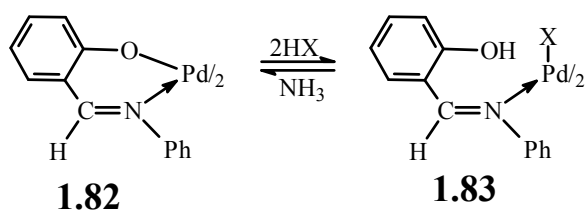
- 1) реакціях безпосередньої взаємодії основ Шиффа з солями металів;
- 2) темплатних реакціях фрагментів лігандної системи на матриці металу;
- 3) конденсації альдегідних комплексів з амінами.



Для одержання саліцилальдімінових металохелатів використовують також реакції прямої взаємодії відповідних органічних реагентів з металами в умовах електрохімічного та газофазного синтезу, але вони менш поширені по причині низького виходу кінцевих продуктів [196, 197].

Аддукти одержують здебільшого трьома методами:

1. безпосередньою взаємодією вихідних компонентів (Метод найбільш поширений, аналогічний до вищезгаданого при синтезі хелатних комплексів);
2. реакцією лігандного обміну (широко застосовується у випадку синтезу адуктів з кислотами Л'юїса, важко розчинних в вуглеводнях та їх галогенопохідних).
3. взаємодією протонвмісних кислот з внутрікомплексною сполукою (ВКС).

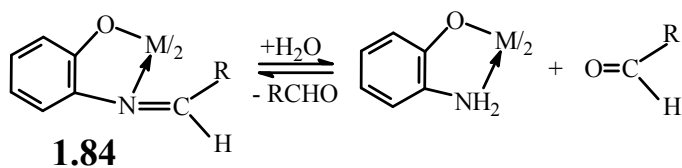


Цей метод було застосовано для перетворення *біс*-(саліциліденаніліната)паладію (**1.82**) в адукт (**1.83**) [198]. Металохелати і

адукти були отримані методом безпосередньої взаємодії вихідних компонентів, причому, в одному випадку утворюється сполука хелатного типу, а в іншому – молекулярний комплекс (адукт), в якому реалізується монодентатна координація ліганду. Тому кінцевий продукт визначається умовами синтезу. Для успішного синтезу ВКС і молекулярних комплексів важливою умовою є правильний вибір солей металів: комплекси хелатного типу легше утворюються з ацетатів, а молекулярні комплекси (адукти) – з галогенідів, псевдогалогенідів, або нітратів металів. Ймовірно, причиною цього є відмінність рН середовища синтезу, яке створюється при розчиненні відповідних солей металів та впливає на форму взаємодіючих компонентів реакції.

Важливу роль в цілеспрямованому синтезі комплексних сполук відіграє розчинник, в якому відбувається комплексоутворення. Для одержання ВКС широко застосовують спирти з діелектричною проникністю від 10 до 33.

Серед них метанол ($\epsilon=32.2$) є найбільш придатним для синтезу хелатів,



оскільки в ньому добре розчинні ліганди та солі металів. Добре відомо, що п'ятичленні азометинові ВКС

(1.84) у водних та водно-органічних середовищах легко гідролізують по екзоциклічному (C=N) зв'язку, тому для їх синтезу використовують абсолютизований метанол [199]. Для синтезу ВКС крім метанолу використовують також етанол, ацетон, ацетонітрил, ДМФА, ДМСО. Інколи, для підвищення розчинності вихідних компонентів, або для висолювання з розчину продуктів реакції використовують суміші розчинників [200].

На відміну від ВКС молекулярні аддукти синтезують переважно в апротонних розчинниках з низькою основністю та діелектричною проникністю. Для запобігання сольволізу Льюїсових кислот та пригнічення дисоціації гідроксогруп ліганду в якості розчинників найчастіше використовують рідкі аліфатичні й ароматичні вуглеводи та їх галогенопохідні. При синтезі аддуктів найчастіше використовують бензол та н-гексан [201]. Для синтезу аддукту з гексахлоридом вольфраму використано тетрахлорид вуглецю [202]. Спирти також знайшли застосування для синтезу аддуктів з азометинами, оскільки галогеніди металів II, VII, VIII груп стійкі в спиртових розчинах, а азометинові похідні добре в них розчинні. При цьому утворюються важко-розчинні в спиртах аддукти з високими виходами [199].

Значну роль в утворенні різнотипних комплексів відіграє прототропна таутомерія лігандних систем, яка пов'язана з наявністю в них внутрішньомолекулярного водневого зв'язку. Ще однією особливістю впливу тонкої будови наведених лігандів на формування комплексів є наявність в них двох неподілених пар електронів біля атому кисню, завдяки чому вони можуть приймати участь в координації зі збереженням внутрішньомолекулярного водневого зв'язку і утворенням аддуктів [200].

В практичному аспекті комплекси на основі азометанів проявляють

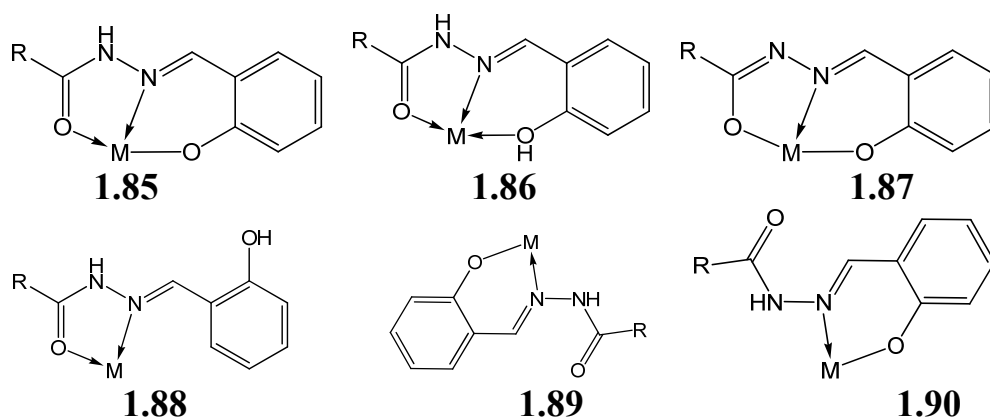
люмінесцентні, антибактеріальні, протипухлинні та каталітичні властивості. Так, біядерні комплекси Cu(II) (**1.81**) виявились ефективними каталізаторами в реакціях окиснення бензилового спирту до бензальдегіду, тіоефірів до сульфоксиду та сірки в присутності окисника H_2O_2 [194]. Комплекси Co(III) (**1.79**) на основі тетрадентатних основ Шиффа виявили активність проти грам негативних та грам позитивних бактерій типу Сальмонели [192]. Комплекси Ni(II) і Cu(II) на основі S,N-вмісних Шиффових основ проявили активність проти лейкемії лінії U937 [203], а сполуки Pd(II) **1.73**, **1.74** – протипухлинну дію [99], описану в розділі 1.1.3.

1.4. Гідразони: властивості та комплексуєча здатність до перехідних металів

Гідразони і ацилгідразони відомі як реагенти, що широко використовуються в координаційній хімії. Дослідженню реакцій комплексоутворення іонів металів з гідразонами і ацилгідразонами загальної формули $\text{R}-(\text{C}=\text{O})-\text{NH}-\text{N}=\text{CR}^1\text{R}^2$ присвячено багато робіт [204-228]. Актуальність цих досліджень пов'язана з можливістю практичного застосування їх результатів. Так, макроциклічні гідразони виявились ефективними екстрагентами іонів металів [229, 230], а їх поліфункціональні похідні, що утворюють інтенсивно забарвлені комплексні сполуки, запропоновано як аналітичні реагенти для визначення вмісту металів в об'єктах природного і технологічного походження [231, 232]. Комплексні сполуки гідразонів з іонами перехідних металів також представляють значний практичний інтерес завдяки їх каталітичним [233-236], люмінесцентним [235, 237] і магнітним [238, 239] властивостям.

В оглядовій статті [205] показано, що ацилгідразони з іонами d-металів можуть утворювати ряд різнотипних координаційних сполук (**1.85–1.90**) з кето- (**1.85, 1.86, 1.88, 1.89**) та енольною (**1.87, 1.90**) таутомерною формою, що залежить від умов синтезу, природи металу, поліфункціонального

замісника R та природи розчинника, а також від співвідношення вихідних компонентів.

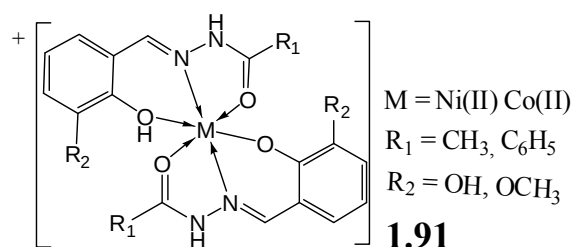


Пошук структур гідразонатів перехідних металів в Кембриджській базі

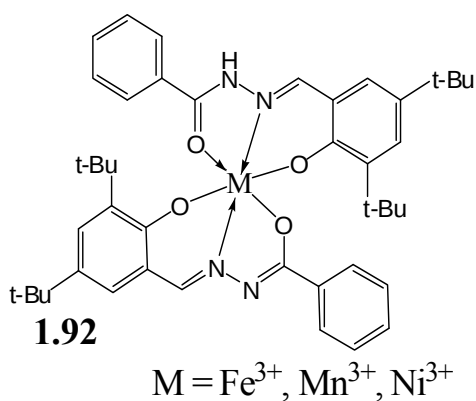
структурних даних (КБСД) та їх

аналіз за минулий рік показав, що крім наведених вище типів координації, існує багато інших додаткових способів координації, що залежить від

будови поліфункціональних замісників



та кето-енольної таутомерії. В роботах [239, 240] показано утворення координаційних сполук Co(II) та Ni(II) (1.91) катіонного характеру з реалізацією тридентатної O,N,O-координації двох молекул гідразону в кетонній таутомерній формі. Особливістю їх будови є те, що одна молекула ліганду координована як моноаніон з депротонуванням (OH) фенокиської групи, а друга – в молекулярній кето-формі, без депротонування.



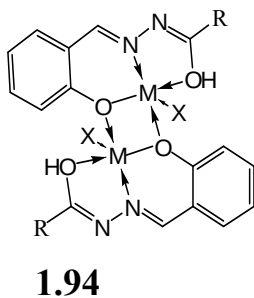
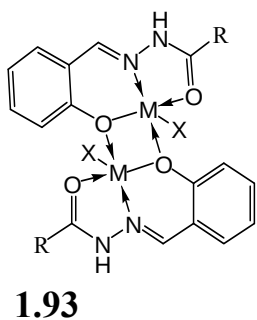
Відомі різноманітні способи координації

молекул гідразону до іонів Fe^{3+} , Mn^{3+} , Ni^{3+} одночасно в кето- і енольній таутомерній формі з утворенням внутрікомплексних сполук (ВКС) 1.92 [241-243].

Слід відмітити схильність гідразонів

карбонових кислот до утворення біядерних

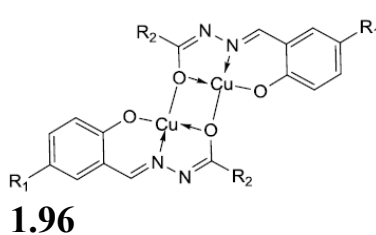
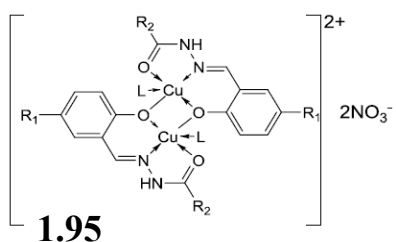
координаційних сполук типу (1.93), (1.94) з рядом перехідних металів Co^{2+} ,



Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} та ін. [244, 245], в яких атом оксигену депротонованої (ОН) фенокисьної групи виступає в ролі місткового атому. Ліганд, в залежності від умов синтезу, може входити до внутрішньої

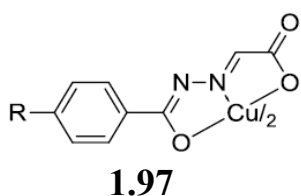
сфери комплексу як в кето-, так і в фенольній таутомерій формі. Така будова комплексів $\text{Cu}(\text{II})$ припускає планарну будову обмінного фрагменту $[\text{Cu} \cdots \text{O} \cdots \text{Cu}]$ з відповідним ефективним перекриванням орбіталей іонів $\text{Cu}(\text{II})$ і, очевидно, з достатньо сильною антиферомагнітною обмінною взаємодією.

Так, дослідження температурної залежності магнітної сприйнятності комплексів типу (1.95), (1.96) показало, що всі вони характеризуються антиферомагнітною обмінною взаємодією між іонами $\text{Cu}(\text{II})$, сила якої залежить від способу димеризації мономерних фрагментів та ступеня



депротонування, а також від природи замісника R_1 . Для комплексів (1.95), демиризованих

через фенокисьний атом кисню, величина обмінного параметру набуває середніх значень $2J = -300 \div -340 \text{ cm}^{-1}$, а для комплексів (1.96) – величина $2J$ є значно меншою та набуває значень в інтервалі $-130 \div -176 \text{ cm}^{-1}$ [207-210].



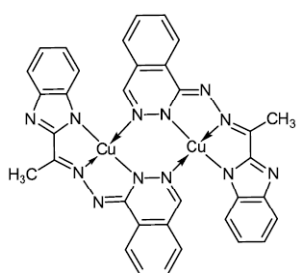
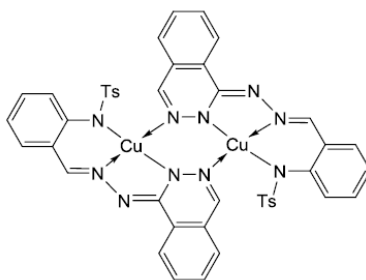
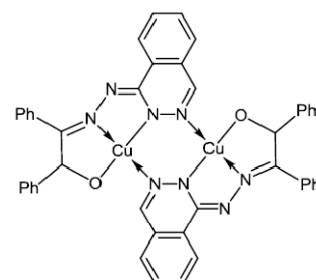
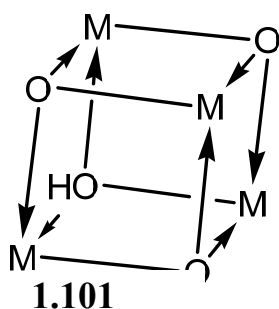
Альтернативний спосіб димеризації з утворенням обмінних фрагментів типу Cu_2O_2 можливий у випадку комплексів $\text{Cu}(\text{II})$ з похідними бензоїлгідрозону гліоксалевої кислоти типу (1.97) ($\text{R} = \text{Br}$, OCH_3 , NO_2 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$) [211, 212]. Для комплексів такого типу зареєстровано слабу

антиферомагнітну обмінну взаємодію ($2J = -50 \div -62 \text{ cm}^{-1}$).

Формування гомозв'язаних димерів з шестичленними обмінними фрагментами можливе у випадку полідентатних лігандів, в яких присутні додаткові донорні фрагменти: 1,2-азотисті гетероцикли, діазинові або

окисмні групи і т.п. Для димерів такого типу характерні більші значення $2J$ при умові збереження плоскої будови обмінного фрагменту. При цьому стерична взаємодія лігандів може призвести до деформації обмінного фрагменту і, як наслідок, до зменшення параметру обміну.

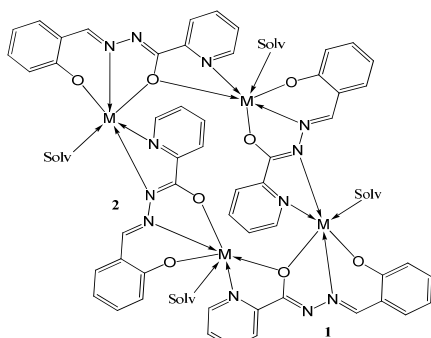
Обмінну взаємодію вивчено на прикладі комплексів Cu(II) з гідразонами, що містять гідразинфталазиновий фрагмент (**1.98–1.100**).

**1.98****1.99****1.100****1.101**

Обмінна величина для даних комплексів складає -289, -416, -93 см^{-1} [246-249]. В роботах [250, 251] показано здатність іонів Cu^{2+} до формування кубаноподібних металокаркасів (**1.101**) з реалізацією максимальної донорної здатності $\mu_3\text{-O}$ депротонованої (ОН) фенокиської групи, що свідчить про високий

ефективний негативний заряд на цьому атомі. Карбонільний атом оксигену також може бути містковим при умові розташування донорного центру поліфункціонального замісника R в α -положенні до нього, що забезпечує формування хелатного металоциклу.

Модифікація замісників функціональними групами, в яких донорні атоми розташовані в α -положенні до гідразогрупи призводить до збільшення

**1.102**

дентатності гідразонів та їх координаційної здатності. Наприклад, в реакції саліциліденгідразону піколінової кислоти, (що містить α -піридиніл) з іонами Ni^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , VO^{2+} утворюються комплекси (**1.102**) з координацією лігандів по типу «голова до

хвоста», в яких координаційне оточення металу сформоване O,N,O-атомами «голови» однієї молекули ліганду та N,O-атомами «хвоста» другої молекули ліганду. [252-254]. Як наслідок, в отриманому чотирьохядерному ансамблі μ_2 -O імідольної групи забезпечує зв'язування двох атомів металу. Такий спосіб координації можливий тільки за умов переходу гідразону в імідольну таутомерну форму, що забезпечує доступність для координації другого атому нітрогену гідразогрупи.

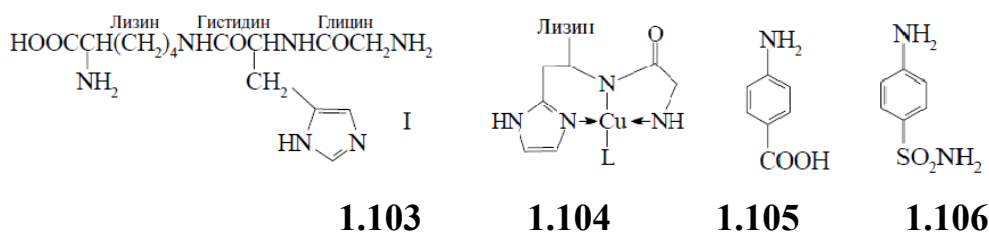
За підсумками розділу 1.4 впливає, що гідразони саліцилового альдегіду, в залежності від умов синтезу, можуть реагувати з іонами металів як в кето-, так і в енольній формі, та проявляти різну основність, і як наслідок, різну дентантність, аж до шести. Це дає змогу отримати цілий ряд координаційних сполук як мономерної, так і полімерної будови. Із магнетохімічних даних випливає, що в більшості полімерних комплексів з дигідразонами між парамагнітними іонами металів спостерігається обмінна взаємодія антиферромагнітного типу, сила якої суттєво змінюється при збільшенні кількості атомів вуглецю в молекулах дигідразонів, або при заміні одного атому в обмінному фрагменті на інший. Найбільша кількість досліджуваних моно- і біядерних комплексів на базі тіосемікарбазонів відноситься до групи комплексів металів з тридентантними лігандами. В залежності від природи ліганду та металу, рН реакційного середовища та ін. умов синтезу вищезгадані гідразони здатні у формі нейтральної молекули, моно- або дианіону, утворюючи комплекси різного складу та будови. При цьому слід відмітити, що, незважаючи на великий обсяг робіт по вивченню гідразонатних комплексів, серед них дуже рідко зустрічаються роботи, присвячені комплексоутворенню платинових металів з гідразонами.

1.4.1. Фізіологічно активні комплекси гідразонів [255]

В біологічному середовищі поліфункціональні і гетероциклічні гідразони і ацилгідразони здатні зв'язувати в стійкі комплекси іони біометалів а також інгібувати металовмісні ензими, що обумовлює їх високу

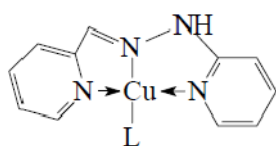
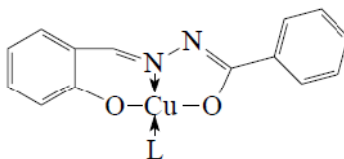
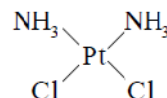
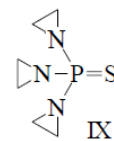
протипухлинну, антивірусну, антибактеріальну, антипротозойну, протизапальну, фунгіцидну і ін. активності [255]. Високою біологічною активністю володіють також комплексні сполуки гідразонів з іонами перехідних металів. Важливо зазначити, що комплексоутворення в багатьох випадках підвищує активність гідразонів і покращує біодоступність іонів металу. Проведені в останні десятиліття медико-біологічні дослідження показали, що поліфункціональні тіосемикарбазони і їх комплекси з іонами перехідних металів є перспективними сполуками для розробки нових фармацевтичних препаратів.

На початку 80-х років американськими дослідниками було знайдено регулятор росту клітин трипептид гліцил-гістидил-лізин (РРК, **1.103**). Ця речовина *in vivo* утворює комплекс з іонами міді (**1.104**), в якому РРК виступає в ролі N,N,N-тридентатного ліганду. Припускається, що даний

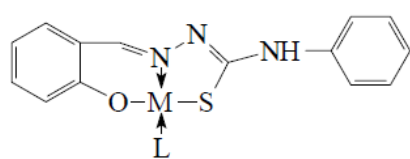


комплекс в клітині зв'язується з білком, виступаючи, таким чином, метаболітом (речовина, що приймає участь в процесі обміну речовин). Тому розпочався пошук антиметаболітів – близьких за будовою речовин, які в біологічних структурах маскуються під метаболіт, але функціонують як його антагоністи. Типовим прикладом пари метаболіт-антиметаболіт є необхідна для розмноження бактерій *p*-амінобензойна кислота (**1.105**) та її антагоніст - *p*-аміносульфаніламід (**1.106**), який здатний з'єднуватися з ферментами бактерій, припиняючи при цьому їх розмноження. Згодом, американські дослідники показали, що антиметаболітом РРК можуть виступати тридентатні похідні гідразонів та їх комплекси з купрумом (**1.107**, **1.108**). Протипухлинна активність даних комплексів по відношенню до деяких видів злоякісних пухлин є близькою до дії відомих препаратів *цис*-дихлородиамін платини (ДДП, **1.109**) та триетиленімінофосфортіоаміду (тіоТЕФ, **1.110**). При

цьому, активність (**1.108**) є більшою за (**1.107**), що може бути зумовлене більшою ліпофільністю (**1.108**) за рахунок заміни в молекулі комплексу більш полярних піридинових кілець менш полярними бензольними ядрами.

**1.107****1.108****1.109****1.110**

Не меншу, а в деяких випадках і більшу активність проявили комплекси сірковмісних гідразонів (**1.111**, **1.112**).

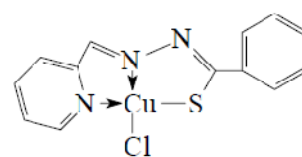
**1.111**

M = Ni(II), L = NH₂CH₂C₆H₅;

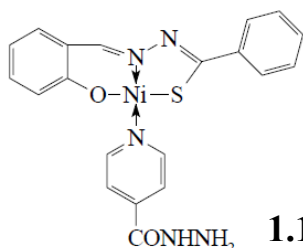
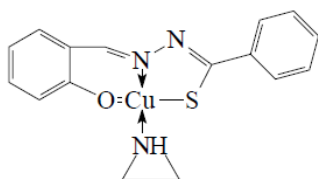
M = Ni(II), L = Py;

M = Cu(II), L = NH₃, Py;

M = Zn(II), L = Py

**1.112**

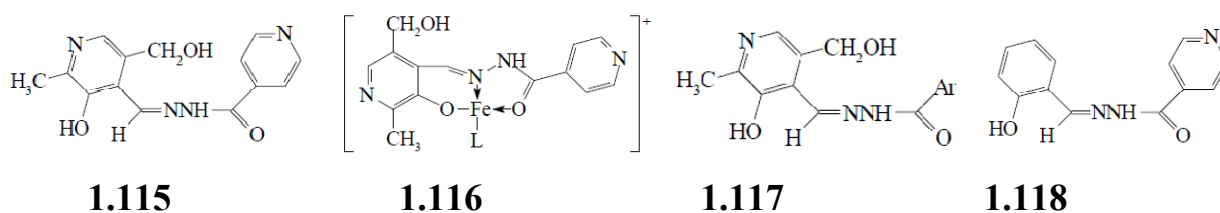
В деяких роботах фрагмент (L) заміщали на біологічно активні молекули, наприклад (**1.106**), тим самим, спонукаючи дію комплексу в ролі проліків (хімічно модифікована форма ліків, яка в біосередовищі під час метаболічних процесів перетворюється в лікарську форму). На даний час роботи по створенню проліків інтенсивно продовжуються. Такі речовини все частіше застосовують для цілеспрямованої доставки ліків в необхідні органи, тканини, тощо. Наприклад, змішанолігандний комплекс (**1.113**) містить фрагмент молекули протитуберкульозного препарату ізоніазиду, завдяки чому він не тільки зберіг свою протимікробну дію (проти грампозитивних мікроорганізмів), але і набув протитуберкульозну активність на рівні

**1.113****1.114**

ізоніазиду. А комплекс (**1.114**) містить в ролі додаткового ліганду протипухлинний препарат азиридин (по відношенню до культури клітин меланоми B16), в

результаті чого він виявився сильним антиканцерогенним агентом.

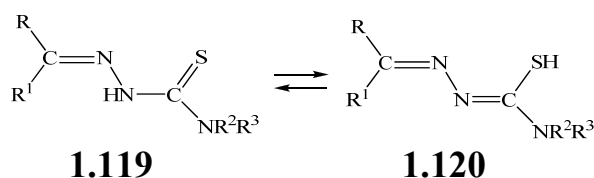
Крім протипухлинної активності, гідразони здатні утворювати стійкі комплекси з іонами заліза, що необхідно в лікуванні різного роду гемоглобінемій, пов'язаних зі зміною глобінової частини гемоглобіну, в результаті чого він втрачає здатність зв'язуватись з іонами заліза, що призводить до отруєння організму залізом. Поширеним видом гемоглобінемій є таласемія. Для її лікування застосовують дорогий препарат дефероксамін, який вводять лише ін'єкційним способом. Тому проводиться пошук малотоксичних препаратів, які б мали високу спорідненість до заліза та здатність проникати через мембрану ретикулоцитів, а також призначених для вживання у вигляді пігулок. Таким препаратом виявився ізонікотиноїлгідразон піридоксаля (**1.115**), який здатний утворювати з іоном заліза змішанолігандний комплекс (**1.116**).



Інші тридентатні похідні гідразонів також здатні зв'язувати іони заліза і виводити їх з організму, наприклад, бензоїлгідразон саліцилового альдегіду (**1.108**), ароїлгідразони піридоксаля (**1.117**) та ізонікотиноїлгідразон саліцилового альдегіду (**1.118**). Серед них (**1.115**) виявився найменш токсичним, дешевшим та призначеним для вживання у вигляді пігулок.

1.5 Тіосемикарбазони в координаційній хімії перехідних металів

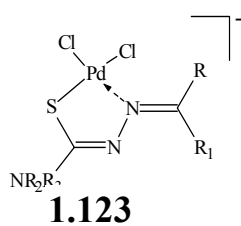
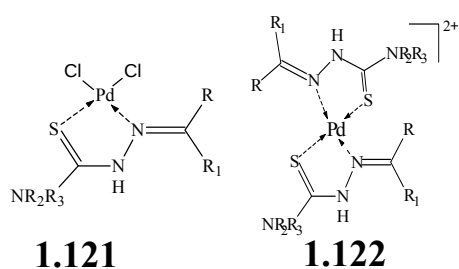
Тіосемикарбазони (ТСК) – важливий клас органічних речовин



загальної формули (**1.119**), які завдяки високій біологічній активності та здатності утворювати стійкі комплексні сполуки з іонами металів

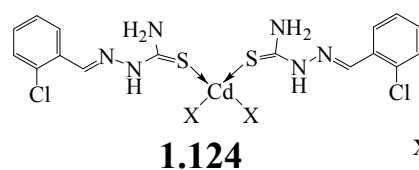
знайшли широке практичне застосування [256-261]. Модифікація замісників R, R¹, R², R³, їх геометрія розташування та електронна будова метала-комплексоутворювача впливають на формування моно- бі- та поліядерних

сполук. Структурною особливістю ТСК є здатність їх до тіон-тіольної таутомерії **1.119**, **1.120**, внаслідок чого вони можуть вступати у взаємодію з перехідними металами в ролі одно-, двох- або багатоосновних кислот, що залежить від природи замісників та умов синтезу координаційних сполук (КС). В нейтральному або слабкокислому середовищах ТСК реагують з іонами перехідних металів в нейтральній (недепротонованій) тіонній формі (**1.119**), а при $\text{pH} > 7$ вони входять до складу комплексів в тіольній (**1.120**) депротонованій формі, яка в цих умовах домінує у розчинах. Тому, в

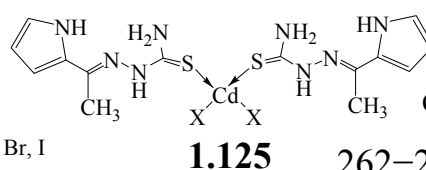


залежності від умов проведення синтезу, особливо від pH середовища, а також природи центрального іона і властивостей розчинника,

можуть утворюватись нейтральні (**1.121**), катіонні (**1.122**) або аніонні (**1.123**)

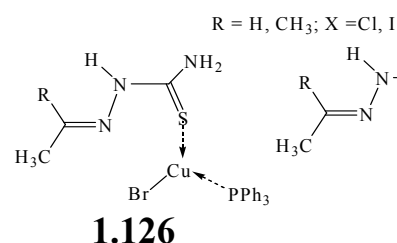


$\text{X} = \text{Br}, \text{I}$

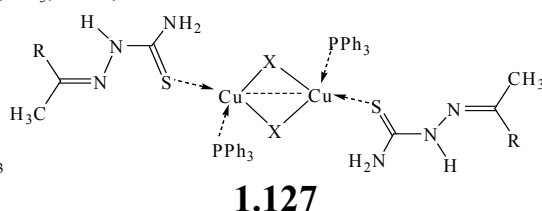


комплекси різного складу і будови [259, 262–264].

2-Хлорофеніл-ТСК при нагріванні з бромідом або йодидом кадмію в розчині етанолу утворює безбарвні кристалічні комплексні сполуки (**1.124**), в яких дві молекули ліганду в нейтральній тіонній формі координовані до іонів металу монодентатно атомами сульфуру двох тіонних груп. Інші два



$\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3; \text{X} = \text{Cl}, \text{I}$

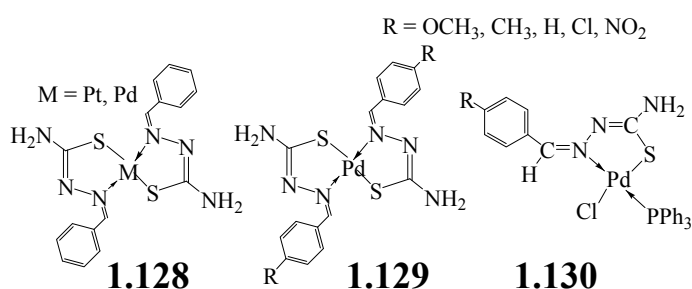


координаційні місця в оточенні іона кадмію займають атоми галогенів [265]. Реакція

2-[1-(піррол-2-

іл)метиліден]гідразинкарботіоаміду в етанолі при кімнатній температурі і двократному надлишку ТСК приводить до утворення комплексів (**1.125**) з аналогічною координацією двох молекул ліганду [266]. Такому перебігу реакцій сприяє координація до металу інших об'ємних молекул, наприклад

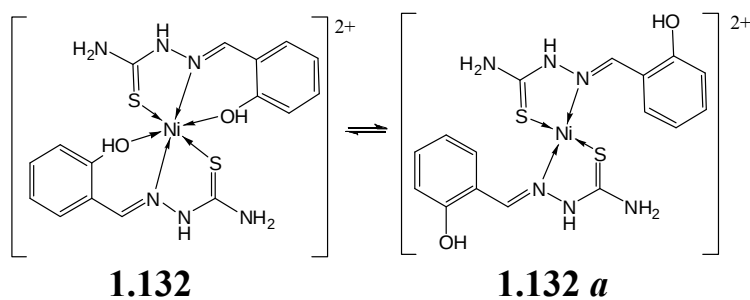
трифенілфосфіну. Так, взаємодія ацетальдегід- і ацетонтіосемикарбазонів з галогенідами Cu(I) і трифенілфосфіном в розчині ацетонітрилу приводить до утворення мономерного комплексу (**1.126**) та двох димерів (**1.127**) з монодентатною орієнтацією тійної нейтральної форми ТСК (атомом сульфуру) та трифенілфосфіну (атомом фосфору) [267]. В присутності триетиламіну молекули ТСК переходять в тіольну таутомерну форму, в результаті чого взаємодія їх з Na_2PdCl_4 або Na_2PtCl_4 (при M:L 1:2) приводить до утворення ВКС (**1.128–1.130**), які містять бідентатно координовані ТСК [268, 269] з реалізацією п'ятичленних хелатних металоциклів. Проведення



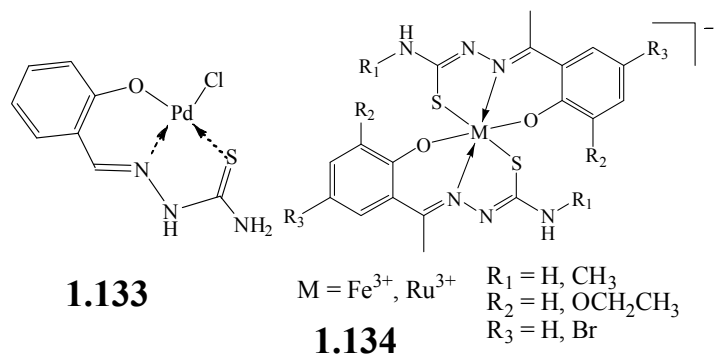
синтезу КС в присутності дикарбоксилатів лужних металів, які можуть виступати в ролі основи, також сприяє переходу ліганду в тіольну

таутомерну форму з утворенням ВКС (**1.131**) [270].

Комплексоутворення іонів перехідних металів з модифікованими похідними тіосемикарбазиду, що містять донорні атоми функціональних груп в стерично вигідному для хелатоутворення положенні, значно розширює їх



координаційну здатність та відкриває можливості для конкурентної координації металу до ліганду. При цьому ТСК може координуватися як в нейтральній формі (без депротонування), так і з депротонуванням у формі одно- та двоосновної кислоти, що призводить до

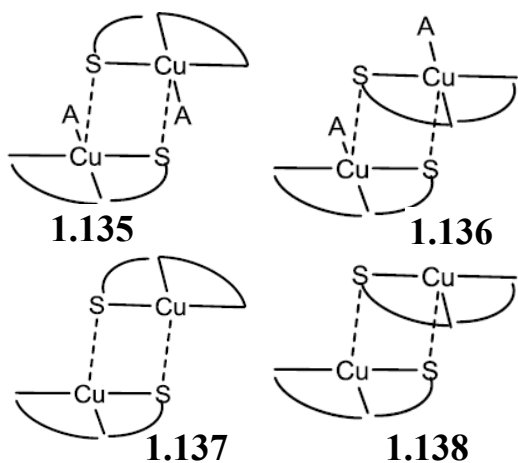


утворення комплексів катіонного (**1.132**, **1.132 a**) [271, 272], молекулярного

(1.133) [273] або аніонного (1.134) типу [274]. Аналогічні комплексні сполуки утворюються і в реакціях інших похідних саліцилальдегід тіосемикарбазону. В роботі [272] показана можливість взаємопереходу різних ізомерних форм комплексу (1.132) в (1.132 а) при розчиненні в ДМСО, в результаті чого відбувається зміна способу координації двох молекул ТСК та будови координаційного поліедру з октаедричної конфігурації в плоскоквадратну, що супроводжується зміною кольору розчину із зеленого до оранжево-червоного.

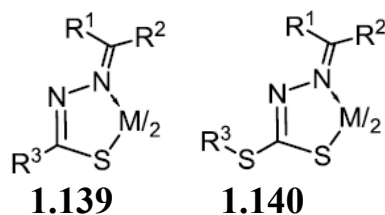
Як і в комплексах ГСА, атом сульфуру ТСК може виступати в ролі містка між атомами металу, що приводить до утворення комплексів з обмінною взаємодією $[\text{Cu}_2\text{S}_2]$. Проблема вивчення комплексів з містковими структурами такого типу пов'язана з синтетичними складнощами, враховуючи легкість протікання та різноманітність можливих окисно-відновних процесів, що приводять до утворення побічних продуктів реакції, які, як правило, також можуть вступати в реакції комплексоутворення з формуванням магнетоактивних поліядерних координаційних сполук, але з іншими обмінними фрагментами [275–280]. Тому у випадку обговорення магнітних властивостей сульфуровмісних комплексів критично важливим є точне визначення їх структури методом РСА.

В результаті пошуку в КБСД димерних структур Cu(II) з тридентатними ТСК встановлено, що обмінний фрагмент $[\text{Cu}_2\text{S}_2]$ реалізується по типу 1.135–1.138 (А – аніон). При аксіальній координації атомів сульфуру до тетракоординованих іонів купруму(II) з плоскоквадратним координаційним оточенням (структурні типи 1.135, 1.136) обмінна взаємодія виявилась досить

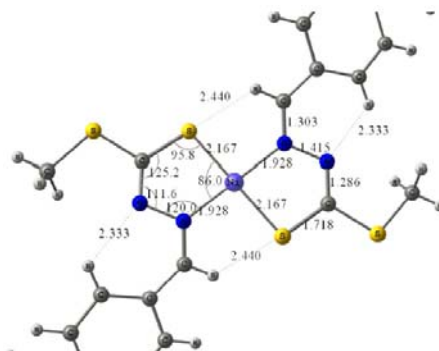
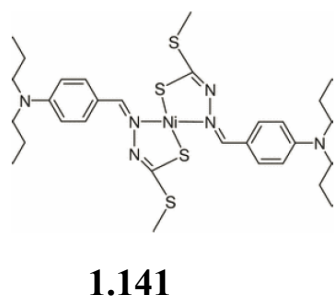


слабкою ($2J = +23.9 \div -28.06 \text{ cm}^{-1}$) внаслідок значних відстаней Cu-S між мономерними фрагментами ($> 2.74 \text{ \AA}$). При цьому тип взаємодії може бути як

слабо антиферомагнітним, так і слабо феромагнітним. Комплексів типу **1.135** отримано в більшій кількості. *Цис*-розміщення аніонів А в структурах типу (**1.136**) стабілізується при μ_2 -координації кисневмісних аніонів (PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , NO_3^-) [281–283]. Всі димери типу (**1.138**) реалізуються виключно у формі сильно викривлених *цис*-структур, які характеризуються значним обміном антиферомагнітного типу, аж до діамagnetизму [284–286].



Комплекси ТСК з координаційним вузлом [2S,2N]-5 формуються в основному за типом (**1.139**, **1.140**). При цьому реалізація *цис*- або *транс*-форми визначається природою замісників R^1 і R^2 . Якщо один із замісників $R^1=\text{H}$ або $R^2=\text{H}$, то, незалежно від



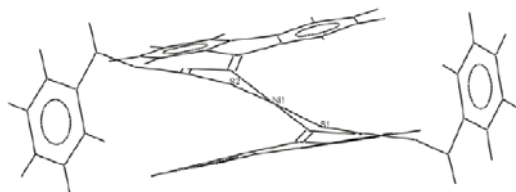
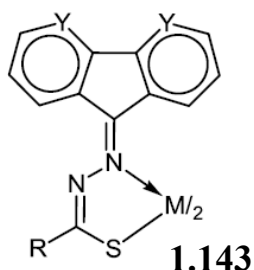
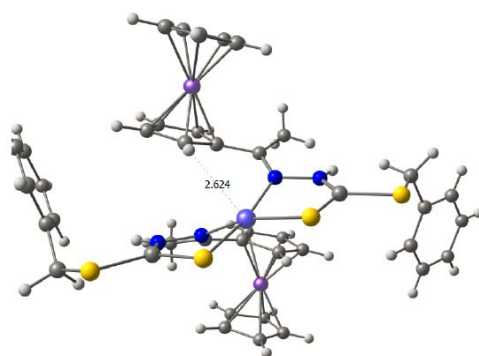
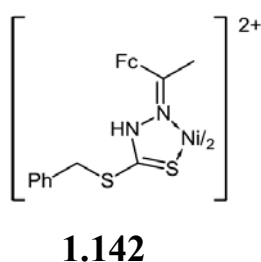
природи іншого, реалізується *транс*-ізомерна форма, якщо $R^1=\text{CH}_3$, $R^2\neq\text{H}$, то сполука утворюється у формі напруженого *цис*-ізомера.

Транс-ізомер комплексу **1.141** має плоску молекулярну форму з невеликим перегином площини по типу «сходінка», що викликано відштовхуванням азометинового гідрогену і донорного атому сульфуру другої молекули ТСК [287]. При цьому тетраедричне викривлення координаційної сфери відсутнє або є мінімальним ($\theta = 0^\circ$, $\phi = 11^\circ$). Ліганди координуються в *E*-ізомерній формі, що забезпечує плоску будову, стабілізовану близькими внутрішньо- ($\text{CH}\cdots\text{N}$, 2.333Å) і міжлігандними ($\text{CH}\cdots\text{S}$, 2.440Å) контактами.

Введення метального замісника при імінному атомі вуглецю дестабілізує плоску *транс*-структуру, в результаті чого створюються умови для *цис*-орієнтації лігандів із відповідними стабілізуючими взаємодіями. Наприклад, катіонний комплекс Ni(II) з S-метил-N-(1-фероценілетилдієн)-дитіокарбогідразоном **1.142**, незважаючи на присутність об'ємного ферроценільного замісника, кристалізується в *цис*-ізомерній формі [288].

Релаксація напруженої структури молекули комплексу приводить до значної татраедризації координаційного вузла ($\theta = 20^\circ$) та ступінчастої конформації комплексу ($\varphi = 25^\circ$). Завдяки *Z*-конформації координованого ТСК виникає близький контакт між атомами водню в *орто*-положенні цикlopентадієнільного кільця фероценового фрагменту та іоном Ni(II) (2.624 Å), що може свідчити про можливу $M \cdots H$ взаємодію, яка стабілізує *цис*-структуру.

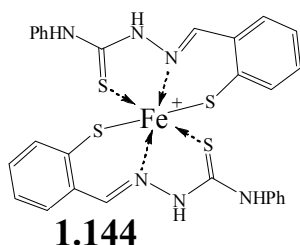
Інтерес викликає серія комплексів Pt(II), Pd(II) та Ni(II) загальної формули (1.143), в якій, незважаючи на великий розмір замісника при донорному атомі нітрогену, як в твердому стані, так і в розчині утворюються комплекси з *цис*-орієнтацією молекул ТСК [289-291]. Для комплексу Pt(II) з 4,5-діаза-флюорен-9-оном характерна як внутрішньомолекулярна взаємодія π -систем *цис*-орієнтованих лігандів в молекулі комплексу, так і міжмолекулярна стекинг-взаємодія, що зумовлює формування гвинтової структури в кристалі [291]. Просторова будова комплексу Ni(II) з даним ТСК вказує на реалізацію π - π флюоренових фрагментів, площини яких є практично паралельними (кут між площинами становить $\sim 12^\circ$). Відстань між центрами лігандів складає 3.45 Å. Найкоротша відстань між атомами фрагментів складає 3.56 Å. Взаємодія $CH \cdots \pi$ також вносить вклад в реалізацію даної структури [289]. На користь такої взаємодії вказує орієнтація бензольних замісників, які, разом з плоскими флюореновими фрагментами, відгороджують гідрофобну площину з



розмірами $12.8 \times 3.4 \times 3.6$ Å. Кути між площинами флюоренових фрагментів і фенільних кілець складають $\sim 90^\circ$.

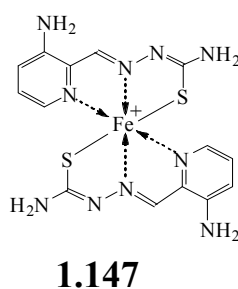
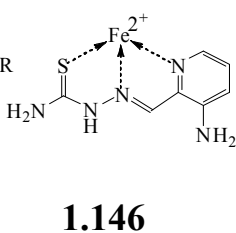
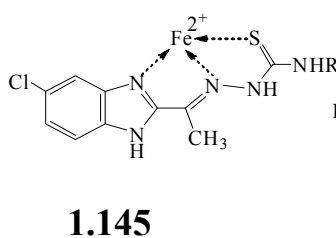
1.5.1. Фізіологічно активні тіосемикарбазони та комплекси на їх основі

Функціонально заміщені похідні ТСК проявляють високу біологічну активність, обумовлену здатністю цих сполук зв'язувати в стійкі комплекси



іони біометалів і знижувати їх концентрацію у внутріклітинному середовищі, а також утворювати координаційні інтермедіати з фрагментами структур біологічних мішеней (протеїнів, ензимів, нуклеїнових кислот, клітинних рецепторів). Протипухлинна дія

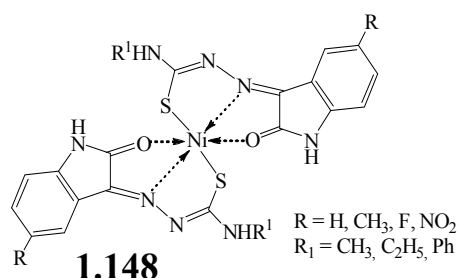
тіосаліцилальдегід- N^4 -фенілтіосемикарбазону пов'язана з його здатністю утворювати з іонами Fe(III) стійкий комплекс хелатного типу (1.144), значно знижуючи при цьому концентрацію іонів феруму в середовищі пухлинних клітин [292]. Бис-тіосемикарбазони запропоновано як потенційні фармацевтичні препарати для лікування хвороби Альцгеймера завдяки їх здатності значно знижувати внутріклітинну концентрацію іонів Zn(II) і Cu(II) [293]. Висока спорідненість функціоналізованих ТСК до іонів біметалів, а також їх здатність координуватися з фрагментами протеїнів обумовлює їх високу активність як інгібіторів ряду металовмісних ензимів. Так, антипроліферативна дія ряду ТСК викликана їх інгібуючою дією по відношенню до рибонуклеотид редуктази – ферум-залежного ензиму, необхідного для синтезу ДНК. Серед цих сполук високу активність проявляють 1-(5-хлоро-1H-бензімідазол-2-іл)етанон- N^4 -R-тіосемикарбазони



[294] та 3-амінопіридин-2-карбоксальдегід тіосемикарбазон (Триапін) [295], які з іонами металів утворюють хелатні

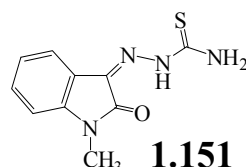
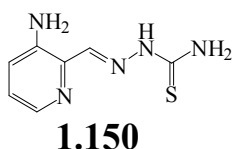
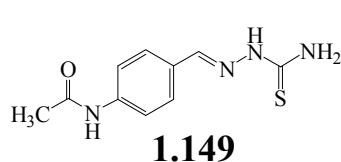
комплекси з координаційним вузлом [4N,2S]-5 типу (1.145–1.147).

Низка N^4 -заміщених ізатин-3-тіосемикарбазонів, які з іонами нікелю утворюють стійкі хелатні комплекси (**1.148**) [296], виявились ефективними інгібіторами уреаз (Ni-вмісних металоензимів) [297, 298].



На основі функціонально заміщених похідних ТСК розроблено ряд відомих фармацевтичних засобів, серед яких слід відзначити «тіоацетазон» (*N*-{4-[(етантіоамідоіміно)метил]феніл}ацетамід)

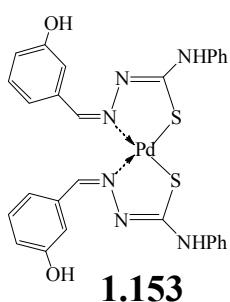
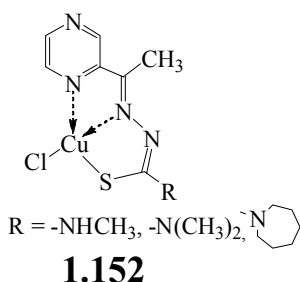
(**1.149**), який використовується для лікування хворих на туберкульоз [299], протипухлинний препарат «триапін» (3-амінопіридин-2-карбоксальдегідтіосемикарбазон) **1.150** [300], а також антивірусний препарат Метісазон (1-метилізатин-3-тіосемикарбазон) (**1.151**) [301].



Дослідження останніх десятиліть показали, що

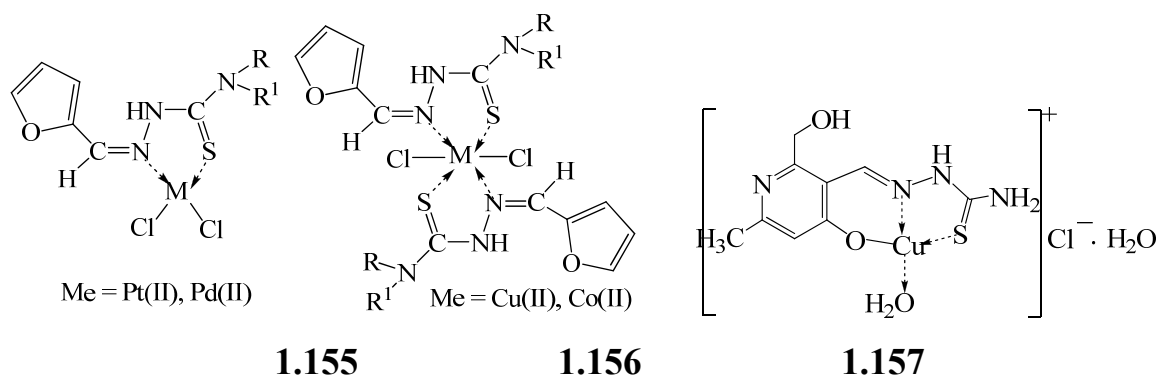
комплексні сполуки поліфункціональних ТСК з іонами перехідних металів є перспективними об'єктами для дизайну нових біологічно активних препаратів і лікарських засобів. Комплексоутворення стабілізує водні розчини біологічно активних речовин, перешкоджаючи гідролізу в нейтральному середовищі, і сприяє проникненню препаратів через клітинні мембрани. Крім того, координація з іонами металів суттєво впливає на властивості органічних лігандів, орієнтуючи їх дію на такі біологічні мішені як нуклеїнові кислоти, протеїни, ензими, клітинні рецептори. Отримані за останні роки результати досліджень підтверджують перспективність

комплексних сполук функціонально заміщених ТСК з іонами перехідних металів як потенційних фармацевтичних препаратів.



Так, комплексні сполуки 2-ацетилпіразин- N^4 -заміщених

тіосемикарбазонів з іонами Cu(II) (**1.152**) виявились інгібіторами топоізомерази (ензиму ДНК), що обумовило їх протипухлинну активність [302]. Високу протипухлинну активність проявив також комплекс 4-феніл-1-(3'-гідроксибензальдегід)-тіосемикарбазону з іонами Pd(II) (**1.153**) [303]. Скринінг комплексних сполук 3-нітробензальдегід-4-(4'-сульфамідофеніл)-3-тіосемикарбазону з іонами Cu(II) , Ni(II) і Co(II) показав, що найбільшу антибактеріальну і фунгіцидну активність проявляють комплекси нікелю (**1.154**) [304].

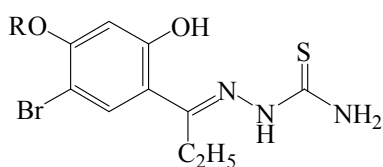


Дослідження анти-амебної і антипротозойної дії ряду комплексних сполук фурилтіосемикарбазонів з іонами Cu(II) , Co(II) , Pt(II) і Pd(II) показало, що серед тестованих сполук найбільш активним анти-амебними агентами виявились комплекси паладію (**1.155**), а найбільшу антималярійну активність проявили комплекси купруму (**1.156**) [305]. Високу антиретровірусну активність показав [аква(піридоксальтіосемикарбазонато)-купрум(II)] хлорид (**1.157**) [306].

1.5.2. Тіосемикарбазони як аналітичні реагенти для іонів перехідних металів

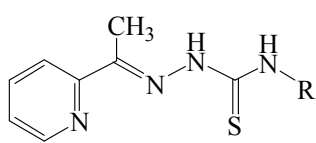
Здатність ТСК утворювати стійкі комплексні сполуки з іонами перехідних металів обумовлює можливість широкого застосування їх як аналітичних реagentів для екстракції та якісного і кількісного визначення металів в різних об'єктах природного походження та технологічних процесах. Для комплексних сполук ТСК, особливо поліфункціональних похідних, характерне інтенсивне забарвлення, що дозволяє використовувати

їх для розробки спектрофотометричних [307, 308] і флуоресцентних [309] методів кількісного аналізу. Так, аналітичні реагенти 2-гідрокси-4-н-бутокси-



1.158 R = $-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$;

1.159 R = $-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$



R = H, CH_3 , Ph

1.160

(**1.158**) [310–312], 2-гідрокси-

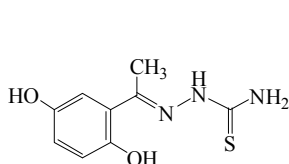
4-н-пропокси-5-

бромпропіофенонтіосемикар

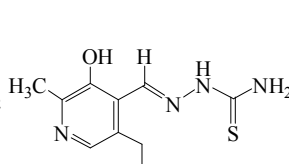
базон (**1.159**) [313], 2-

ацетилпіридинтіосемикарбазо

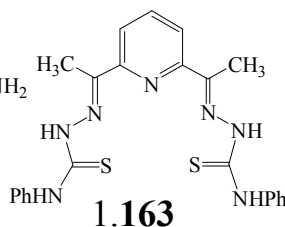
н **1.160** [314, 315] і його N⁴-заміщені похідні [316, 317] широко використовуються для спектрофотометричного визначення катіонів перехідних металів.



1.161



1.162



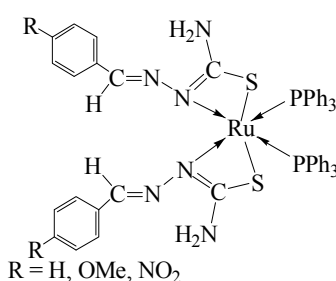
1.163

В якості
реагентів для
екстракційно-
фотометричного

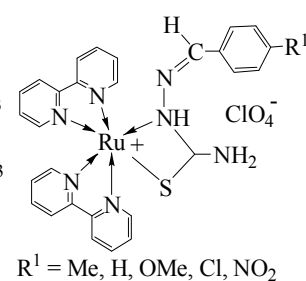
методу визначення вмісту тяжких металів запропоновано ацетофенон 2,5-дігідрокситіосемикарбазон (**1.161**) [318] піридоксаль-3-тіосемикарбазон **1.162** [319], 2,6-діацетилпіридин бис-4-феніл-3-тіосемикарбазон (**1.163**) [320], а також ряд інших функціонально заміщених ТСК.

1.5.3 Комплексні сполуки тіосемикарбазонів як каталізatori органічних реакцій

Результати досліджень каталітичної активності комплексів



1.164

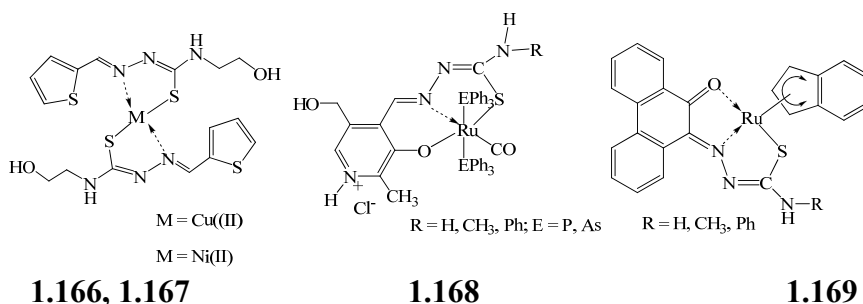


1.165

тіосемикарбазонів з іонами перехідних металів показали, що ці сполуки можуть бути використані як каталізatori органічних реакцій. Так, комплекси фенілтіосемикарбазонатів Ru(II)

1.164, **1.165** застосовано як каталізatori реакцій C-C-крос-поеднання [269]. [бис-(N-(2-гідроксиетил)-2-(тіофен-2-ілетил)ен)гідразинкарботіоамідо)купрум(II)] **1.166** і [бис-(N-(2-гідроксиетил)-

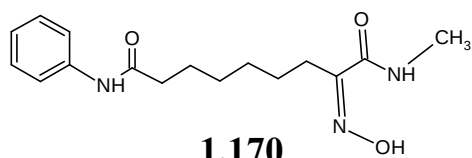
2-(тіофен-2-іетилен)гідразинкарботіоамідо)нікель(II)] 1.167 виявились каталізаторами для селективного окиснення первинних і вторинних спиртів до відповідних карбонових кислот і кетонів [321, 322], а змішанолігандний комплекс рутенію з піридоксаль-4-N-заміщеними тіосемикарбазами 1.168 запропоновано як каталізатор селективного гідролізу нітрилів до амідів [323]. Змішанолігандні комплекси Ru(II) з 9,10-фенантренхінон тіосемикарбазами 1.169 проявляють каталітичну активність в реакціях відновлення нітрилів та їх циклоконденсації з 2-аміноспиртами [324].



1.6. Оксими: властивості та комплексуєча здатність до іонів перехідних металів

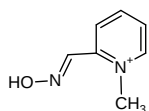
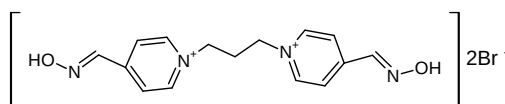
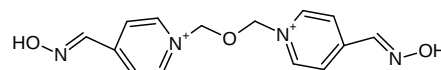
Оксими – відомі амбідентантні ліганди, які впродовж останніх декількох десятиріч широко використовуються в аналітичній і координаційній хімії. В залежності від природи замісника в α -положенні до N-гідроксиіміногрупи, а також властивостей центрального іона, вони здатні входити до складу комплексних сполук як O- або N-донорні ліганди, утворюючи водорозчинні, стійкі в нейтральному середовищі комплексні сполуки [325–327].

Значну увагу привертають діоксими і поліфункціональні оксими, які окрім гідроксиімінної групи містять інші функціональні групи, здатні брати участь в координації з іонами перехідних металів, в тому числі з біометалами, які відіграють важливу роль в метаболічних процесах живих організмів і входять до складу багатьох металовмісних ензимів і протеїнів [328–332]. Координуючись з функціональними групами пептидних фрагментів, вони здатні утворювати стійкі комплекси з іонами металів, що входять до складу протеїнів або знаходяться в активному сайті ряду ензимів.

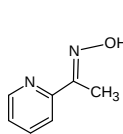
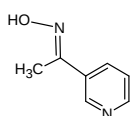
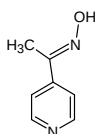
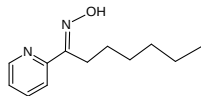
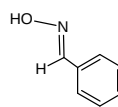
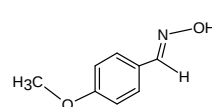
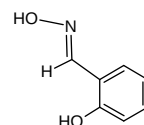
**1.170**

Тому вони можуть використовуватись як інгібітори металовмісних ензимів і протеїнів.

Так, амід 2-гідроксиіміноалканкарбонових кислот (**1.170**) були запропоновані як потенційні протипухлинні препарати. Активність цих сполук пов'язана з їх здатністю інгібувати гістондеацетилази – ензими, що містять в активному центрі іони Zn(II), які виконують функцію ко-фактору [333]. Ряд оксимів виявились інгібіторами аргіназ [334, 335] і уреаз [336, 337] – ензимів, каталітична активність яких обумовлена наявністю іонів Mn(II) і Ni(II) відповідно. Препарати Pralidoxime (**1.171**), Trimedoxime (**1.172**) і Obidoxime (**1.173**), що містять гідроксиімінну функціональну групу, використовуються в медичній практиці як антидоти при отруєннях фосфорорганічними отруйними речовинами і пестицидами.

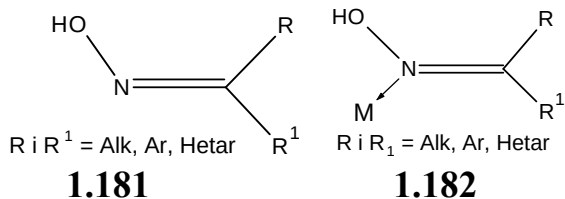
**1.171****1.172****1.173**

Ці препарати, як і ряд інших оксимів (**1.174–1.180**) [338–340], є інгібіторами моноаміноксидаз, причому їх активність пов'язана із здатністю утворювати комплекси з іонами купруму(II), які знаходяться в активному сайті вказаних ензимів.

**1.174****1.175****1.176****1.177****1.178****1.179****1.180**

Гідрокси- і метоксизаміщені бензальдоксими, а також бензальдегід-О-алкілоксими виявились інгібіторами мідьвмісних ензимів тирозиназ [341].

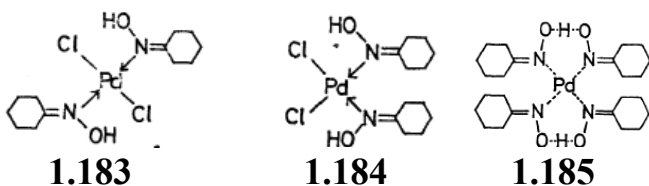
Комплексоутворююча здатність оксимів є предметом інтенсивних досліджень протягом багатьох десятиліть. З 1905 року, коли диметилгліоксим був запропонований як аналітичний реагент на іони Ni(II), оксими набули важливого значення для розвитку координаційної і аналітичної хімії [342, 343].



В структурі *монооксимів* **1.181** присутня гідроксиімінна функціональна група, яка проявляє амфотерні властивості, оскільки містить слабоосновний атом

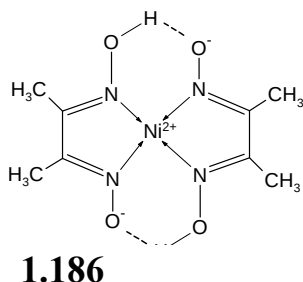
азоту та помірно кислу гідроксильну групу, які здатні брати участь в координації до центрального іона металу. В більшості випадків в координації беруть участь тільки атоми азоту **1.182** [344, 3456].

Оксими утворюють водорозчинні комплексні сполуки з іонами перехідних і платинових металів, що дозволяє використовувати їх як реагенти в координаційній, препаративній і аналітичній хімії, зокрема, для розділення і екстракції катіонів різних металів, а також для визначення їх мікрокількостей у водних розчинах [343, 346, 3475, 71, 72].



Монооксими утворюють комплексні сполуки нехелатного типу (**1.183–1.185**), які в більшості випадків є менш стійкими

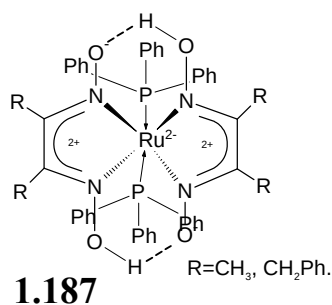
порівняно з діоксимами і поліфункціональними оксимами. Однак, в роботі [348] показано, що оксим циклогексанону з іонами Pd(II) у співвідношенні M:L 1:4 утворює стійкий комплекс (**1.185**), що пов'язано з формуванням водневого зв'язку OH...O та відповідного псевдометалоциклу, який стабілізує молекулу комплексу.



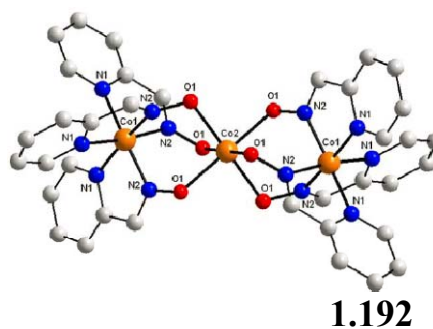
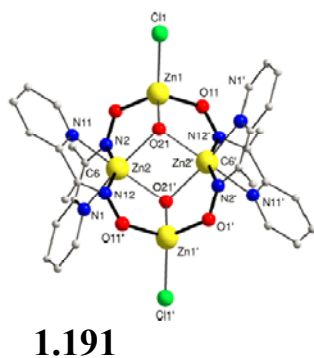
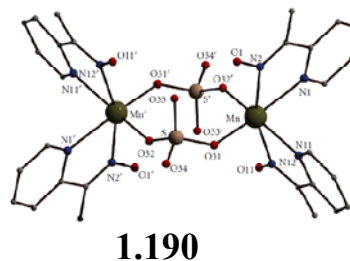
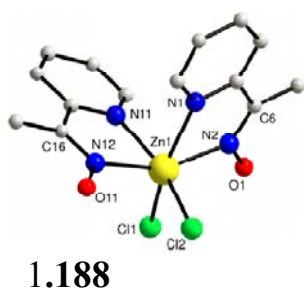
Віцинальні діоксими [349] як бідентантні ліганди, здатні утворювати з іонами металів стійкі моно- або поліядерні комплексні сполуки хелатного типу. Відомий аналітичний реагент диметилгліоксим, який використовується для якісного і кількісного

визначення нікелю, утворює з іонами Ni(II) моноядерний комплекс (**1.186**) червоного кольору, який виділяється з водних розчинів в кристалічному стані

Аналогічні комплексні сполуки утворюють віцинальні діоксими з іонами Ni(II), Cu(II), Co(II) і Fe(II) [350–352]. При взаємодії $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ з диметил- або дибензилгліоксимом утворюються червоно-оранжеві кристали змішанолігандного комплексу (**1.187**) складу $\text{RuCl}_2(\text{LH}_2)(\text{PPh}_3)_2$ [353], у внутрішню сферу якого входять, крім молекул діоксиму, дві молекули трифенілфосфіну.

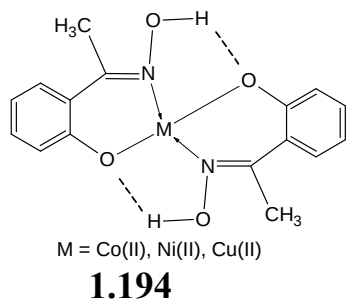
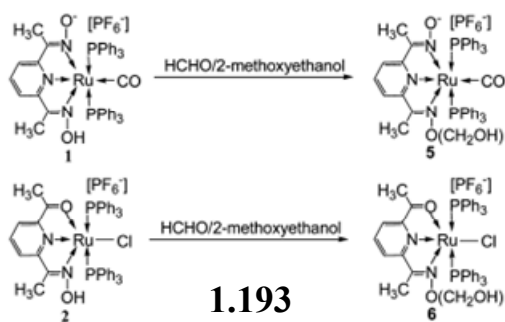


(Піридин-2-іл)оксими, як бідентантні N,N'-донорні ліганди, що утворюють стійкі комплексні сполуки хелатного типу з іонами перехідних металів, широко використовуються в координаційній та аналітичній хімії для колориметричного визначення заліза, міді та ренію. В залежності від умов синтезу вони утворюють моно- (**1.188**, **1.189**), бі- (**1.190**) або поліядерні (**1.191**, **1.192**) комплекси, в яких координуються до іона металу атомами азоту гідроксиімінної групи і піридинового ядра [354-357].



Цікавою особливістю комплексу (**1.192**) є змішана валентність (III-II-III) іона кобальту [357, 358].

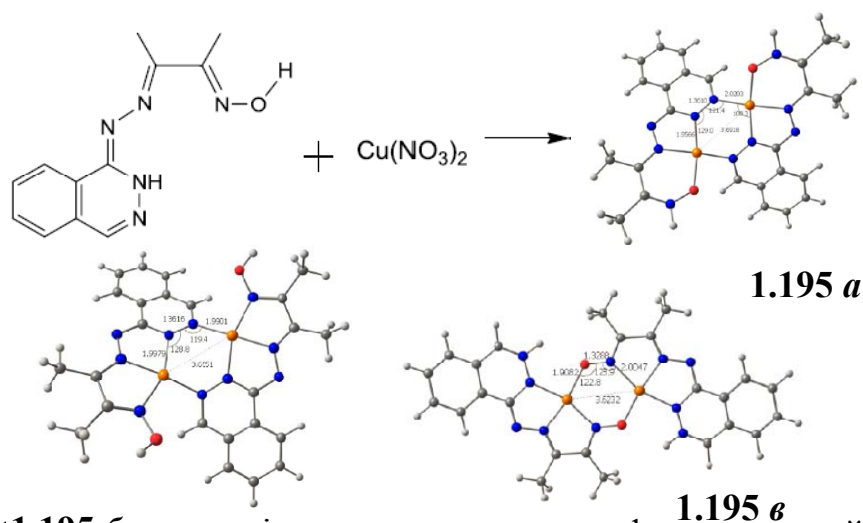
2,6-Діацетилпіридиндіоксим виявився ефективним тридентатним лігандом, який при взаємодії з $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ в залежності від умов синтезу утворює ряд моноядерних змішанолігандних комплексів (**1.193**)



з координацією до центрального іона металу трьома атомами азоту [359].

орто-Гідроксизамещені ароматичні оксими здатні утворювати стійкі комплексні сполуки типу (1.194) з іонами Co(II), Ni(II) і Cu(II), Zn(II) [360–362]. В залежності від природи центрального іона вони приймають різну геометричну конфігурацію з *цис*- або *транс*-положенням двох молекул ліганду аналогічно розглянутим в розділі 1.3, 1.5 азометинам та тіосемикарбазонам. Проявляючи різні електромагнітні властивості, вони представляють інтерес для електроніки. Крім того, *орто*-гідроксизамещені оксими і його похідні використовуються в гідрометалургії для екстракції і виділення міді з водних розчинів [9].

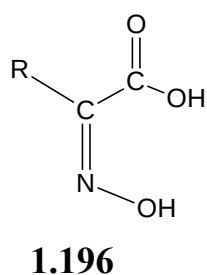
Представляють інтерес і полідентатні оксими, що містять декілька донорних атомів, завдяки яким можлива реалізація ряду димерних комплексів типу (1.195 а-в). В ізомерах *а*, *б* димеризація здійснюється через атоми азоту фталазінового фрагменту, а в ізомері (1.195в) – через нітрозогрупу. У всіх комплексах реалізується шестичленний симетричний обмінний



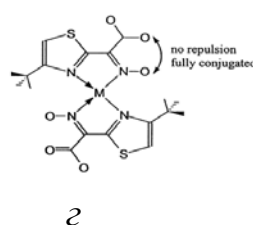
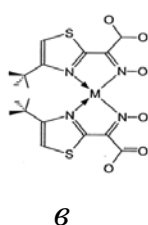
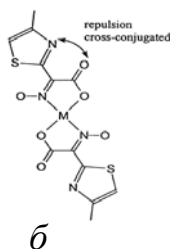
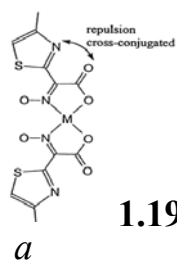
фрагмент, оскільки 1.195 б взаємодія яких носить антиферромагнітний характер. Димеризація через діамінові ланцюги фталазінового фрагменту приводить

до середніх значень величини обміну ($2J = -250 \div -457 \text{ см}^{-1}$), варіювання яких, в основному, зумовлено викривленням площини обмінного фрагменту за рахунок стеричного відштовхування периферійних частин лігандів з формуванням конформації, близької до типу «ванни» [363]. Зв'язування парамагнітних центрів через містковий NO-зв'язок в ізомері (**1.195в**) зумовлює дуже сильну взаємодію антиферомагнітного типу ($2J = -1640 \text{ см}^{-1}$). В даному комплексі стерична взаємодія відсутня, а обмінний фрагмент має строго планарну будову, в результаті чого ефективна взаємодія d-AO іонів Cu(II) і σ -МО місткових фрагментів приводить до значної різниці енергій син- і анти фазної СМО в комплексі ($\Delta = 0.0175 \text{ а. е.}$). В комплексах типу 1.195 спінова густина (СГ) значно делокалізована по молекулі комплексу, при чому в більшій мірі на атоми NO-групи, що добре відображається на ізомері 1.195 б, в якому ця група не є містковою. Порівнюючи розподіл СГ в низькоспіновому стані ізомерів (**1.195 б**), в можна відмітити, що інверсія знаку СГ в (**1.195 б**) відбувається між атомами діазинового ланцюга, а у (**1.195 в**) – на атомі кисню NO-групи.

Серед поліфункціональних оксимів високою комплексоутворюючою

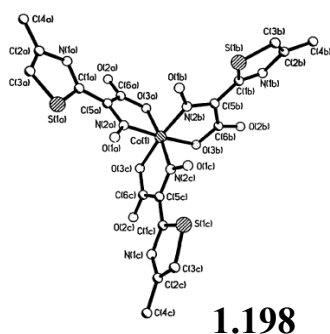


здатністю відзначається 2-гідроксиімінооцтова кислота (**1.196**) та її похідні. Це перспективний клас полідентантних лігандів, здатних утворювати з іонами перехідних і платинових металів комплексні сполуки хелатного типу [364–366]. Наприклад, 2-(4-Метилтіазол-2-іл)-2-(гідроксиіміно)оцтова кислота, на відміну



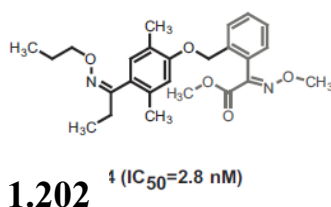
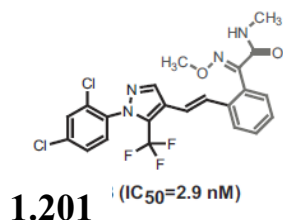
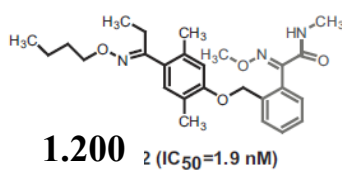
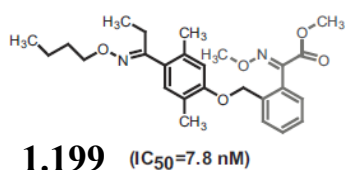
від її незаміщених аналогів, з іонами Cu(II) і Ni(II) утворює

комплексні сполуки хелатного типу (**1.197 а-г**), в яких координація двох молекул ліганду до центрального атома здійснюється по-різному, що залежить від ізомерії органічного реагенту та умов синтезу [25].



З іонами Co(II) даний реагент утворює комплекс **1.198**, в якому три молекули ліганду координовані атомом нітрогену оксиімінної групи та атомом оксигену карбоксильної групи.

 **1.198** Гідроксиімінооцтові кислоти є структурними аналогами амінокислот, в яких аміногрупа заміщена гідроксиімінним фрагментом. Похідні *анти*-ізомера 2-гідроксиіміно-2-фенілоцтової кислоти (**1.199–1.202**) – потенційні протипухлинні сполуки, які є ефективними інгібіторами фактора, викликаного гіпоксією (HIF-1) [367].



Ряд похідних гідроксиімінооцтової кислоти запатентовані як реагенти для селективної екстракції металів з водних розчинів їх солей, що дозволяє відділяти Cu від Fe, Ni від Co і Ca від Mg [9].

1.7. Висновки до розділу 1

Узагальнюючи наведені в літературному огляді опубліковані наукові результати можна зробити наступні висновки:

1. Хімія комплексних сполук 3d, 4d-металів – один з найбільших напрямків сучасної координаційної хімії, зумовлений можливістю виявлення закономірностей комплексоутворення, факторів, які впливають на утворення комплексів прогнозованої та непрогнозованої будови, що розширює критерії відбору сполук для практичного застосування.

2. Дизайн нових моно-, бі- та поліядерних металокомплексних сполук і координаційних полімерів з цінними властивостями (оптичними, напівпровідниковими, біологічно активними, каталітичними, тощо) є одним з пріоритетних напрямків розвитку координаційної хімії. Знаючи структурні особливості лігандів (модифікуючи їх периферійну частину різними функціональними групами) і їх комплексоутворюючу здатність можна шляхом підбору відповідної природи метала-комплексоутворювача

спроєктувати новий комплекс з заданими властивостями. Такий підхід дозволяє прогнозувати різні структурні мотиви та забезпечує проходження функціонально-орієнтованого синтезу. Крім того, розуміння закономірностей, що управляють самозбіркою відповідних металокомплексних архітектур та виявлення факторів, що приводять до утворення сполук непрогнозованої будови є актуальним завданням в дизайні нових комплексів, перспективних для практичного застосування.

3. Для іонів Ru(III) і Rh(III) з електронною конфігурацією d^5 і d^6 , характерне псевдооктаедричне оточення центрального атому, в той час, як для Pd(II) і Pt(II), у яких на зовнішньому d рівні знаходиться 8 електронів, характерним є утворення планарних конфігурацій. Згідно принципу ЖМКО, вони вступають в реакцію комплексоутворення з ди- та полідентатними лігандами переважно за механізмом «м'яка-м'яка» взаємодія. Це забезпечує формування хелатних іонних (катионних або аніонних) та молекулярних комплексів з реалізацією п'яти- та шестичленних хелатних металоциклів, в тому числі M-C-зв'язку. Для іонів Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) з електронною конфігурацією d^7 , d^8 , d^9 , d^{10} характерне утворення комплексів з реалізацією тетраедричного, плоскочватратного (за виключенням Zn) або октаедричного чи квадратно пірамідального координаційного вузла, що залежить від сили поля лігандів.

4. У водних солянокислих розчинах Ru(III), Rh(III) і Pd(II) знаходяться у формі хлоро- або хлороаквакомплексів. Кількість аніонів хлору в оточенні металу залежить від рН середовища і зменшується при підвищенні рН, що обумовлено заміщенням хлор-аніонів на більш лабільні гідроксогрупи, або молекули води та приводить до утворення реакційно здатних форм, які потенційно можуть реагувати з полідентатними лігандами.

5. Гідразони саліцилового альдегіду, тіосемикарбазони та азометини, в залежності від природи замісників та рН реакційного середовища, можуть проявляти різну основність і, як наслідок, різну дентатність. При комплексоутворенні вони можуть координуватися до металу як у вигляді нейтральної молекули, так і у формі моно-, бі- і полідентатної

депротонованої кислоти, утворюючи при цьому комплекси різного складу та будови.

6. Аналіз стереобудови біс-хелатів тетракоординованих іонів Co(II) , Cu(II) , Ni(II) , Pd(II) , Pt(II) показав, що *цис*-будова є характерною для комплексів широкого ряду бідентатних лігандів (азометанів, гідразонів, тіосемикарбазонів, оксимів), донорні атоми яких значно відрізняються по електронегативності. При однаковій природі донорних атомів перевага утворення того чи іншого ізомеру залежить від таутомерної форми ліганду та умов синтезу. Статичний взаємний вплив лігандів виражається у збільшенні між'ядерної відстані метал-менш електронегативний атом або метал-більш електронегативний атом в *транс*-положенні в порівнянні з *цис*-положенням.

7. Для комплексів Cu(II) , Ni(II) , Pd(II) , Pt(II) з координаційним вузлом типу $[2\text{O}, 2\text{S}]$ ліганди координуються переважно в *цис*-положенні. Існує лінійна залежність між різницею енергій *цис-транс*-ізомерів та зміною довжини зв'язку M-S в *транс*-ізомері. Збільшення *транс*-впливу лігандів через донорний атом сірки приводить до збільшення відносної стійкості *цис*-ізомеру, за виключенням комплексів Cu(II) , в яких відбувається так звана тетраедризація *цис*-ізомерів.

8. Із магнетохімічних даних випливає, що в більшості біядерних чи полімерних комплексів з дигідразонами, тіосемикарбазонами, азометинами чи полідентатними оксидами між парамагнітними іонами металів спостерігається обмінна взаємодія антиферомагнітного типу, сила якої суттєво змінюється при збільшенні кількості атомів вуглецю в молекулах дигідразонів, або при заміні одного атому в обмінному фрагменті на інший. Встановлено, що величина обмінного фрагменту визначається вкладом атомних орбіталей місткового атома, σ -молекулярною орбіталлю ліганда та молекулярною спін-орбіталлю мономеру. Для комплексів з аксіальним положенням сірки в координаційній сфері іона Cu(II) обмінна взаємодія має слабо виражений анти- або феромагнітний характер. Для комплексів з екваторіальним положенням місткового атому сірки характерний сильний обмін атиферомагнітного типу, аж до діаманетизму. Таким чином,

експериментально отриманий параметр обміну може стати критерієм для вибору ізомерних форм синтезованих сполук.

9.3 моменту відкриття Розенбергом протипухлинної активності *цис*-діаміндихлорплатини(II) одним із актуальних завдань біохімії та медицини є розробка та клінічні випробовування більш активних та менш токсичних препаратів на основі інших ПМ, зокрема рутенію, родію та паладію. Результати досліджень у цій області показали, що аналоги *цис*-платину проявляють дуже схожі моделі протипухлинної чутливості і резистентності до клітин, тому що більшість з них утворює ідентичні або подібні за хімічною природою аддукти з ДНК, хоча всі ці аналоги виявляють меншу загальну токсичність для організму.

10. Для раціонального дизайну координаційних сполук – прекурсорів нових лікарських препаратів необхідним є дослідження розподілу електронної густини, полярності, просторової (стеричної) будови та поліморфних форм молекул.

11. Одним із завдань гідрометалургії є визначення та виділення платинових металів в сумісній їх присутності, оскільки низький їх вміст в об'єктах вимагає додаткових витрат на попереднє концентрування. Багато впроваджених для цієї мети сучасних методів потребує дорогоцінної апаратури. Слід відмітити, що в європейських країнах на сьогодні визначення паладію із автомобільних каталізаторів, що містять домішки Ru(III) і Rh(III) вийшло на новий рівень актуальності. Тому розробка простого лабораторного методу визначення та розділення ПМ й досі залишається актуальним завданням аналітичної хімії.

Поряд з високою чутливістю, вибірковістю та експресністю, фотометричні методи визначення прості, не потребують складної та коштовної апаратури, їх легко автоматизувати, що особливо важливо на виробництві. Крім того, в аналітичній хімії Ru(III), Rh(III) та Pd(II), актуальним залишається:

➤ систематичне вивчення комплексоутворення Ru(III), Rh(III) та Pd(II) з групою реагентів, які містять однакову функціонально-аналітичну групу і встановлення закономірностей впливу будови реагенту на властивості КС;

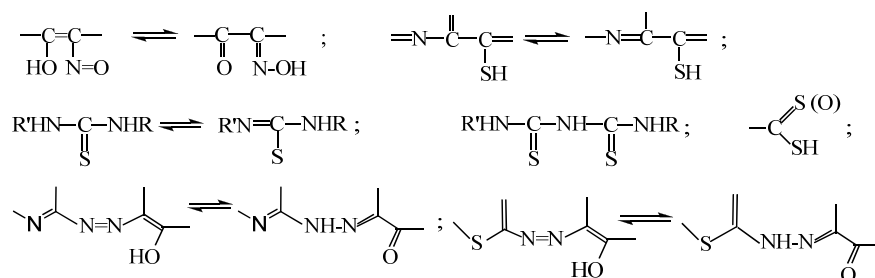
➤ розрахунок хіміко-аналітичних характеристик комплексів з неорганічними та органічними реагентами (молярні коефіцієнти поглинання, константи стійкості і т. д.);

➤ вивчення способів лабілізації аквакомплексів Ru(III), Rh(III) та Pd(II);

➤ розробка екстракційно-фотометричних методів визначення мікрокількостей цих елементів з високою точністю;

➤ розробка способів підвищення селективності фотометричного та екстракційно-фотометричного методів визначення Ru(III), Rh(III) та Pd(II) без їх відділення від супутніх елементів.

12. Пошук ефективних органічних аналітичних реагентів для фотометричних визначень Ru(III), Rh(III) та Pd(II) здійснюються як шляхом спрямованого синтезу, так і шляхом більш обґрунтованого вибору уже відомих реагентів з вдосконаленням розроблених методик. Як аналітичні реагенти в основному використовують органічні сполуки, в молекулах яких містяться наступні функціонально-аналітичні групи атомів:



Однак, всі вони мають відповідні недоліки: втрачають стійкість (в кислих або лужних середовищах) та вибірковість в присутності інших металів (Fe^{3+} , Fe^{2+} , Co^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , In^{3+} , Ga^{3+} , Be^{2+} , Mn^{2+} , Bi^{3+}). Поповнити ряд нових селективних та вибіркових органічних реагентів на Ru(III), Rh(III) та Pd(II) можуть похідні гідразидів та карботіоамідів.

Виходячи з наведених даних, в роботі вирішувалась важлива наукова проблема координаційної хімії по проведенню регіо- та стереоселективного синтезу координаційних сполук ряду 3d, 4d-металів на основі амбідентатних лігандів (функціонально заміщених гідразидів, імінів та карботіоамідів) – перспективних об'єктів аналітичної хімії (для визначення, розділення та вилучення ПМ у сумісній їх присутності) та медицини (як потенційні протипухлинні або кардіотонічні препарати).

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИ ТА МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1 Вихідні речовини

Для синтезу нових координаційних сполук використано наступні вихідні речовини:

- солі 4*d*-металів: PdCl_2 (59% Pd, "Merck"); $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ (46-47% Pt, "Merck"); $(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_2\text{PdCl}_2$ (15.2% Pd, "Merck"); $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ("ч." CAS-10049-08-8, "Merck"); $\text{RhCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (38% Rh, "Merck"); $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (36.51% Rh), ТУ 6-09-2024-78 (вихідний розчин готували розчиненням точної наважки солі в 6н/3н HCl [371–397]; RuCl_3 "ч." (43,73 %), ТУ 6-09-05-510-76, (вихідні розчини готували розчиненням точних наважок солі в 0.25н, 2н, 3н, 4н, 6н HCl);
- солі 3*d*-металів: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ "ч" AppliChem GmbH, Німеччина; $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ "ч. д. а." ГОСТ 4525-77; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ "ч." ГОСТ 4038-74; $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ "ч." ГОСТ 4167-74; $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ "хч" ТУ 6-09-3757-82; $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ "ч. д. а.", ГОСТ 5852-51; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ "ч.", ГОСТ 4165-68; $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ГОСТ 5823-78; $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (CAS-7779-88-6, "Merck") [387, 389, 390, 391, 394, 395, 398, 400-403, 408];
- кислоти: HCl (концентрована), "ч. д. а" ГОСТ 3118-77, HNO_3 65% "Merck", CH_3COOH (льодяна, "х.ч." ГОСТ 61-75); H_2SO_4 концентрована, "ч. д. а" ГОСТ 4204-77, (0.25–6н розчини готували розведенням у дистильованій або бідистильованій воді в залежності від задачі дослідження);
- основи: KOH "ч. д. а.", СТ СЕВ 1439-78, NaOH "ч.д.а.", ГОСТ 3760-79 (0.02–1 М розчини готували розчиненням точної наважки сполуки в EtOH або дистильованій воді в залежності від задачі дослідження);
- розчинники: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ медичний (96 %), або "екстра", ГОСТ 18300-87; метанол (CAS-67-56-1, "Merck"); N,N -диметилформамід "х. ч." ГОСТ 20289-74; диметилсульфоксид "ч." ТУ 6-09-3818; піридин "ч. д. а." ГОСТ

13647-78; хлороформ "фарм." Великобританія; діетиловий етер "ч." ГОСТ 6265-52;

- Заміщені гідразидів H_2L^1 - H_2L^{13} та сульфурвмісні H_2L^{14} - H_2L^{23} ліганди синтезовано та надано для дослідження співробітниками Інституту органічної хімії НАН України [377, 380, 393–399, 401, 402, 403, 407–409]. Їх розчини готували в етанолі або в суміші $C_2H_5OH:DMCO = 1:2$, $C_2H_5OH:DMFA = 1:2$.

Для аналітичних досліджень використані наступні реагенти:

- 10^{-2} – 10^{-3} М розчини H_2L^1 , H_2L^2 , H_2L^9 , H_2L^{10} , H_2L^{24} в ДМФА;
- 1М ацетатна буферна суміш ($CH_3COOH+CH_3COONa+NaOH$) для створення необхідного рН середовища: $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ "х.ч.", ГОСТ 199-78 та "ос.ч.", ТУ 6-09-1567-78, (1 М розчин готували розчиненням точної наважки солі в бідистиляті); $NaOH$ "ч.д.а.", ГОСТ 3760-79 або KOH "ч.д.а.", СТ СЕВ 1439-78 (1 М розчин готували розчиненням точної наважки в бідистиляті); CH_3COOH (льодяна, "х.ч." ГОСТ 61-75) 1М розчин готували розведенням в бідистиляті;
- вихідні розчини $Ru(III)$, $Rh(III)$ і $Pd(II)$ готували розчиненням точної наважки відповідних вище наведених солей металів в мінімальній кількості 2–6н HCl з доведенням до необхідного об'єму бідистилятом. Стандартизацію їх проводили комплексометричним методом [411];
- $1 \cdot 10^{-3}$ М розчин барвника готували розчиненням точної наважки $[AF]Cl$ або $[AF]BF_4$ в бідистиляті (в мірній колбі на 100 мл);
- екстрагенти: бензол "ч. д. а." ГОСТ 5955-75; толуол "ч. д. а." ГОСТ 5789-78; етилацетат "ч. д. а." ГОСТ 8981-78; *o,n*-ксилол - "ч. д. а." ГОСТ 5789-78; ізоамілацетат - "ч. д. а." ГОСТ 8981-78; хлороформ – "ч. д. а.", ГОСТ 20288-74; тетрахлорид вуглецю – "ч. д. а.", ГОСТ 20288-74; бутилацетат $C_6H_{12}O_2$ "х.ч.", ГОСТ 22300-76;
- для дослідження впливу сторонніх іонів використані наступні солі: $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, $Zn(CH_3COO)_2$, $SnCl_2$, $AlCl_3$, $PbCl_2$, $CaCO_3$, $RuCl_3 \cdot H_2O$, $RhCl_3 \cdot 3H_2O$, $PdCl_2$, $FeNO_3 \cdot 6H_2O$, $CoNO_3 \cdot 6H_2O$, Na_2SO_4 , KH_2PO_4 "ч.", ГОСТ

4198-75, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ “ч.д.а.”, ТУ 1178-44, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ “ч.д.а.”, ТУ 1174-44, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ “ч.”, ГОСТ 36-68 (10^{-4} М водні розчини готували розчиненням точної наважки солі в бідистиляті); N,N-диетилдитіокарбамат натрію, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NS}_2\text{Na}$ “ч.д.а.”, ГОСТ 8864-71, (1 % водний розчин готували розчиненням точної наважки солі в бідистиляті); дитизон, $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}$ “ч.д.а.”, ($2 \cdot 10^{-4}$ – $4 \cdot 10^{-4}$ М, $10 \cdot 10^{-2}$ М розчини готували розчиненням точних наважок в CCl_4).

2.2 Фізико-хімічні методи аналізу

2.2.1 Елементний хімічний аналіз

Для визначення валового складу досліджуваних сполук (як лігандів, так і комплексів) застосовували переважно елементний хімічний аналіз: нітроген – методом Дюма, хлор – об’ємним методом з попереднім спалюванням наважки в оксигені, карбон і гідроген – методом Прегля, сульфур – методом Шенігера [411, 412]. Паралельно цьому С, Н, N, S визначали за допомогою аналізатора Carlo Erba Elemental Analyzer Model 1106.

Рутеній, родій та паладій визначали атомно-адсорбційним методом розчинів, а також методом рентгенівського мікрозонду (калій – в тому числі) із застосуванням спектрометру “VRA-30”, 45 кВ, W-анод, діаметр діафрагми 7 мм). Взірці комплексних сполук, запресовані в таблетках KBr, досліджували трикратно по 2 рази, експозиція 30 с. Відносна інтенсивність Ru K- α лінії – 0.0676 ± 0.0004 , можлива невизначеність по фону ± 0.0020 . Відносна інтенсивність Br K- α лінії – 1.647 ± 0.005 , невизначеність по фону ± 0.0015 . Відносна інтенсивність Rh та Pd K- α ліній – 04085 та 00676 відповідно, імовірна невизначеність по фону складала 0.010. Для визначення концентрації елементів використано програму розрахунку інтенсивностей аналітичних рентгенівських ліній за методом рівнянь зв’язків з фундаментальними параметрами [413]. Перевагою даного методу перед хімічними методами аналізу є значно менша наважка взірця, необхідна для аналізу, що важливо при роботі з металами платинової групи. Максимальна

різниця результатів складала 0.3 %, що знаходиться в межах допустимої похибки.

2.2.2 Метод електронної спектроскопії (ЕСП)

В координаційній хімії ЕСП застосовують для встановлення геометрії координаційного поліедру метала-комплексоутворювача, а також характеру його найближчого донорного оточення. Аналіз зафіксованих смуг поглинання проводили згідно даних [30, 414, 415] після розкладу їх на гаусові компоненти в програмі Origin. Отримані дані наведені у відповідних таблицях розділів 3–5.

ЕСП розчинів записані на спектрофотометрі Specord M40 в діапазоні $50000\text{--}11000\text{ см}^{-1}$ в кварцових кюветах з $l=0.1\text{--}1.0\text{ см}$. Похибка визначення при 50000 см^{-1} складає 0.03 см^{-1} , при 11000 см^{-1} – 0.1 см^{-1} . Точність вимірювання оптичної густини складає 0.005. Як розчинники застосовували переважно етанол або дистильовану воду, а в деяких випадках – ДМФА, ДМСО, хлороформ. Концентрація досліджуваних речовин в розчині становила $10^{-2}\text{--}10^{-6}$ моль/л.

Параметри хімічного зв'язку $10Dq$, (Δ ефект антизв'язування) та B (параметр Рака) розраховували за допомогою діаграм Танабе-Сугано для комплексів октаедричної будови електронної конфігурації d^6 , d^5 [30].

2.2.3 Інфрачервона спектроскопія (ІЧ)

ІЧ-спектри поглинання досліджуваних сполук записані на спектрофотометрі Specord M80 в діапазоні $4000\text{--}200\text{ см}^{-1}$ з використанням методики пресування зразків з KBr ($m_{\text{вз}}:m_{\text{KBr}}=1:50$). Похибка визначення хвильового числа (х.ч) становить 0.8 см^{-1} при 4000 см^{-1} , 0.3 см^{-1} при 400 см^{-1} , 0.2 см^{-1} при 200 см^{-1} . Відтворення х.ч складає 0.05 см^{-1} .

За даними ІЧ-спектроскопії найбільш важливі характеристичні смуги поглинання (СП) досліджуваних сполук розміщені у високочастотній області ($\nu=4000\text{--}2000\text{ см}^{-1}$). Діапазон частот $1700\text{--}200\text{ см}^{-1}$, крім характеристичних СП, містить ряд індивідуальних смуг поглинання: деформаційних $\delta(\text{NH})$,

$\delta(\text{H-O-H})$, δ_{as} , δ_{s} ($-\text{CH}_3$) та валентних $\nu(\text{C}=\text{N})$, $\nu(\text{C}=\text{S})$ коливань, характерних для органічних лігандів, а також СП $\nu(\text{M-O})$, $\nu(\text{M-N})$, $\nu(\text{M-S})$ та $\nu(\text{M-Cl})$, характерних для комплексів. Тому дана область ІЧ-спектрів є також важливою для встановлення способу координації лігандів та ковалентних зв'язків в синтезованих координаційних сполуках.

2.2.4 Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (РФС)

В координаційній хімії даний метод дозволяє проводити кількісний аналіз, оцінювати ефективний заряд досліджуваного елементу в сполуці, дає корисну інформацію про характер хімічних зв'язків з сусідніми атомами та вплив внутрішньосферного оточення в сполуках [416–418].

Рентгенівські фотоелектронні спектри записані на електронному спектрометрі ЕС-2402 з енергоаналізатором PHOIBOS-100-SPECS (Е MgK_α = 1253.6 еВ, Р=200 W, Р=2·10⁻⁷ Ра.). Спектрометр обладнаний іонною гарматою IQE-11/35 і гарматою повільних електронів FG-15/40 для компенсації ефектів зарядження поверхні. Калібрування спектрів здійснювалось по $\text{C}1s$ -лінії ($E_{\text{зв}}$ =285.0 еВ). Спектри $\text{Ru}3d$, $\text{Rh}3d$ і $\text{Pd}3d$ – рівнів були розкладені на пари компонентів з параметрами $I_{d_{3/2}}/I_{d_{5/2}} = 0.66$, $\Delta E_{\text{зв}} (3d_{3/2} - 3d_{5/2}) = 4.6$ еВ і 5.3 еВ відповідно. ПШПВ складала 1.2 еВ і 1.0 еВ. Для $\text{S}2p$ рівня $I_{p_{1/2}}/I_{p_{3/2}} = 0.5$, ПШПВ = 1.2 еВ, $\Delta E_p(2p_{1/2} - 2p_{3/2}) = 1.0$ еВ. Спектри $\text{N}1s$ рівня розкладені на компоненти з ПШПВ = 1.3 еВ. Розклад проводився методом Гауса-Н'ютона. Площа компонент визначалася після віднімання фону по методу Ширлі [413]. Зразки готували у вигляді тонких плівок на алюмінієвій підложці (10×10 мм) шляхом випаровування ацетонової суспензії. Енергії максимумів основної лінії, а також її гаусових компонент для центральних атомів, та їх найближчого оточення наведені в розділах 3–5.

2.2.5 Спектри ядерного магнітного резонансу (ЯМР) на ядрах протонів (^1H) та карбону (^{13}C)

Гетероядерна спектроскопія ЯМР $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ застосовується в основному для вивчення стереохімії та стереодинаміки координаційних сполук [423]. В

даній роботі для встановлення місця локалізації координаційного зв'язку в металокомплексах застосовано порівняння хімічних зсувів (δ , м.ч.) сигналів протонів та карбонів в спектрах ЯМР $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ амбідентатних лігандів та відповідних комплексів. Крім того, отримані дані співставлено з рентгеноструктурним аналізом ключових комплексів.

Сpektри ЯМР ^1H записані на спектрометрах “Varian VXR-300” (з тактовою частотою 300 МГц) та Bruker Avance DRX-500 (з тактовою частотою 500 МГц) в ДМСО- d_6 (з використанням внутрішнього стандарту тетраметилсилану (ТМС)). Концентрація зразків становила 15-30 мг/мл.

Спін-спінову взаємодію в деяких комплексах з суперечливими даними визначали за допомогою спектрів двомірного ЯМР $^1\text{H}-^1\text{H}$, записаних за методикою COSY. За присутністю в них діагональних крос-пиків встановлювали віднесення сигналів протонів при інтерпретації ЯМР ^1H спектрів, що містили мультиплети кількох функціональних груп [419, 420].

Висновки, стосовно способу координації лігандів, зроблено за методикою порівняння значень хімічних зсувів сигналів ядер атомів карбону в спектрах комплексів відносно відповідних їм зсувів в спектрі ліганду [421], а також по значенням констант спін-спінової взаємодії, розрахованих на основі ЯМР ^1H . Чітко і детально про дані методи описано в роботах Воловенко Ю.М., Турова О.В. [422] та Бородкіна Г.С. [423].

Сpektри ЯМР ^{13}C записано на спектрометрі “Bruker AVANCE DRX-400” та Bruker Avance DRX-500 з тактовою частотою для протонів 400 або 500 МГц, карбонів 125.75 МГц в ДМСО- d_6 (з внутрішнім стандартом ТМС). Концентрація зразків становила 40-50 мг/мл.

2.2.6 Термічний аналіз

Метод термогравіметрії застосували для визначення термічної стійкості комплексів, кількості кристалізаційної води в них та етапів їх фрагментації. Дериватограми реєстрували в температурному проміжку 20-1000°C на дериватографі F.Paulik-I.Paulik-J.Erdei в атмосфері повітря зі швидкістю нагріву 5-10°C/хв (еталон $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Далі проводили хімічний аналіз та

досліджували ІЧ-спектри твердих продуктів, вилучених при кожному екзо- або ендо-ефекті за методикою [424]. Результати приведені в розділі 3. Крім того, газоподібні продукти ідентифікували за якісними реакціями (розділ 3).

2.2.7 MALDI-TOF мас-спектрометрія

Для встановлення молекулярних іонів комплексів Ni(II), Co(III) на основі карботіоаміду H_2L^{23} застосували MALDI-TOF мас-спектрометрію з використанням методу матрично-активованої лазерної десорбції/іонізації на мас-спектрометрі “Autoflex II” (Bruker Daltonics, Німеччина), обладнаному азотним лазером ($\lambda=338$ нм) в діапазоні 100 – 2000 m/z. Спектри отримували в рефлектронному режимі реєстрації негативних та позитивних іонів з використанням матриці – синапової кислоти. Для обробки мас-спектрів використовували програмне забезпечення mMass [425, 426].

2.2.8 Монокристалний рентгеноструктурний аналіз

Параметри елементарної комірки і тривимірний набір інтенсивностей відображень для монокристалів 41 комплексу отримані на дифрактометрі Bruker Smart Apex II (MoK α випромінювання, $\lambda = 0.71073$ Å, графітовий монохроматор) при кімнатній температурі або 173 °K (в струмені охолодженого азоту). Дані зібрано в режимах ω - і ϕ -сканування та інтегровані програмою SAINT [427]. Корекцію абсорбції проведено за допомогою мультисканування в програмі SADABS [428]. Для розшифровки структур застосовано прямий метод з уточненням методом найменших квадратів, використовуючи пакет програм SHELXTL [429]. Положення атомів гідрогену визначено з різницевого Фур’є синтезу та уточнені з використанням моделі вершника з $U_{iso}(H) = nU_{екв}$, $n = 1.5$ для (OH), (CH₃) груп та молекул води, $n = 1.2$ для всіх інших атомів гідрогену. Перевірку структур виконано за допомогою програми PLATON [430]. Умови експерименту, основні параметри уточнення, довжини зв’язків, значення кутів та геометричні параметри водневих зв’язків комплексів наведено в

додатках А–В. Номери структур (CCDC), задепонованих в Кембриджському банку структурних даних наведено в таблицях додатків А-В.

2.2.9 Екстракційно-фотометричний метод

Для вивчення умов протікання процесів комплексоутворення та екстракції іонних асоціатів (ІА) Ru(III), Rh(III) і Pd(II) з заміщеними гідразидами H_2L^1 , H_2L^2 , H_2L^9 , H_2L^{10} , H_2L^{23} , а також встановлення їх складу застосовано екстракційно-фотометричний метод [431–433, 435, 374, 382, 388, 396].

Для вивчення впливу рН на утворення та екстракцію іонних асоціатів готували серії розчинів з постійною концентрацією вихідних реагентів ($C_R = \text{const}$) (металів, лігандів, барвника) та змінним значенням рН. Далі проводили нагрівання розчинів іонних асоціатів на водяній бані. Після охолодження до кімнатної температури, проводили екстракцію оптимальним екстрагентом. В аналогічних умовах ставили серії контрольних дослідів (без вмісту визначуваного елементу). Далі вимірювали оптичну густину досліджуваних розчинів при різних значеннях рН та будували графік залежності $A/\Delta A \rightarrow f(\text{pH})$, за яким визначали оптимальний інтервал рН (діапазон рН з «плато» постійних значень оптичної густини екстрактів [435]).

Оптимальні кількості гідразидів та барвника, які необхідні для утворення іонного асоціату, визначали експериментально за максимумом з подальшим «плато» кривої залежності $A/\Delta A \rightarrow f(C_R)$, де C_R – концентрація гідразиду або барвника.

Для встановлення швидкості екстракції іонних асоціатів готували серії розчинів з $C_R = \text{const.}$, нагрівання та час екстракції яких поступово збільшували до тих пір, поки оптична густина екстрактів не починала зменшуватись (що свідчило про початок реекстракції або зміну співвідношення вихідних компонентів).

Основним критерієм оптимального екстрагенту є максимум вилучення іонних асоціатів визначуваних елементів з максимальним коефіцієнтом

екстракції $R_{(\%)}$ при мінімальному значенні оптичних густин контрольних дослідів. В ролі таких екстрагентів досліджено наступні розчинники: бензол, толуол, етилбензол, *o,n*-ксилол, ізоамілацетат CHCl_3 , CCl_4 .

Стійкість інтенсивності забарвлення іонних асоціатів визначали за періодичним вимірюванням оптичної густини протягом 1-168 год. Склад ІА встановлювали методами ізомолярних серій та зсуву рівноваг [435–438].

Коефіцієнт розподілу (D) та ступінь вилучення ($R_{\%}$) комплексів визначали за методикою та формулами, наведеними в роботах [435, 437, 438].

Для визначення селективності та вибіркової реакції утворення іонних асоціатів досліджували вплив сторонніх іонів (Fe^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ga^{3+} , Al^{3+} , In^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Be^{2+} , Ti^{4+} , SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-}). Для цього готували серії розчинів з $C_R = \text{const}$ (C_R – концентрації гідратидів або барвника) та змінною концентрацією сторонніх іонів при оптимальних рН, часу нагрівання та екстракції ІА визначуваних елементів. Оптичну густину вимірювали відносно контрольних розчинів (в присутності сторонніх іонів).

Хіміко-аналітичні характеристики ІА визначали за методиками [435, 437, 438]. Діапазон виконання основного закону світлопоглинання встановлювали на основі лінійності калібрувального графіку $\Delta A \rightarrow f(C_M)$ (C_M – зростаюча концентрація металів).

Умовний молярний коефіцієнт світлопоглинання (ϵ) ІА розраховували за законом Бугера-Ламберта-Бера [435, 437, 438].

Константи нестійкості комплексів розраховували методом Комаря [435, 438]. Нижню межу виявлення, яка є показником чутливості екстракції, визначали за $3S$ -критерієм [435].

2.2.9.1 Розроблені методики вилучення Ru(III), Rh(III) та Pd(II) з модельних розчинів їх хлоридів екстракційно-фотометричним методом [396, 431, 433]

Для розробки методики екстракційно-фотометричного вилучення мікрокількостей Ru(III), Rh(III) і Pd(II) із вторинної промислової сировини,

яка містить ще і ряд інших кольорових металів, перш за все, необхідно розробити методику їх вилучення з модельних розчинів. В ролі модельних розчинів нами застосовані суміші хлоридів, так як саме в хлоридні форми, зазвичай, переводять платинові метали при їх визначенні в природних та промислових об'єктах. В ролі аналітичного реагенту використано N'-(2-гідроксибензиліден)-4-нітробензогідразид (H_2L^9).

I етап. До водного розчину (з рН 1.5-2.0), який містить іони Ru^{3+} , Rh^{3+} , Pd^{2+} ($C_{\text{Ru}^{3+}}=2.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{\text{Rh}^{3+}}=2.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{\text{Pd}^{2+}}=2.6 \cdot 10^{-4}$ моль/л), додають розчин дитизону та екстрагують протягом 5 хв в хлороформі [439–441]. При цьому паладій(II) екстрагується в нижній шар, а у водному розчині залишаються іони Ru^{3+} і Rh^{3+} , які без нагрівання з дитизоном не реагують. Далі проводять центрифугування розчинів, після чого верхній шар (водний розчин) відділяють та аналізують його на вміст визначуваних елементів методом атомної адсорбції. Отримані результати свідчать про кількісне вилучення Pd(II):

	$C_{\text{Pd(II)}}, \text{мг/л}$	$C_{\text{Ru(III)}}, \text{мг/л}$	$C_{\text{Rh(III)}}, \text{мг/л}$
Введено	27.65	25.25	25.75
Знайдено методом АА	0.002	25.22	25.71

II етап. До відокремленого після першого етапу водного розчину, що містить іони Ru^{3+} і Rh^{3+} ($C_{\text{Ru}^{3+}}=2.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{\text{Rh}^{3+}}=2.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) додають $5.0 \cdot 10^{-2}$ М розчин гідразиду H_2L^9 . Далі підвищують рН до 4.0 буферною сумішшю ($\text{CH}_3\text{COOH}:\text{CH}_3\text{COOK}:\text{KOH}$), після чого систему нагрівають при температурі 65-70°C протягом 40 хв. Розчин охолоджують до кімнатної температури, після чого до нього додають розчин астрафлосину ($2.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) та екстрагент – суміш *o,n*-ксилолу. Проводять екстракцію протягом 90 с. При цьому іони Rh^{3+} у формі іонних асоціатів $\text{AF}[\text{Rh}(\text{HL}^9)_2]$ переходять у верхню органічну фазу, а у водному шарі залишаються іони Ru^{3+} , так як при рН 4 іонні асоціати рутенію(III) не екстрагуються, про що свідчать графіки залежності оптичної густини ІА від рН на рисунках 3.14 (розділ 3).

Отримані водно-органічні фази центрифугують та відділяють верхній шар, після чого обидві фази аналізують на вміст визначуваних елементів методом атомної адсорбції. Отримані результати свідчать про кількісне вилучення Rh(III):

	$C_{Rh(III)}$, мг/л	$C_{Ru(III)}$, мг/л
Введено	25.75	25.25
Знайдено методом АА	0.003	25.19

III етап. Вилучення та визначення Ru(III) за розробленою методикою.

До водного розчину, що залишився, додають ацетатну буферну суміш та доводять рН до 9.0, після чого суміш нагрівають протягом 20 хв. Систему охолоджують до кімнатної температури та додають екстрагент – суміш $CHCl_3:CCl_4$ (1:1.5). Проводять екстракцію протягом 60 с. При цьому іони Ru^{3+} у формі іонних асоціатів $AF[Ru(HL^9)_2]$ переходять у нижню органічну фазу. Утворений двошаровий об'єм рідини центрифугують та відділяють нижній шар. Верхній шар залишається майже безбарвним. Вимірюють оптичну густину екстракту і визначають вміст Ru(III) за калібрувальним графіком. Паралельно вміст Ru(III) визначають методом атомної адсорбції. Результати показали наступне:

Знайдено методом АА, мг/л	Знайдено розробленим методом, мг/л	S_r
25.15	25.00 ± 0.2	0.012

2.2.9.2 Визначення Ru(III) в присутності Co(II) та Fe(II) в модельних розчинах їх солей екстракційно-фотометричним методом

Результати попереднього підрозділу показали можливість екстракційно-фотометричного визначення та розділення Ru(III), Rh(III) і Pd(II) в модельних розчинах їх хлоридів з використанням в якості реагентів гідразида H_2L^9 та катіонового барвника астрафлоксину. Однак, зазвичай, в промислових зразках, що містять рутеній, присутні ряд інших супутніх елементів, таких як Fe^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , які заважають визначенню рутенію. Тому

наступним етапом є розробка методики визначення рутенію в присутності Co(II) та Fe(II) в модельних розчинах їх солей.

I етап. До водного розчину (з pH = 6.0), який містить Ru(III), Co(II) та Fe(II) ($C_{\text{Ru}^{3+}}=2.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{\text{Co}^{2+}}=1.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{\text{Fe}^{2+}}=4.5 \cdot 10^{-2}$ моль/л) додають розчин дитизону ($2.25 \cdot 10^{-4}$ моль/л) та екстрагують протягом 5 хв в хлороформі. При цьому іони кобальту(II) переходять в нижню органічну фазу та повністю вилучаються [440, 443, 444]. Двошаровий об'єм рідини далі центрифугують та відділяють нижній шар. Обидва розділені шари аналізують на вміст досліджуваних елементів методом атомної адсорбції. Результати показали наступне:

	$C_{\text{Co(II)}}, \text{ мг/л}$	$C_{\text{Fe(III)}}, \text{ мг/л}$	$C_{\text{Ru(III)}}, \text{ мг/л}$
Введено	8.85	2.51	25.25
Знайдено методом АА	0.002	2.48	25.23

II етап. Водний розчин, відділений за попереднім етапом, містить іони Ru^{3+} та Fe^{2+} ($C_{\text{Ru}^{3+}}=2.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{\text{Fe}^{2+}}=4.5 \cdot 10^{-2}$ моль/л). До даного розчину додають розчин дитизону ($6.75 \cdot 10^{-2}$ моль/л), доводять pH до 8.0 та екстрагують хлороформом протягом 3 хв. При цьому іони Fe^{2+} повністю переходять у органічну фазу [439, 442, 443]. Двошаровий об'єм рідини центрифугують та відділяють верхню водну фазу для проведення третього етапу – визначення та вилучення рутенію. Обидві фази аналізують на вміст досліджуваних елементів методом атомної адсорбції. Результати показали наступне:

	$C_{\text{Fe(III)}}, \text{ мг/л}$	$C_{\text{Ru(III)}}, \text{ мг/л}$
Введено	2.51	25.25
Знайдено методом АА	0.001	25.19

III етап. До водного розчину, відділеного за попереднім етапом, який містить іони Ru^{3+} ($C_{\text{Ru}}=2.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) додають $5 \cdot 10^{-2}$ М розчин гідразиду H_2L^9 , та доводять pH до 9.0 вище наведеною буферною сумішшю.

Отриманий розчин нагрівають (75-90°C) протягом 30 хв. Після охолодження до кімнатної температури, до нього додають розчин астрафлоксину ($2.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) та екстрагент – суміш $\text{CHCl}_3:\text{CCl}_4$ (1:1.5). Далі проводять екстракцію протягом 60 с. Двошаровий об'єм рідини центрифугують та відділяють нижню органічну фазу, що містить іонний асоціат $\text{AF}[\text{Ru}(\text{HL}^9)_2]$, після чого даний шар рідини аналізують на вміст $\text{Ru}(\text{III})$ методом атомної адсорбції. Результати показали наступне:

Знайдено методом АА, мг/л	Знайдено розробленим методом, мг/л	S_r
25.15	24.95 ± 0.5	0.008

На розроблену методику отримано деклараційний патенти України [431]. Результати наведено в розділі 3, табл. 3.11.

2.2.9.3 Визначення та вилучення $\text{Ru}(\text{III})/\text{Rh}(\text{III})$ у відпрацьованому електроліті рутеніювання/родіювання екстракційно-фотометричним методом

Досліджуваний зразок (5 мл) промислового електроліту родіювання (або рутеніювання, що містив 15.75 мкг/мл Rh або 9.45 мкг/мл Ru) поміщали в мірну колбу на 250 мл і доводили до мітки бідистилятом. Аліквоту отриманого розчину переносили в градуйовані пробірки з притертими пробками, додавали 0.8 мл 1% γ -лактон-2,3-дегідро- L -гулонової кислоти, 1.0 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М розчину тіосульфату калію; 1.6 мл $2 \cdot 10^{-2}$ М розчину гідразиду H_2L^9 , 3 мл 1 М ацетатної буферної суміші (з рН 4 або 9, в залежності від визначуваного елементу). Отриманий розчин нагрівали на водяній бані 40 або 35 хвилин, після чого охолоджували його до кімнатної температури. Далі додавали до нього 1.6 мл $2 \cdot 10^{-3}$ М розчину астрафлоксину, 0.15 мл ДМФА, 10 мл o,n -ксилолу або суміші $\text{CHCl}_3:\text{CCl}_4$ (1:1.5) і екстрагували протягом 45/35 секунд. Екстракт центрифугували, відділяли верхню фазу (у випадку екстракції o,n -ксилолуом) або нижню (у випадку екстракції сумішшю $\text{CHCl}_3:\text{CCl}_4$) і вимірювали його оптичну густину на спектрофотометрі КФК-

2МП при $\lambda=540$ нм або знімали його електронний спектр у видимій області в діапазоні частот 17900-18520 см^{-1} .

На розроблену методику отримано деклараційний патенти України [433]. Результати наведено в розділі 3, табл. 3.12.

2.2.9.4 Визначення та розділення Ru(III), Rh(III) та Pd(II) в модельних розчинах їх хлоридів на основі карботіоаміду H_2L^{23} як аналітичного реагенту [396]

I етап. В конусну пробірку на 20 мл поміщали розчини RuCl_3 , RhCl_3 та PdCl_2 (21.85, 50.45 і 94.78 мкг/мл) та додавали до них 2.5 мл $1 \cdot 10^{-2}$ М диметилформамідного розчину аналітичного реагенту H_2L^{23} і 2.5 мл 1 М ацетатної буферної суміші (з рН 3.5). Суміш перемішували протягом 30 хв, після чого вносили 2.5 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М диметилформамідного розчину хлоридної солі астрафлоксину та 10 мл бензолу. Проводили екстракцію протягом 2 хв. Після цього іони Pd(II) переходили в органічну фазу. Двофазний об'єм рідини центрифугували протягом 3 хв, відділяли верхній шар та вимірювали оптичну густину екстракту з подальшою екстраполяцією даних з калібрувальним графіком.

II етап. До водної фази, яка залишилась після першого етапу, додавали ще 2.5 мл $1 \cdot 10^{-2}$ М диметилформамідного розчину аналітичного реагенту H_2L^{23} та 2.5 мл 1 М ацетатної буферної суміші. Після цього збільшували рН до 5.5 розчином CH_3COOK . Отриману суміш нагрівали при 75°C протягом 35 хв, після чого охолоджували до кімнатної температури та додавали 1.5 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М розчин астрафлоксину в ДМФА. Далі додавали 10 мл екстрагенту (*o,n*-ксилолу) та екстрагували протягом 90 секунд. При цьому іони родію(III) переходили у верхній органічний шар. Двофазний об'єм рідини центрифугували протягом 3 хв, відділяли верхній шар та вимірювали оптичну густину екстракту з подальшою екстраполяцією даних з калібрувальним графіком.

III етап. До водної фази, яка залишилась після другого етапу, додавали

2.5 мл $1 \cdot 10^{-2}$ М диметилформамідного розчину аналітичного реагенту H_2L^{23} та 2.5 мл 1 М ацетатної буферної суміші. Після цього збільшували рН до 9.0 розчином CH_3COOK та отриману суміш нагрівали протягом 25 хвилин при 75°C , після чого охолоджували до кімнатної температури. Далі додавали 1.5 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М розчину астрафлоксину в ДМФА та 10 мл екстрагенту $\text{CHCl}_3:\text{CCl}_4$ 1:1.5. Суміш екстрагували протягом 90 секунд. Двофазний об'єм рідини центрифугували протягом 3 хв, відділяли нижній шар органічної рідини та вимірювали оптичну густину екстракту з подальшою екстраполяцією даних з калібрувальним графіком. Після кожного етапу вміст металів визначали паралельно методом атомної адсорбції. Отримали наступні результати:

	Знайдено методом АА, мг/л	Знайдено розробленим методом, мг/л
Pd^{2+}	93.87	91.1 ± 0.3
Rh^{3+}	50.00	49.5 ± 0.3
Ru^{3+}	21.35	20.4 ± 0.3

2.3 Дослідження біологічної активності комплексних сполук

Визначення цитотоксичного/цитостатичного впливу $Z\text{-H}_2\text{L}^{15}$, $E\text{-H}_2\text{L}^{16}$ та комплексів $[\text{PdZ}(\text{H}_2\text{L}^{15})\text{Cl}_2]$ (**149**), $[\text{CuZ}(\text{H}_2\text{L}^{15})\text{Cl}_2]$ (**150**), $[\text{PdE}(\text{H}_2\text{L}^{16})_2]\text{Cl}_2$ (**158**), $[\text{CuE}(\text{H}_2\text{L}^{16})_2]\text{Cl}_2$ (**159**) по відношенню до пухлинних клітин лінії HELA проводили за такими параметрами: виживаність, апоптичний індекс, параметри клітинного циклу, що відображено в роботах [402, 403, 407, 408].

2.4 Методики синтезу координаційних сполук Ru(III) і Rh(III) на основі заміщених гідразидів $\text{H}_2\text{L}^1\text{-H}_2\text{L}^{12}$ [373, 375, 382, 388]

2.4.1 Синтез комплексів молекулярного типу $[\text{M}(\text{HL})_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Rh}(\text{HL})_3]$ та $[\text{Ru}(\text{HL})_2\text{Cl}]$

Комплекси **1–12** складу $[\text{M}(\text{HL})_2\text{Cl}_2]$ синтезували на основі H_2L^1 , H_2L^2 , H_2L^3 , H_2L^8 , H_2L^{10} , H_2L^{11} за загальною методикою:

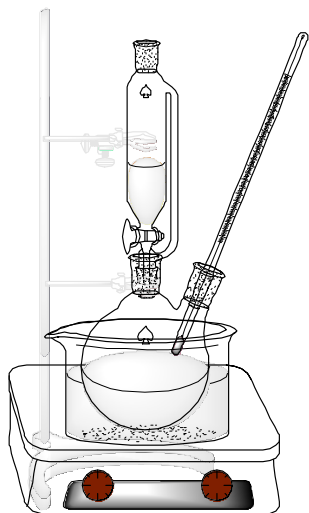


Рисунок 2.1 – Зображення процесу змішування вихідних компонентів

наважку $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ або $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ розчиняли в мінімальній кількості 4/6н HCl та доводили до необхідного об'єму етанолом ($1 \cdot 10^{-2}$ моль/л). Наважку ліганду розчиняли в етанолі при повільному нагріванні ($2 \cdot 10^{-2}$ моль/л). Розчин солі металу нагрівали до 50°C та поступово по краплям приливали гарячий етанольний розчин ліганду (рис. 2.1). Суміш постійно перемішували та нагрівали протягом 20–45 хв на водяній бані ($95\text{--}100^\circ\text{C}$) в круглодонній двохгорлій колбі зі зворотнім холодильником, фіксували рН (при необхідності регулювали) і залишали на три доби для кристалізації осаду. Продукт відфільтровували на фільтрі Шотта, промивали етером і сушили в екзикаторі над свіжо приготовленим CaCl_2 .

Комплекси **13–15** складу $[\text{Rh}(\text{HL})_3]$ синтезували при взаємодії $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ з $\text{H}_2\text{L}^1/\text{H}_2\text{L}^3/\text{H}_2\text{L}^{10}$ за аналогічною методикою у діапазоні рН=1–2 та співвідношенні $\text{M:L} = 1:3$, таблиця 2.1. Комплекси **16–21** складу $[\text{Ru}(\text{HL})_2\text{Cl}]$ синтезовано при взаємодії $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($1 \cdot 10^{-2}$ моль/л) з $\text{H}_2\text{L}^1/\text{H}_2\text{L}^3/\text{H}_2\text{L}^6/\text{H}_2\text{L}^8/\text{H}_2\text{L}^{10}/\text{H}_2\text{L}^{11}$ ($3 \cdot 10^{-2}$ моль/л) у діапазоні рН 2.0–2.5 за вище описаною методикою (таблиця 2.1).

2.4.2 Синтез комплексів катіонного типу $[\text{M}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]\text{Cl}$ та $[\text{M}(\text{HL})_2]\text{Cl}$

Оптимальні умови синтезу наведено в таблиці 2.1.

Комплекси **22–45** складу $[\text{M}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]\text{Cl}$ синтезовано на основі $\text{H}_2\text{L}^1\text{--}\text{H}_2\text{L}^{12}$ за загальною методикою:

до гарячого водного розчину $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ або $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, підкисленого 0.5 н HCl , приливали (по краплинам) гарячий розчин заміщеного гідразиду у співвідношенні $\text{M:L} = 1:1$. Фіксували та при необхідності регулювали відповідне рН (3–4). Суміш при постійному перемішуванні в круглодонній

двохгорлій колбі нагрівали на водяній бані (95-100°C) зі зворотнім холодильником протягом 25-50 хв та залишали для кристалізації в темному приміщенні. Виділений осад відфільтровували на фільтрі Шотта, промивали етером, сушили в ексикаторі над безводним CaCl_2 .

Таблиця 2.1 – Оптимальні умови синтезу комплексів **1–21**

№ КС	Склад комплексу	C_M , моль/л	C_L , моль/л	pH	$\tau_{\text{нагр.}}$, хв.	Вихід, %	$T_{\text{розкл.}}$, °C
1	$[\text{Ru}(\text{HL}^1)_2\text{Cl}_2]$	$1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	2.0	35	70	198
2	$[\text{Ru}(\text{HL}^2)_2\text{Cl}_2]$	$1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	2.0	45	65	325
3	$[\text{Ru}(\text{HL}^3)_2\text{Cl}_2]$	$1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	2.0	35	75	280
4	$[\text{Ru}(\text{HL}^{10})_2\text{Cl}_2]$	$1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	2.0	45	80	250
5	$[\text{Ru}(\text{HL}^{11})_2\text{Cl}_2]$	$1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	2.0	35	65	200
6	$[\text{Ru}(\text{HL}^8)_2\text{Cl}_2]$	$1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	1.0	35	58	198
7	$[\text{Rh}(\text{HL}^1)_2\text{Cl}_2]$	$1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	2.0	45	80	195
8	$[\text{Rh}(\text{HL}^2)_2\text{Cl}_2]$	$1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	2.0	55	80	355
9	$[\text{Rh}(\text{HL}^3)_2\text{Cl}_2]$	$1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	2.0	45	90	300
10	$[\text{Rh}(\text{HL}^{10})_2\text{Cl}_2]$	$1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	2.0	55	90	298
11	$[\text{Rh}(\text{HL}^{11})_2\text{Cl}_2]$	$1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	2.0	45	90	198
12	$[\text{Rh}(\text{HL}^8)_2\text{Cl}_2]$	$1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	1.0	45	75	311
13	$[\text{Rh}(\text{HL}^1)_3]$	$1 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	1.5	70	90	185
14	$[\text{Rh}(\text{HL}^3)_3]$	$1 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	1.5	70	92	310
15	$[\text{Rh}(\text{HL}^{10})_3]$	$1 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	1.5	70	94	300
16	$[\text{Ru}(\text{HL}^1)_2\text{Cl}]$	$1 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	2.5	35	45	195
17	$[\text{Ru}(\text{HL}^3)_2\text{Cl}]$	$1 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	2.5	30	45	285
18	$[\text{Ru}(\text{HL}^6)_2\text{Cl}]$	$1 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	2.0	35	41	250
19	$[\text{Ru}(\text{HL}^8)_2\text{Cl}]$	$1 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	2.0	35	42	270
20	$[\text{Ru}(\text{HL}^{10})_2\text{Cl}]$	$1 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	2.5	35	55	280
21	$[\text{Ru}(\text{HL}^{11})_2\text{Cl}]$	$1 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	2.5	45	37	205

Комплекси **46–54** складу $[\text{M}(\text{HL})_2]\text{Cl}$ (де HL – моноаніон H_2L^1 , H_2L^3 , H_2L^4 , H_2L^6 – H_2L^8 , H_2L^{10} , H_2L^{11} , H_2L^{12}) синтезовано за аналогічною методикою у співвідношенні $\text{M:L} = 1:2$. Оптимальні умови синтезу КС приведено в таблиці 2.2.

Таблиця 2.2 – Оптимальні умови синтезу комплексів **22–63**

№ КС	Склад комплексу	C _M , моль/л	C _L , моль/л	рН	τ _{нагр.} , хв.	Вихід, %		T _{розкл.} , °C	
						Ru	Rh	Ru	Rh
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
22/34	[M(HL ¹)(H ₂ O) ₂ Cl]Cl	2·10 ⁻²	2·10 ⁻²	4.0	35/45	83	90	198	200
23/35	[M(HL ²)(H ₂ O) ₂ Cl]Cl	2·10 ⁻²	2·10 ⁻²	4.0	35/45	75	70	305	310
24/36	[M(HL ³)(H ₂ O) ₂ Cl]Cl	2·10 ⁻²	2·10 ⁻²	4.0	25/35	70	75	270	260
25/37	[M(HL ⁴)(H ₂ O) ₂ Cl]Cl	2·10 ⁻²	2·10 ⁻²	4.0	40/50	75	75	235	215
26/38	[M(HL ⁵)(H ₂ O) ₂ Cl]Cl	2·10 ⁻²	2·10 ⁻²	3.0	35/45	55	65	280	290
27/39	[M(HL ⁶)(H ₂ O) ₂ Cl]Cl	2·10 ⁻²	2·10 ⁻²	3.0	40/50	65	65	300	295
28/40	[M(HL ⁷)(H ₂ O) ₂ Cl]Cl	2·10 ⁻²	2·10 ⁻²	3.0	35/45	55	65	250	250
29/41	[M(HL ⁸)(H ₂ O) ₂ Cl]Cl	2·10 ⁻²	2·10 ⁻²	3.0	40/50	50	65	200	205
30/42	[M(HL ⁹)(H ₂ O) ₂ Cl]Cl	2·10 ⁻²	2·10 ⁻²	3.0	25/30	75	80	300	300
31/43	[M(HL ¹⁰)(H ₂ O) ₂ Cl]Cl	2·10 ⁻²	2·10 ⁻²	4.0	35/45	85	90	270	275
32/44	[M(HL ¹¹)(H ₂ O) ₂ Cl]Cl	2·10 ⁻²	2·10 ⁻²	3.5	25/35	85	85	205	205
33/45	[M(HL ¹²)(H ₂ O) ₂ Cl]Cl	2·10 ⁻²	2·10 ⁻²	3.5	35/45	75	75	211	215
46	[M(HL ¹) ₂]Cl	1·10 ⁻²	2·10 ⁻²	4.0	60/70	85		200	
47	[M(HL ³) ₂]Cl	1·10 ⁻²	2·10 ⁻²	4.0	65/75	65		255	
48	[M(HL ⁴) ₂]Cl	1·10 ⁻²	2·10 ⁻²	4.0	65/75	60		230	
49	[M(HL ⁶) ₂]Cl	1·10 ⁻²	2·10 ⁻²	3.0	45/55	60		295	
50	[M(HL ⁷) ₂]Cl	1·10 ⁻²	2·10 ⁻²	3.0	45/55	75		218	
51	[M(HL ⁸) ₂]Cl	1·10 ⁻²	2·10 ⁻²	3.0	45/55	65		220	
52	[M(HL ¹⁰) ₂]Cl	1·10 ⁻²	2·10 ⁻²	4.0	60/70	75		260	
53	[M(HL ¹¹) ₂]Cl	1·10 ⁻²	2·10 ⁻²	3.5	60/70	80		210	
54	[M(HL ¹²) ₂]Cl	1·10 ⁻²	2·10 ⁻²	3.5	65/75	65		215	

2.4.3 Синтез біядерних комплексних сполук Ru(III) складу [Ru₂(HL)₂Cl₄(H₂O)₂] та [Ru₂(HL)₄Cl₂]

Комплекси **55–59** складу [Ru₂(HL)₂Cl₄(H₂O)₂] (де HL – моноаніон H₂L^{1,3,6,8,10}, розділ 3, схема 3.2) синтезовано за загальною методикою: наважку RuCl₃·H₂O (0.2 моль/л) розчиняли в 1–2 мл 6н HCl та доводили до необхідного об'єму етанолом (або H₂O:EtOH 1:1). Наважку ліганду (0.2 моль/л) розчиняли в етанолі при повільному нагріванні. До гарячого розчину

солі металу по краплинам (при постійному перемішуванні) додавали гарячий розчин заміщеного гідразиду. Фіксували рН. Суміш продовжували нагрівати на водяній бані (95-100°C) зі зворотнім холодильником протягом 40-50 хв, після чого залишали для повільної кристалізації в розігрітій сушильній шафі протягом 2 діб. Виділений осад відфільтровували на фільтрі Шотта, промивали ефіром, сушили в ексікаторі над безводним CaCl_2 .

Комплекси **60–64** складу $[\text{Ru}_2(\text{HL}^{11})_4\text{Cl}_2]$ (де HL – моноаніон $\text{H}_2\text{L}^{11,2,6,8,10}$, розділ 3, схема 3.2) синтезовано за методикою розділу 2.4.2 у співвідношенні $\text{M}:\text{L}=1:2$. Оптимальні умови синтезу КС **55–64** приведено в таблиці 2.3.

Таблиця 2.3 – Оптимальні умови синтезу комплексів **55–64**

№ КС	Склад комплексу	C_M , моль/л	C_L , моль/л	pH	$\tau_{\text{нагр.}}$, хв.	Вихід, %	$\text{T}_{\text{розкл.}}$, °C
55	$[\text{Ru}_2(\text{HL}^1)_2\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$	0.2	0.2	2.0	40	62	200
56	$[\text{Ru}_2(\text{HL}^3)_2\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$	0.2	0.2	2.0	45	58	265
57	$[\text{Ru}_2(\text{HL}^6)_2\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$	0.4	0.4	1.8	45	65	222
58	$[\text{Ru}_2(\text{HL}^8)_2\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$	0.4	0.4	1.7	45	75	300
59	$[\text{Ru}_2(\text{HL}^{10})_2\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$	0.4	0.4	2.0	55	75	220
60	$[\text{Ru}_2(\text{HL}^{11})_4\text{Cl}_2]$	0.2	0.4	3.4	45	55	230
61	$[\text{Ru}_2(\text{HL}^2)_4\text{Cl}_2]$	0.1	0.2	3.1	35	53	250
62	$[\text{Ru}_2(\text{HL}^6)_4\text{Cl}_2]$	0.1	0.2	3.0	40	53	210
63	$[\text{Ru}_2(\text{HL}^8)_4\text{Cl}_2]$	0.1	0.2	3.0	40	50	220
64	$[\text{Ru}_2(\text{HL}^{10})_4\text{Cl}_2]$	0.2	0.4	3.1	50	62	200

2.4.4 Синтез комплексних сполук аніонного або молекулярного типу $\text{K}[\text{ML}_2]$, $[\text{ML}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]$ та $[\text{ML}(\text{HL})]$

Комплекси **65–73**, **77–85** складу $[\text{ML}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]$ та **89–97** складу $\text{K}[\text{ML}_2]$ на основі гідразонів $\text{H}_2\text{L}^{1,2,3,4,6,8,10,11,12}$ (розділ 3, схема 3.3) отримували за наступною методикою:

наважку ліганду (0.01 або 0.02 моль/л) розчиняли в етанолі та додавали 2-3 краплини 1М KOH/NaOH (до pH 8). До водного розчину $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ або $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.01 або 0.02 моль/л, в залежності від необхідного співвідношення) поступово приливали розчин ліганду при постійному

нагріванні та перемішуванні як показано на рис. 2.1. При цьому значення рН зменшувалося до ~5-6, після чого додавали по краплинам 1М КОН до рН=8. Суміш нагрівали на водяній бані ще протягом 35-45 хв. Розчин залишали охолоджуватись у розігрітій (до 50°C) сушильній шафі. Після охолодження виділений осад відфільтровували, промивали етанолом, етером, сушили в ексикаторі над CaCl_2 .

Комплекси **74–76**, **86–88** та **98–100** такого ж складу на основі гідразидів $\text{H}_2\text{L}^{5,7,9}$, а також сполуки **101–114** складу $[\text{ML}(\text{HL})]$ (розділ 3, схема 3.3) отримували за подібною методикою. Однак після змішування вихідних компонентів, рН розчину не підвищували. Оптимальні умови проведення синтезу комплексів наведено в таблиці 2.4.

Таблиця 2.4 – Оптимальні умови синтезу комплексів **74–135**

№ КС	Склад комплексу	C_M , моль/л	C_L , моль/л	рН	$\tau_{\text{нагр.}}$, хв.	Вихід, %		$\text{T}_{\text{розкл.}}$, °C	
						Ru	Rh	Ru	Rh
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
65/77	$[\text{ML}^1(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]$	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	8.0	35/45	88	93	198	195
66/78	$[\text{ML}^2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]$	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	8.0	35/45	77	75	235	235
67/79	$[\text{ML}^3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]$	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	8.0	35/45	75	80	125	125
68/80	$[\text{ML}^4(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]$	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	8.0	40/50	85	85	170	170
69/81	$[\text{ML}^6(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]$	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	7.8	35/45	65	70	170	170
70/82	$[\text{ML}^8(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]$	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	7.7	40/50	65	70	180	180
71/83	$[\text{ML}^{10}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]$	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	8.0	45/55	88	90	150	150
72/84	$[\text{ML}^{11}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]$	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	8.0	35/45	75	75	145	145
73/85	$[\text{ML}^{12}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]$	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	8.0	40/50	80	80	150	150
74/86	$[\text{ML}^5(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]$	0.01	0.01	5.0	35/45	70	70	170	170
75/87	$[\text{ML}^7(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]$	0.01	0.01	5.0	35/45	65	70	170	170
76/88	$[\text{ML}^9(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]$	0.01	0.01	6.0	35/45	75	85	225	225
89	$\text{K}[\text{ML}^1_2]$	0.01	0.02	8.0	45/55	80	85	120	
90	$\text{K}[\text{ML}^2_2]$	0.01	0.02	8.0	45/55	85	85	235	
91	$\text{K}[\text{ML}^3_2]$	0.01	0.02	8.0	45/55	75	80	115	
92	$\text{K}[\text{ML}^4_2]$	0.01	0.02	8.0	45/55	65	75	160	
93	$\text{K}[\text{ML}^6_2]$	0.01	0.02	7.8	35/45	75	85	160	

Продовження таблиці 2.4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
94	$K[ML^8_2]$	0.01	0.02	7.7	35/45	65	75	170	
95	$K[ML^{10}_2]$	0.01	0.02	8.0	45/55	75	85	115	
96	$K[ML^{11}_2]$	0.01	0.02	8.0	35/55	65	85	130	
97	$K[ML^{12}_2]$	0.01	0.02	8.0	35/55	80	85	140	
98	$K[ML^5_2]$	0.01	0.02	5.0	35/45	85	90	165	
99	$K[ML^7_2]$	0.01	0.02	5.0	35/45	75	80	170	
100	$K[ML^9_2]$	0.01	0.02	6.0	35/45	85	90	235	
101/108	$[ML^1(HL^1)]$	0.01	0.02	6.0	45/55	65	65	130	130
102/109	$[ML^2(HL^2)]$	0.01	0.02	6.0	45/55	65	65	235	235
103/110	$[ML^6(HL^6)]$	0.01	0.02	6.0	35/45	55	60	150	150
104/111	$[ML^4(HL^4)]$	0.01	0.02	6.0	45/55	65	70	160	165
105/112	$[ML^8(HL^8)]$	0.01	0.02	6.0	35/45	55	55	165	170
106/113	$[ML^{11}(HL^{11})]$	0.01	0.02	6.0	35/55	55	70	135	135
107/114	$[ML^{12}(HL^{12})]$	0.01	0.02	6.0	35/55	60	70	140	140

2.5 Методики синтезу координаційних сполук $Cu(II)$ на основі заміщених гідразидів H_2L^{10} - H_2L^{13}

Синтез КС **115** складу $[Cu(HL^{10})Cl] \cdot H_2O$: наважку $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ ($5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) розчиняли в 25 мл суміші EtOH: H_2O (1:4). До утвореного розчину додавали 25 мл водно-спиртового (EtOH: H_2O =1:4) розчину заміщеного гідразиду H_2L^{10} в EtOH ($5 \cdot 10^{-4}$ моль/л). Утворений розчин яскраво зеленого кольору нагрівали при 50 °C та постійному перемішуванні протягом 15 хв, після чого колбу з розчином ставили в темне місце для кристалізації. Через дві доби почали виділятися темно-зелені кристали. Колбу закривали парафілмом для припинення випаровування розчинника. На п'яту добу кристали відфільтровували, промивали етанолом, діетиловим етером. Вихід 85 %. Розраховано для $C_{15}H_{15}CuN_2ClO_3$, %: C, 48.65; H, 4.08; Cl, 9.57; N, 7.57. Знайдено, %: C, 48.55; H, 4.00; Cl, 9.2; N, 7.55.

Синтез КС **116** складу $[Cu_2(HL^{10})_2Cl_2]$: наважку $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ ($25 \cdot 10^{-4}$ моль/л) розчиняли в 10 мл EtOH при нагріванні (до 50°C). До утвореного

розчину додавали гарячий розчин (10 мл) заміщеного гідразиду H_2L^{10} в EtOH ($25 \cdot 10^{-4}$ моль/л) крапельним методом при постійному перемішуванні. При змішуванні реагентів через 15-20 сек. починав утворюватися темно-коричневий кристалічний осад комплексу. Розчин залишали в розігрітій (до 50°C) сушильній шафі для повільного охолодження суміші, після чого утворені кристали відфільтровували, промивали етанолом, діетиловим етером. Вихід 93 %. Розраховано для $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{CuN}_4\text{ClO}_4$, %: C, 51.14; H, 3.72; Cl, 10.06; N, 7.95. Знайдено, %: C, 51.20; H, 3.90; Cl, 10.00; N, 8.00.

Синтез КС 117 складу $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^{10})(\text{HL}^{10})]\text{NO}_3$: наважку $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($2.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) розчиняли в 25 мл EtOH. До утвореного розчину додавали 25 мл гарячого розчину заміщеного гідразиду H_2L^{10} в EtOH ($5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) крапельним методом при постійному перемішуванні та нагріванні до 50°C . Утворений прозорий розчин яскраво зеленого кольору продовжували перемішувати та нагрівати протягом 15 хв, після чого колбу з розчином ставили в темне місце для кристалізації. Через 2 доби на дні колби почали утворюватись кристали світло-зеленого кольору. На п'яту добу кристали відфільтровували, промивали етанолом, хлороформом, діетиловим етером. Вихід 85 %. Розраховано для $\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{N}_5\text{O}_7\text{Cu}$, %: C, 54.95; H, 4.61; N, 10.51. Знайдено, %: C, 54.85; H, 4.71; N, 10.45.

Синтез КС 118 складу $[\text{Cu}_2(\text{L}^{10})_2\text{Py}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$: наважку $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($2.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) розчиняли в 25 мл EtOH та додавали 1.0 мл піридину. До утвореного розчину темно-сапфірового кольору додавали гарячий розчин заміщеного гідразиду H_2L^{10} ($2.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л в 25 мл EtOH) при постійному перемішуванні. Отриманий розчин темно-зеленого кольору ставили на випарювання розчинника (при 70°C) до зменшення загального об'єму рідини до 5 мл. До отриманого об'єму рідини (після охолодження її до кімнатної температури) додавали 10 мл CHCl_3 та 10 мл дистильованої води. Суміш екстрагували протягом 5 хв, після чого продукт синтезу темно-зеленого кольору переходив в шар хлороформу, який відділяли та промивали його двома порціями води по 20 мл. Далі хлороформний шар рідини висушували,

додаючи туди 2 г безводного сульфату натрію, після чого розчин відфільтровували. До отриманого розчину додавали 10 мл циклогексану та ставили його в темне місце для випаровування. Через три доби почали утворюватись голкоподібні кристали зеленого кольору, які далі відфільтровували та аналізували. Вихід 95 %. Розраховано для $C_{40}H_{36}N_6O_5Cu_2$, %: С, 58.17; Н, 4.64; N, 10.18. Знайдено, %: С, 58.00; Н, 4.70; N, 10.15.

Синтез КС 119 складу $[Cu(L^{13})Py]_n$ синтезовано за наступною методикою: до водно-піридинового розчину (20 мл) ацетату міді(II) (10^{-2} моль/л з 2 мл піридину) додавали 20 мл (10^{-2} моль/л) етанольного розчину заміщеного гідразиду H_2L^{13} протягом 1 години при кімнатній температурі. Отриманий розчин залишили в темному місці для випарювання. Через 7 діб з розчину виділилися фіолетові голкоподібні кристали комплексу. Вихід 65%. Розраховано для $C_{21}H_{16}CuN_4O_2S_2$, %: С, 52.11; Н, 3.33; N, 11.57; S, 13.25. Знайдено, %: С, 52.00; Н, 3.5; N, 11.33; S, 13.05.

2.6 Методики синтезу координаційних сполук Rh(III), Pd(II) з похідним саліцилальдіміну HL^{14} [376–379]

Синтез КС 120 складу $[Pd(HL^{14})_2Cl_2]$: Наважку $PdCl_2$ (0.098 г) розчиняли в 1.0 мл 6 н. HCl та доводили етанолом до об'єму 25 мл, після чого фіксували рН (2.5). До отриманого розчину додавали (при постійному перемішуванні та нагріванні $45^\circ C$) розчин ліганду HL^{14} (0.212 г в 25 мл $EtOH$) у співвідношенні $M:L=1:2$. Реакційну суміш перемішували при постійному нагріванні ($45^\circ C$) протягом 15-20 хв. Через 2-3 хв після початку додавання ліганду крапельним методом почав виділятися дрібнокристалічний осад темно-жовтого кольору. Після завершення нагрівання утворену суміш залишали на 2 доби в темному місці, після чого осад відфільтровували, промивали етанолом, етером і сушили в ексікаторі над $CaCl_2$. Вихід 57%. Розраховано для $C_{26}H_{24}Cl_2PdN_4O_2$, %: С, 51.89; Н, 4.02;

N, 9.31; Cl, 11.78; Pd, 17.68. Знайдено, %: C, 51.85; H, 4.15; N, 9.24; Cl, 11.69; Pd, 17.73.

Синтез КС **121** складу $[\text{Pd}(\text{L}^{14})_2]$: Наважку ліганду HL^{14} (0.212 г) розчиняли в етанолі при незначному нагріванні та додавали 0.1 М етанольний розчин CH_3COOK до $\text{pH} \sim 5$. До отриманого розчину додавали 25 мл етанольного розчину PdCl_2 (0.098 г в 0.2 мл 6 н. HCl та 23 мл EtOH) при постійному перемішуванні протягом 5 хвилин. Співвідношення компонентів становило $\text{M:L}=1:2$. Утворений об'єм рідини нагрівали в двохгорлій колбі з повітряним холодильником протягом 30 хвилин. Через 5 хвилини після початку нагрівання суміші почав виділятися осад жовтого кольору. Після закінчення реакції суміш залишали для охолодження до кімнатної температури, після чого осад відфільтрували, промивали етанолом, етером і сушили в ексікаторі над CaCl_2 . Вихід 68 %. Розраховано для $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{PdN}_4\text{O}_2$, %: C, 59.04; H, 4.19; N, 10.59; Pd, 20.12. Знайдено, %: C, 59.15; H, 4.14; N, 10.41; Pd, 19.98.

Синтез КС **122** складу $[\text{Rh}(\text{L}^{14})_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]$: Наважку $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.143 г) розчиняли при нагріванні в 25 мл етанолу. До отриманого розчину при постійному перемішуванні та нагріванні (60°C) поступово додавали етанольний розчин ліганду HL^{14} (0.212 г в 25 мл EtOH). Співвідношення компонентів становило $\text{M:L}=1:2$. Через 5 хв. після перемішування компонентів почав виділятися осад червоного кольору. Нагрівання продовжували ще 15 хвилин в двохгорлій колбі з повітряним холодильником. Після закінчення реакції суміш залишали для охолодження до кімнатної температури, після чого осад відфільтрували, промивали етанолом, діетиловим етером і сушили в ексікаторі над CaCl_2 . Вихід 63 %. Розраховано для $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{ClRhN}_4\text{O}_3$, %: C, 53.95; H, 4.18; N, 9.68; Cl, 6.12; Rh, 17.78. Знайдено, %: C, 53.75; H, 4.08; N, 9.56; Cl, 6.07; Rh, 17.65.

Синтез КС **123** складу $(\text{HL}')_2[\text{RhCl}_6]\text{Cl} \cdot 2\text{CHCl}_3$: Наважку ліганду HL^{14} (0.212 г) розчиняли в 25 мл CHCl_3 ($2 \cdot 10^{-2}$ М). До отриманого розчину поступово, повільно (по стінкам колби) вводили 25 мл $1 \cdot 10^{-2}$ М водного

розчину $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.098 г, в 2 мл 6н. HCl та 23 мл H_2O) без перемішування компонентів, щоб не допустити хаотичного змішування водної і органічної фази. Співвідношення компонентів становило $\text{M:L}=1:2$. Отриману суміш залишали в темному місці для кристалізації протягом 10 діб, після чого на поверхні поділу фаз виділялись монокристали червоно-рубінового кольору, які відфільтровували, промивали діетиловим етером і сушили в ексикаторі над CaCl_2 . Вихід 25 %. Розраховано для $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{Cl}_7\text{RhN}_4$ %: С, 25.22; Н, 3.53; Cl, 43.43; N, 9.81; Rh, 18.01. Знайдено, %: С, 25.10; Н, 3.30; N, 9.72; Cl, 43.40; Rh, 18.10.

Синтез КС **124** складу $(\text{HL}')[\text{PdCl}_4]_2$: Наважку ліганду HL^{14} (0.212 г) розчиняли в 25 мл CHCl_3 ($2 \cdot 10^{-2}$ М). До отриманого розчину додавали 25 мл $1 \cdot 10^{-2}$ М водного розчину PdCl_2 (0.098 г в 2 мл 6н. HCl та 23 мл H_2O без перемішування компонентів, щоб не допустити хаотичного змішування водної і органічної фази. Співвідношення компонентів становило $\text{M:L}=1:2$. Отриману суміш залишали в темному місці для кристалізації протягом 8 діб, після чого на поверхні поділу фаз виділялись монокристали коричнево-бурого кольору, які відфільтровували, промивали діетиловим етером і сушили в ексикаторі над CaCl_2 . Вихід 30 %. Розраховано для $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Cl}_4\text{PdN}_2$ %: С, 20.11; Н, 2.81; Cl, 39.57; N, 7.82; Pd, 29.69. Знайдено, %: С, 20.26; Н, 2.74; N, 7.37; Cl, 39.43; Pd, 29.53.

2.7 Методики синтезу координаційних сполук Co(II) , Ni(II) , Cu(II) , Ru(III) , Rh(III) , Pd(II) на основі $E(Z)$ -ізомерів гідроксिमінооцтових кислот $\text{H}_2\text{L}^{15,16}$ [402, 406, 408]

Синтез $E(Z)$ -ізомерів гідроксिमінооцтових кислот $\text{H}_2\text{L}^{15,16}$ проводили в Інституті органічної хімії НАН України за методиками [447, 448].

Синтез КС **125** складу $[\text{Pd}(Z\text{-H}_2\text{L}^{15})\text{Cl}_2]$: Наважку PdCl_2 (0.089 г, 0.5 ммоль) розчиняли в 3 мл 6 н HCl при нагріванні $40\text{-}50^\circ\text{C}$ та 10 мл етанолу. До утвореного розчину світло-коричневого кольору поступово крапельним методом вводили гарячий розчин $Z\text{-H}_2\text{L}^{15}$ (0.094 г в 3 мл 4 н HCl і 7 мл

етанолу, 0.5 ммоль). Отриману суміш перемішували протягом 35 хв зі зворотним холодильником, після чого ставили в темне місце для охолоджували до кімнатної температури. Утворений червоний розчин залишали в темному приміщенні протягом трьох діб, після чого стали виділятися коричневі голкоподібні монокристали, які відфільтровували, промивали етанолом та діетиловим етером, сушили у ексикаторі над CaCl_2 . Вихід 55 %. $T_{\text{розкл.}} \geq 250$ °C. Розраховано для $\text{C}_5\text{H}_5\text{PdSCl}_2\text{N}_3\text{O}_3$ %: C 16.48; H 1.38; N 11.53; S 8.80; Cl 19.45. Знайдено %: C 16.33; H 1.48; N 11.42; S 8.70; Cl 19.20.

Синтез КС 126 складу $[\text{Cu}(\text{Z-H}_2\text{L}^{15})\text{Cl}_2]$: У круглодонній двохгорлій колбі (на 50 мл) до зеленого розчину $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.043 г в 5 мл 2н HCl та 20 мл етанолу, $25 \cdot 10^{-4}$ моль/л) додали 25 мл розчину ліганду $\text{Z-H}_2\text{L}^{15}$ (0.047 г в 3 мл 4 н HCl і 7 мл етанолу, $25 \cdot 10^{-4}$ моль/л) при постійному перемішуванні та нагріванні на водяній бані. Отриману суміш кип'ятили зі зворотним холодильником протягом 1.5 год. Після охолодження до кімнатної температури з розчину почав виділятися аморфний осад зеленого кольору. Суміш залишали в темному місці протягом трьох діб, після чого осад відфільтровували, промивали етанолом, діетиловим етером і сушили в ексикаторі над CaCl_2 . Вихід 90%. $T_{\text{розкл.}} \geq 250$ °C. Розраховано для $\text{C}_5\text{H}_5\text{CuSN}_3\text{O}_3\text{Cl}_2$ %: C 18.67; H 1.57; N 13.06; S 9.97, Cl 22.05. Знайдено, %: C 18.70; H 1.70; N 13.00; S 10.00; Cl 21.95.

Синтез КС 127 складу $[\text{Pd}(\text{Z-H}_2\text{L}^{15})_2]\text{Cl}_2$: У круглодонній двохгорлій колбі (на 50 мл) до коричневого розчину PdCl_2 (0.036 г в 4 мл 4н HCl та 10 мл етанолу, $20 \cdot 10^{-4}$ моль/л) при нагріванні та постійному перемішуванні додали розчин ліганду $\text{Z-H}_2\text{L}^{15}$ (0.075 г в 5 мл 4н HCl та 10 мл етанолу, $40 \cdot 10^{-4}$ моль/л). Отриману суміш кип'ятили зі зворотним холодильником на водяній бані протягом 75 хв. Через 10-15 хв перемішування почав виділятися дрібнокристалічний осад помаранчевого кольору. Після закінчення реакції суміш залишали в темному місці протягом трьох діб, після чого осад відфільтровували, промивали етанолом, діетиловим етером і сушили в ексикаторі над CaCl_2 . Вихід 75 %. $T_{\text{розкл.}} \geq 270$ °C. Розраховано для

$C_{10}H_{10}PdS_2Cl_2N_6O_6$ %: C 21.77; H 1.83; Cl 12.85; S 11.62. Знайдено, %: C 21.65; H 1.90; Cl 12.75; S 11.55.

Синтез КС **128** складу $[Cu(Z-H_2L^{15})_2]Cl_2$: У круглодонній двохгорлій колбі (на 50 мл) до 20 мл зеленого етанольного розчину $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0.085 г, 0.5 ммоль) додавали розчин ліганду $Z-H_2L^{15}$ (0.187 г в 10 мл 4н HCl та 10 мл етанолу, 1 ммоль) при постійному перемішуванні та нагріванні (35-40°C). Отриману суміш кип'ятили зі зворотним холодильником на водяній бані протягом 120 хв, після чого залишали охолоджуватись до кімнатної температури. Після охолодження почав виділятись аморфний осад темно-зеленого кольору. Через добу осад відфільтровували, промивали етанолом та діетиловим етером, сушили в ексікаторі над $CaCl_2$. Вихід 95 %. $T_{розкл} \geq 260$ °C. Розраховано для $C_{10}H_{10}CuS_2Cl_2N_6O_6$, %: C 23.61; H 1.98; N 16.52; S 12.60; Cl 13.94. Знайдено, %: C 23.58; H 2.10; N 16.50; S 12.50; Cl 13.80.

Синтез КС **129** складу $[Cu_2(Z-H_2L^{15})_2]Cl_2$: До 25 мл зеленого етанольного розчину $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0.171 г $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л) додавали розчин ліганду $Z-H_2L^{15}$ (0.187 г в 10 мл 4н HCl та 20 мл етанолу, $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л) при постійному перемішуванні та нагріванні (50°C). Отриману суміш кип'ятили зі зворотним холодильником на водяній бані протягом 90 хв. Після охолодження до кімнатної температури з розчину почав виділятись аморфний осад зеленого кольору. Через добу осад відфільтровували, промивали етанолом, діетиловим етером і сушили в ексікаторі над $CaCl_2$. Вихід 93%. $T_{розкл} \geq 270$ °C. Розраховано для $C_{10}H_8Cl_2Cu_2S_2N_6O_6$, %: C 21.06; H 1.41; N 14.74; S 11.24; Cl 12.43. Знайдено, %: C 21.00; H 1.55; N 14.77; S 11.15; Cl 12.23.

Синтез КС **130** складу $[Co(E-H_2L^{16})(H_2O)_3]SO_4$: До гарячого розчину (60-65°C) ліганду $E-H_2L^{16}$ (0.178 г в 9 мл 2 М H_2SO_4 та 5 мл етанолу, 1 ммоль) при перемішуванні додавали розчин $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.291 г в 10мл етанолу, 1 ммоль) крапельним методом. Отриману суміш перемішували зі зворотним холодильником протягом 75 хв., після чого охолоджували до кімнатної температури. Прозорий розчин залишали для кристалізації в темному місці

протягом 2 діб. Отримані кристали розового кольору відфільтровували та сушили в ексикаторі над CaCl_2 . Вихід 72%. $T_{\text{рокл.}} \geq 250^\circ\text{C}$. Розраховано для $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CoS}_2\text{N}_3\text{O}_{10}$, %: С, 15.16; Н, 2.80; N, 10.61; S 16.19%. Знайдено, %: С, 15,32; Н, 3,02; N, 10.52; S, 16,15%.

Синтез КС **131** складу $[\text{Ni}(\text{E-H}_2\text{L}^{16})(\text{H}_2\text{O})_3\text{SO}_4]$: проводили при взаємодії $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ з $\text{E-H}_2\text{L}^{16}$ за аналогічною до КС 130 методикою. Реакційну суміш нагрівали протягом 45 хв. Отримані смарагдові кристали відфільтровували та сушили в ексикаторі над CaCl_2 . Вихід 65%. $T_{\text{розкл}} \geq 205^\circ\text{C}$. Розраховано для $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NiS}_2\text{N}_3\text{O}_{10}$, %: С 15.17; Н 2.80; N 10.61; S 16.20. Знайдено, %: С 15.15; Н 2.95; N 10.60; S 16.18.

Синтез КС **132** складу $[\text{Ru}(\text{E-H}_2\text{L}^{16})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$: У круглодонній двоохгорлій колбі (на 50 мл) до розчину ліганду $\text{E-H}_2\text{L}^{16}$ (0.075 г в 2 мл 2н HCl і 5 мл етанолу, 0.4 ммоль) при постійному перемішуванні та нагріванні ($30\text{--}40^\circ\text{C}$) по краплям додавали розчин $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.045 г в 2 мл 2н HCl та 5 мл етанолу, 0.2 ммоль). Отриману суміш червоно-коричневого кольору нагрівали на водяній бані (75°C) зі зворотним холодильником впродовж 45 хв. Після охолодження до кімнатної температури почав утворюватись осад темно-коричневого кольору, який через добу відфільтровували, промивали етанолом, діетиловим етером і сушили в ексикаторі над CaCl_2 . Вихід 58 %. $T_{\text{розкл}} \geq 265^\circ\text{C}$. Розраховано для $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{RuS}_2\text{Cl}_3\text{N}_6\text{O}_6$, %: С 20.64; Н 1.73; N 14.45; S 11.02; Cl 18.28. Знайдено, %: С 20.58; Н 1.88; N 14.41; S 10.95; Cl 18.18.

Синтез КС **133** складу $[\text{Rh}(\text{E-H}_2\text{L}^{16})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$: проводили при взаємодії $\text{RhCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ з $\text{E-H}_2\text{L}^{16}$ аналогічно попередньому КС 156. Вихід 65 %. $T_{\text{розкл}} \geq 280^\circ\text{C}$. Розраховано для $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{RhS}_2\text{Cl}_3\text{N}_6\text{O}_6$, %: С 20.58; Н 1.73; N 14.40; S 10.99; Cl 18.22. Знайдено, %: С 20.50; Н 1.87; N 14.30; S 11.03; Cl 18.18.

Синтез КС **134** складу $[\text{Pd}(\text{E-H}_2\text{L}^{16})_2]\text{Cl}_2$: PdCl_2 (0.027 г, 0.15 ммоль) розчиняли в 2н HCl (4 мл) при $40\text{--}50^\circ\text{C}$ та додавали 10 мл EtOH . До отриманого світло-коричневого розчину додавали гарячий розчин $\text{E-H}_2\text{L}^{16}$ (0.0562 г, 0.3 ммоль, розчиненого в 10 мл етанолу та 2 мл 2н HCl). Реакційну

суміш нагрівали протягом 50 хв. Після охолодження до кімнатної температури з розчину почав виділятися світло-жовтий дрібно кристалічний осад, який далі відфільтровували, промивали етанолом і діетиловим етером. Сушили у вакуум ексикаторі над CaCl_2 . Вихід 0.050 г (88 %), $T_{\text{розкл}} \geq 283^\circ\text{C}$. Розраховано для $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{O}_6\text{PdS}_2$, %: C, 21.77; H, 1.83; Cl, 12.85; N, 15.23; S, 11.62. Знайдено, %: C, 21.95; H, 1.88; Cl, 12.05; N, 15.11; S, 11.23.

Синтез КС **135** складу $[\text{Cu}(\text{E-H}_2\text{L}^{16})_2]\text{Cl}_2$: проводили при взаємодії $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ з $\text{E-H}_2\text{L}^{16}$ аналогічно комплексу 158. Вихід 45 %. $T_{\text{розкл}} \geq 240^\circ\text{C}$. Розраховано для $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{CuS}_2\text{Cl}_2\text{N}_6\text{O}_6$, %: C, 23.61; H, 1.98; N, 16.52; S, 12.60; Cl, 13.94. Знайдено, %: C, 23.52; H, 2.05; N, 16.48; S, 12.69; Cl, 14.06.

Синтез КС **136** складу $[\text{Pd}(\text{E-H}_2\text{L}^{16})\text{Cl}_2]$: У круглодонній двоохгорлій колбі (на 50 мл) до світло-коричневого розчину PdCl_2 (0.045 г у 8 мл 2н HCl та 10 мл етанолу, 0.25 ммоль) при нагріванні (50°C) та постійному перемішуванні приливали по краплях гарячий розчин $\text{E-H}_2\text{L}^{16}$ (0.047 г в 2 мл 2н HCl та 10 мл етанолу, 0.25 ммоль). Отриману суміш нагрівали протягом 50 хв. Після охолодження до кімнатної температури почав утворюватися осад темно-жовтого кольору, який відфільтровували, промивали етанолом, діетиловим етером і сушили в ексикаторі над CaCl_2 . Вихід 0.075 г (77 %). $T_{\text{розкл}} \geq 275^\circ\text{C}$. Розраховано для $\text{C}_5\text{H}_5\text{PdS}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_3$, %: C 16.48; H 1.38; N 11.53; S 8.80; Cl 19.45. Знайдено %: C 16.75; H 1.73; N 11.67; S 8.78; Cl 19.15.

Синтез КС **137** складу $[\text{Cu}_2(\text{E-H}_2\text{L}^{16})_2\text{Cl}_2]$: У двоохгорлій колбі (на 50 мл) до 25 мл етанольного розчину ацетату міді (0.100 г, 0.5 ммоль) при нагріванні (до 50°C) та постійному перемішуванні додавали гарячий розчин ліганду $\text{E-H}_2\text{L}^{16}$ (0.094 г в 3 мл 2н HCl та 22 мл етанолу, 0.5 ммоль). Отриману суміш темно-зеленого кольору нагрівали на водяній бані зі зворотним холодильником (60°C) упродовж 20 хв. Після охолодження до кімнатної температури почав утворюватися аморфний осад темно-зеленого кольору. Через добу осад відфільтровували, промивали етанолом, діетиловим етером і сушили в вакуум-ексикаторі над CaCl_2 . Вихід 0.15 г (88%). $T_{\text{розкл}} \geq$

260 °C. Розраховано для $C_{10}H_8Cu_2S_2Cl_2N_6O_6$, %: C 21.06; H 1.41; N 14.74; S 11.24; Cl 12.43. Знайдено, %: C 21.15; H 1.55; N 14.62; S 11.22; Cl 12.25.

2.8 Методики синтезу координаційних сполук Rh(III), Pd(II), Zn(II), Ni(II) і Cu(II) на основі *N*-(піридин-2-іл)морфолін-4-карботіоаміду HL^{17} [380, 382, 395, 400, 449]

Синтез ліганду HL^{17} проводили згідно методики [395]. Вихід 85 %, $T_{\text{топл.}}$ 79 °C. Розраховано для $C_{10}H_{13}N_3OS$, %: C 53.79; H 5.87; N 18.82; S 14.36. Знайдено, %: C 53.56; H 6.04; N 18.67; S 14.20. $C_{10}H_{13}N_3OS$.

Синтез КС **138** складу $[Rh(HL^{17})_2Cl_2]Cl$: Синтез комплексу проводили в конічній колбі з повітряним холодильником. До 25 мл етанольного розчину $RhCl_3 \cdot 2H_2O$ (0.143 г) додавали 25 мл етанольного розчину ліганду HL^{17} (0.223 г) у співвідношенні $M:L=1:2$ при постійному перемішуванні і нагріванні реакційної суміші до кипіння. Через декілька хвилин після змішування реагентів спостерігалось помутніння розчину, після чого почав виділятися аморфний осад коричневого кольору. Суміш продовжували кип'ятити ще протягом 35 хв. Після охолодження до кімнатної температури осад відфільтровували, промивали етанолом, діетиловим етером і сушили в ексікаторі над $CaCl_2$. Вихід 68 %. Розраховано для $C_{20}H_{26}Cl_3N_6O_2RhS_2$, %: C 36.63; H 4.00; Cl 16.22; N 12.81; Rh 15.69; S 9.78. Знайдено, %: C 36.53; H 4.12; Cl 16.07; N 12.67; S 9.55; Rh 15.57.

Синтез КС **139** складу $[Pd(HL^{17})_2Cl_2]$: Наважку $PdCl_2$ (0.098 г) розчиняли при нагріванні в 0.5 мл 6 н. HCl , після чого доводили об'єм етанолом до 25 мл. Наважку ліганду HL^{17} (0.112 г) розчиняли в етанолі при незначному нагріванні (35°C). Далі синтез проводили аналогічно попередньому комплексу. Співвідношення $M:L=1:1$. Вихід 73 %. Розраховано для $C_{10}H_{13}Cl_2N_3OPdS$, %: C 29.98; H 3.27; Cl 17.70; N 10.49; Pd 26.56; S 8.00. Знайдено, %: C 29.85; H 3.38; Cl 17.55; N 10.35; Pd 26.34; S 7.87.

Синтез КС **140** складу $[Pd(HL^{17})_2]Cl_2$ проводили при взаємодії $PdCl_2$ з HL^{17} у співвідношенні $M:L=1:2$ аналогічно попередньому комплексу.

Реакційну суміш перемішували протягом 30 хвилин, після чого осад яскраво-жовтого кольору фільтрували, промивали етанолом, діетиловим етером і сушили в ексікаторі над CaCl_2 . Вихід 55 %. Розраховано для $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{O}_2\text{PdS}_2$, %: С 38.50; Н 4.20; Cl 11.36; N 13.47; Pd 17.06; S 10.28. Знайдено, %: С 38.33; Н 4.32; Cl 11.27; N 13.32; Pd 16.93; S 10.07.

Синтез КС **141** складу $[\text{Pd}(\text{HL}^{17})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$: Синтез комплексу проводили в конічній колбі з повітряним холодильником. До гарячого розчину PdCl_2 (0.097 г в 0.5 мл 6 н. HCl та 24 мл диметилкетону) при постійному перемішуванні додавали гарячий розчин ліганду HL^{17} (0.223 г в 25 мл диметилкетону), до якого безпосередньо перед змішуванням реагентів додали 0.2 г перхлорату натрію (для кращого висолювання комплексу). Співвідношення $\text{M:L}=1:2$. Отриману суміш перемішували ще впродовж 20 хвилин, після чого розчин поміщали в ексікатор з діетиловим етером, створивши таким чином умови для повільної дифузії етеру в розчин. Через 8 діб почали виділятися монокристали комплексу, придатні для рентгеноструктурного аналізу. Вихід 37 %. Розраховано для $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{O}_{12}\text{PdS}_2$, %: С 35.97; Н 4.41; Cl 8.17; N 9.68; Pd 12.26; S 7.39. Знайдено, %: С 35.78; Н 4.51; Cl 8.36; N 9.47; Pd 12.38; S 7.22.

Синтез КС **142** складу $[\text{PdA}\text{Cl}_2]$ (де А – 2-(етокситіоксометил)-амінопіридин): Наважку PdCl_2 (0.097 г) розчиняли при нагріванні в 0.1 мл 2 н HCl , після чого доводили об'єм етанолом до 25 мл. Наважку HL^{17} (0.112 г) розчиняли в етанолі при незначному нагріванні та додавали 0.3 мл піридину. Утворену суміш додавали до розчину солі металу при постійному перемішуванні та помірному нагріванні (50°C). Продовжували перемішувати ще впродовж 50 хв та залишали для кристалізації в темному місці на 3 доби. Вихід продукту 35%. Розраховано для $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{OPdS}_2$, %: С 26.72; Н 2.80; Cl 19.72; N 7.79; Pd 29.60; S 8.92. Знайдено, %: С 26.80; Н 2.95; Cl 19.50; N 7.95; Pd 29.35; S 9.00.

Паралельно цьому, для з'ясування умов переходу карботіоаміду HL^{17} в 2-(етокситіоксометил)амінопіридин отримували його без присутності солі

металу. 50 мл (0.230 г, 0.01 М) етанольного розчину (А) змішали з 3 мл піридину та нагрівали при 78°C протягом 2 год. Розчин залишили для випаровування до половини об'єму при кімнатній температурі. Отримані безбарвні пластинчасті кристали відфільтровували та промивали етанолом. $T_{\text{топл.}}=92^{\circ}\text{C}$. Вихід: 75 %. Розраховано для $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{OS}$, %: С, 52.72; Н, 5.53; N 15.37; S, 17.59. Знайдено, %: С, 52.77; Н, 5.45; N 15.22; S, 17.49.

Синтез КС **143** складу $[\text{NiB}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_2]$ (де В – N-(піридин-2-іл)морфолін-4-карбоксамід). До 25 мл (5×10^{-3} М) етанольного розчину $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ додавали 25 мл (10⁻² М) етанольний розчин карботіоаміду HL^{17} та 5 мл (6 М) HCl при постійному перемішуванні. Розчин нагрівали при 78°C протягом 4 год. В процесі реакції забарвлення розчину змінилося з рубіново-червоного на зелений. Після охолодження до розчину додали 0.2 г NaClO_4 при постійному перемішуванні до повного його розчинення. Отриману суміш залишили для повільного випаровування на 15 днів. В результаті утворилися дрібнокристалічні монокристали зеленого кольору, які відфільтрували і промили етанолом. $T_{\text{розкл.}}=235^{\circ}\text{C}$. Вихід: 60 %. Розраховано для $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{O}_{12}\text{S}_2\text{Ni}$, %: С, 39.85; Н, 5.02; N, 11.62; S, 8.87. Знайдено, %: С, 39.92; Н, 5.15; N, 11.78; S, 8.77.

Синтез КС **144** складу $[\text{CuB}_2\text{Cl}]\text{Cl}$: До розчину солі $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.0342 г, 0.2 ммоль) в 10 мл етанолу додавали 10 мл розчину карботіоаміду HL^{17} (0.0892 г, 0.4 ммоль в етанолі) при постійному перемішуванні та нагріванні (70°C) протягом 20 хв. Суміш продовжували нагрівати ще впродовж 10 хв, після чого залишали для кристалізації у відкритій ємності. Кристали синього кольору почали виділятися через 7 діб. В подальшому їх промивали етером, сушили в ексікаторі над CaCl_2 . Вихід 23 %. Розраховано для $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{CuN}_6\text{O}_3$, %: С, 46.12; Н, 5.16; N 15.37; Cl 12.96. Знайдено, %: С, 46.00; Н, 5.32; N, 15.15; Cl, 12.73.

Синтез КС **145** складу $[\text{Zn}(\text{L}^{17})_2]$: 25 мл ($5 \cdot 10^{-3}$ М) етанольного розчину $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ змішували з 25 мл (10^{-2} М) етанольного розчину HL^{17} при нагріванні (78°C). При помірному охолодженні отриманого розчину до 20°C утворились безбарвні кристали, які відфільтровували і промивали діетиловим

етером. $T_{\text{топл.}}=240^{\circ}\text{C}$. Вихід: 87 %. Розраховано для $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_2\text{S}_2\text{Zn}$: С, 47.10; Н, 4.74; N, 16.48; S, 12.57. Знайдено: С, 47.01; Н, 4.81; N 16.43; S, 12.45.

Синтез КС **146 а** складу $[\text{Ni}(\text{L}^{17})_2]$: До 10 мл ($5 \cdot 10^{-3}$ М) водного розчину $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в пробірці з притертим шліфом додавали повільним приливанням по стінці пробірки етанольний розчин 10 мл (10^{-2} М) тіосечовини **HL**¹⁷ для усунення швидкого змішування водної та етанольної фаз. Пробірку з сумішшю розчинів щільно закрили притертою пробкою та поставили в темне місце для кристалізації. Через 3 тижні почали виділятися кристали червоного кольору, які відфільтровували та промивали діетиловим етером.

Синтез КС **146 б** складу $[\text{Ni}(\text{L}^{17})_2]$: 25 мл ($5 \cdot 10^{-3}$ М) етанольного розчину $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ змішували з 25 мл (10^{-2} М) етанольного розчину тіосечовини **HL**¹⁷ при постійному нагріванні протягом 2 год. Одержаний розчин рубінового кольору після охолодження залишили для повільного випаровування. Через 3 дні почали утворюватися червоні монокристали, які відфільтровували та промивали діетиловим етером. $T_{\text{топл.}}=248^{\circ}\text{C}$. Вихід: 73 %. Розраховано для $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_2\text{S}_2\text{Ni}$: С, 47.73; Н, 4.81; N, 16.70; S, 12.74. Знайдено: С, 47.88; Н, 4.98; N, 16.87; S, 12.64.

Синтез КС **147 а** складу $[\text{Pd}(\text{L}^{17})_2] \cdot \text{CHCl}_3$: До 10 мл ($5 \cdot 10^{-3}$ М) ацетилацетонату паладію в хлороформі повільно додавали по стінкам пробірки 10 мл (10^{-2} М) етанольного розчину тіосечовини **HL**¹⁷. Пробірку з розчином закрили пробкою з притертим шліфом та поставили в темне місце для кристалізації. Через 3 тижні почали виділятися жовті кристали, які відфільтровували та промивали діетиловим етером. Вихід: 76 %. $T_{\text{топл.}}=238^{\circ}\text{C}$. Розраховано для $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{Cl}_3\text{N}_6\text{O}_2\text{PdS}_2$: С, 37.62; Н, 3.76; Cl, 15.87; N, 12.54; S, 9.57. Знайдено: 37.77; Н, 3.89; Cl, 15.37; N, 12.55; S, 9.42.

Синтез КС **147 б** складу $[\text{Pd}(\text{L}^{17})_2]$: До 25 мл ($5 \cdot 10^{-3}$ М) етанольного розчину ацетилацетонату паладію додавали 25 мл (10^{-2} М) етанольного розчину тіосечовини **HL**¹⁷. Суміш перемішувати при постійному нагріванні (78°C) протягом 2 год. Після охолодження розчин залишили для повільного

випаровування. Через 3 дні утворились жовті монокристали, які відфільтровували та промивали діетиловим етером. Вихід: 79 %. $T_{\text{топл.}}=241^{\circ}\text{C}$. Розраховано для $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_2\text{S}_2\text{Pd}$: C, 43.60; H, 4.39; N, 15.25; S, 11.64. Знайдено: C, 43.71; H, 4.44; N, 15.15; S, 11.59.

Синтез КС **148** складу $[\text{Pd}(\text{L}^{17})\text{ClPPH}_3]$: До 10 мл ($5 \cdot 10^{-3}$ М) розчину дихлоро-*bis*(трифенілфосфін)паладію(II) в хлороформі повільно додавали по стінкам пробірки 10 мл ($5 \cdot 10^{-3}$ М) етанольного розчину тіосечовини **HL**¹⁷. Пробірку закрили притертою пробкою і поставили в темне місце для кристалізації. Через 3 тижні почали виділятися темно-жовті кристали, які відфільтровували та промивали діетиловим етером. Вихід: 86 %. $T_{\text{топл.}}=256^{\circ}\text{C}$. Розраховано для $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{ClN}_3\text{OPSPd}$: C, 53.68; H, 4.34; Cl, 5.66; N, 6.71; S, 5.12. Знайдено: C, 53.55; H, 4.48; Cl, 5.44; N, 6.63; S, 5.09.

2.9 Методики синтезу координаційних сполук Zn(II), Pd(II) на основі 1-аліл-3-(піридин-2-іл)тіосечовини **HL**¹⁸ [393, 394]

Синтез ліганду **HL**¹⁸ проводили згідно методики [394]. Вихід 88 %, $T_{\text{топл.}}$ 100-101 °C. Розраховано для $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_3\text{S}$, %: C 55.93; H 5.74; N 21.74; S 16.59. Знайдено, %: C 55.61; H 5.59; N 21.42; S 16.29.

Синтез КС **149** складу $[\text{Pd}(\text{HL}^{18})\text{Cl}_2]$: проводили в кислому середовищі (pH=2.0-2.5) при постійному перемішуванні й помірному нагріванні (55°C), додаючи до етанольного розчину ліганду етанольний розчин хлориду паладію (підкислений 4н HCl) в співвідношенні Pd:L=1:1. Суміш нагрівали 10 хв. в круглодонній двохгорлій колбі зі зворотним холодильником. Після охолодження жовтий осад, що виділився, фільтрували, промивали етером, сушили в ексікаторі над CaCl_2 . Вихід 81%. $T_{\text{розкл.}} \geq 250^{\circ}\text{C}$. Розраховано для $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{PdS}$, %: C 29.19; H 2.97; N 11.35; S 8.65; Cl 19.19. Знайдено, %: C 29.35; H 3.05; N 11.37; S 8.82; Cl 18.34.

Синтез КС **150** складу $[\text{Pd}(\text{HL}^{18})_2]\text{Cl}_2$: проводили за аналогічною методикою при молярному співвідношенні Pd:L=1:2. Вихід 55%.

$T_{\text{розкл.}} \geq 250^\circ\text{C}$. Розраховано для $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{PdS}_2$, %: С 38.37; Н 3.91; N 14.92; S 11.37; Cl 12.61. Знайдено, %: С 38.35; Н 4.0; N 14.95; S 11.22; Cl 12.12.

Синтез КС **151** складу $[\text{Pd}(\text{L}^{18})_2]$: До 5 мл ($5 \cdot 10^{-3}$ М) розчину ацетилацетонату паладію в хлороформі додавали 5 мл (10^{-2} М) етанольного розчину тіосечовини HL^{18} . Суміш залишали в темному місці для кристалізації. Через 30 діб почали виділятися жовті пластинчасті кристали, які відфільтровували та проводили рентгеноструктурні дослідження. Вихід 63 %. $T_{\text{розкл.}} \geq 230^\circ\text{C}$. Розраховано для $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{PdS}_2$, %: С 44.04; Н 4.11; N 17.12; S 13.06. Знайдено, %: С 44.12; Н 4.27; N 17.00; S 13.00.

Синтез КС **152** складу $[\text{Zn}(\text{HL}^{18})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$: Синтез комплексу проводили в плоскодонній конічній колбі при постійному перемішуванні та помірному нагріванні (65°C) компонентів у співвідношенні $\text{M:L} = 1:2$ ($\text{pH}=2.0$). До 0.1 М етанольного розчину солі металу (0.219 г $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 3 мл льодяної CH_3COOH , 0.1 ммоль) додавали 20 мл 0.2 М гарячого етанольного розчину ліганду HL^{18} (0.387 г, 0.2 ммоль). Суміш нагрівали до упарювання половини об'єму рідини, після чого утворений прозорий безбарвний розчин залишили для кристалізації в темному місці. Через 21 добу утворилися голкоподібні кристали. Вихід 65%. $T_{\text{топл.}} \geq 124-125^\circ\text{C}$. Розраховано для $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{ZnS}_2\text{N}_6\text{O}_4$, %: С, 46.32; Н, 4.91; N, 14.74; S, 11.23. Знайдено, %: С 46.35; Н, 4.95; N, 14.79; S, 11.25.

2.10 Методики синтезу координаційних сполук Ru(III), Rh(III) і Pd(II) на основі 2-(4,6-диметилпіримідин-2-іл)-N-фенілгідразин-карботіоаміду (H_2L^{19})

Синтез КС **153** складу $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{L}^{19})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$: Синтез КС проводили в конічній плоскодонній колбі з повітряним холодильником при постійному перемішуванні і нагріванні (78°C) вихідних компонентів у співвідношенні $\text{M:L}=1:2$ упродовж 35 хв. Розчин ліганду H_2L^{19} (0.273 г в 25 мл етанолу) по краплям протягом 3 хв додавали до розчину солі металу (0.143 г $\text{RhCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 0.2 мл 6 н HCl та 24 мл етанолу). В результаті виділявся аморфний осад

буро-коричневого кольору. Після закінчення реакції суміш залишали охолоджуватись до кімнатної температури в темному місці. Через добу осад відфільтровували, промивали етанолом, діетиловим етером і сушили в ексикаторі над CaCl_2 . Вихід 74 %. Розраховано для $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{Cl}_3\text{N}_{10}\text{RhS}_2$, %: С, 41.31; Н, 4.00; Cl, 14.07; N, 18.53; Rh, 13.61; S, 8.48. Знайдено, %: С, 41.22; Н, 4.05; Cl, 14.00; N, 18.44; Rh, 13.35; S, 8.38.

Синтез КС **154** складу $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{L}^{19})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$: проводили при взаємодії $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ з H_2L^{19} у співвідношенні $\text{M:L}=1:2$ аналогічно КС 153. Вихід 78%. Розраховано для $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{Cl}_3\text{N}_{10}\text{RuS}_2$, %: С, 41.41; Н, 4.01; Cl, 14.10; N, 18.57; Ru, 13.40; S, 8.50. Знайдено, %: С, 41.35; Н, 4.09; Cl, 14.00; N, 18.45; Ru, 13.32; S, 8.45.

Синтез КС **155** складу $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{L}^{19})_2]\text{Cl}_2$: Синтез КС проводили в конічній плоскодонній колбі з повітряним холодильником при постійному перемішуванні і нагріванні (78 °С) вихідних компонентів у співвідношенні $\text{M:L}=1:2$ упродовж 30 хв. До гарячого розчину PdCl_2 (0.097 г в 0.1 мл 6 н. HCl та 25 мл етанолу) додавали розчин ліганду H_2L^{19} (0.273 г в мл етанолу) упродовж 5 хв, в результаті чого розчин набув рубіново-червоного забарвлення. На другу добу почав виділятись осад бурого кольору, який відфільтровували, промивали етанолом, діетиловим етером і сушили в ексикаторі над CaCl_2 . Вихід 47 %. Розраховано для $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{N}_{10}\text{PdS}_2$, %: С, 43.13; Н, 4.18; Cl, 9.79; N, 19.35; Pd, 14.70; S, 8.86. Знайдено, %: С, 43.00; Н, 4.20; Cl, 9.77; N, 19.22; Pd, 14.47; S, 8.77.

Синтез КС **156** складу $[\text{Pd}(\text{L}^{19})\text{Cl}_2]$: Синтез КС проводили в конічній плоскодонній колбі з повітряним холодильником при постійному перемішуванні і нагріванні (78 °С) вихідних компонентів у співвідношенні $\text{M:L}=1:1$ упродовж 25 хв. До гарячого розчину PdCl_2 (0.097 г в 0.3 мл 6 н. HCl та 25 мл диметилкетону) додавали повільно по краплям гарячий розчин ліганду H_2L^{19} (0.136 г в 25 мл диметилкетону) Розчин набув рубіново-червоного забарвлення. Після закінчення реакції розчин залишили в темному місці для кристалізації. Через добу почав виділятися осад червоно-бурого

кольору, який відфільтровували, промивали етанолом, діетиловим етером і сушили в ексикаторі над CaCl_2 . Вихід 49 %. Комплекс перекристалізували з ацетонітрилу, після чого отримали монокристали, придатні для рентгеноструктурного аналізу. Розраховано для $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{N}_5\text{PdS}$, %: C, 34.80; H, 2.92; Cl, 15.80; N, 15.61; Pd, 23.72; S, 7.15. Знайдено, %: C, 34.72; H, 2.95; Cl, 15.74; N, 15.44; Pd, 23.47; S, 6.95.

Синтез КС **157** складу $[\text{Rh}(\text{HL}^{19})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$: Синтез КС проводили в конічній плоскодонній колбі з повітряним холодильником при постійному перемішуванні і нагріванні (78 °C) вихідних компонентів у співвідношенні $\text{M:L}=1:2$ упродовж 30 хв. Розчин ліганду H_2L^{19} (0.273 г в 25 мл етанолу) додавали до розчину $\text{RhCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.143 г в 25 мл етанолу) при повільному прикапуванні впродовж 5 хв, після чого спостерігалось помутніння розчину. Через 15 хв перемішування компонентів почав виділятися осад коричневого кольору. На наступну добу осад відфільтровували, промивали етанолом, діетиловим етером і сушили в ексикаторі над CaCl_2 . Вихід 69 %. Розраховано для $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{ClN}_{10}\text{O}_2\text{RhS}_2$, %: C, 43.43; H, 4.49; Cl, 4.93; N, 19.48; Rh, 14.31; S, 8.92. Знайдено, %: C, 43.38; H, 4.42; Cl, 4.67; N, 19.46; Rh, 14.38; S, 8.82.

Синтез КС **158** складу $[\text{Ru}(\text{HL}^{19})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$: проводили із $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ у співвідношенні $\text{M:L}=1:2$ аналогічно попередньому КС 183. Вихід 73%. Розраховано для $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{ClN}_{10}\text{O}_2\text{RuS}_2$, %: C, 43.54; H, 4.50; Cl, 4.94; N, 19.53; Ru, 14.09; S, 8.94. Знайдено, %: C, 43.34; H, 4.43; Cl, 5.08; N, 19.33; Ru, 13.89; S, 8.88.

2.11 Методики синтезу комплексів Pd(II) на основі 2-(5,6-диметил-4-оксо-3,4-дигідротієно[2,3-*d*]піримідин-2-іл)-*N*-фенілгідразинкарботіоаміду (H_2L^{20}) [409]

Синтез ліганду H_2L^{20} проводили згідно методики [450]. Вихід 90 %. Розраховано для $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{OS}_2$, %: C, 52.15; H, 4.38; N, 20.27; S, 18.56. Знайдено, %: C 52.33; H 4.42; N 20.23; S 18.44.

Синтез КС **159** складу $[\text{Pd}(\text{HL}^{20})\text{PPh}_3\text{Cl}] \cdot n\text{DMFA}$, $n=1,2$ та КС **160** складу $[\text{Pd}_2(\text{L}^{20})_2(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{SPPH}_3 \cdot 3\text{DMFA}$: До розчину $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (65.5 мг в 15 мл хлороформу, $2.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) додавали повільно протягом 5 хв розчин ліганду H_2L^{20} (86.7 мг в 10 мл диметилформаміду, $2.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) при постійному перемішуванні. Утворений розчин рубінового кольору кип'ятили зі зворотним холодильником впродовж 60 хв., після чого залишали для кристалізації в темному місці. Через 5 діб утворювались голчасті світло-рожеві кристали $[\text{Pd}(\text{HL}^{20})\text{PPh}_3\text{Cl}] \cdot 2\text{DMFA}$, які через наступні 3 доби перетворюються в світло-рубінові кристали більш стабільної модифікації сполуки $[\text{Pd}(\text{HL}^{20})\text{PPh}_3\text{Cl}] \cdot \text{DMFA}$. Кристали відфільтровували, промивали етанолом, висушували на повітрі. Вихід 0.172 г (83%). Розраховано для $\text{C}_{36}\text{H}_{41}\text{PdS}_2\text{ClN}_6\text{O}_2\text{P}$, %: С, 52.30; Н, 5.00; S, 7.76; N, 10.17; Cl, 4.29. Знайдено, %: С, 52.01; Н, 4.98; S, N, 9.96; 7.92; Cl, 4.15.

При подальшому упарюванні фільтрату утворюється невелика кількість кристалів комплексу **160** складу $[\text{Pd}_2(\text{L}^{20})_2(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{SPPH}_3 \cdot 3\text{DMFA}$ темно-червоного кольору, які складають ~ 5 % від маси комплексу **159**.

2.12 Методики синтезу комплексів Rh(III), Pd(II) та Pt(II) на основі 2-(2-гідроксибензоїл)-N-метилгідразинкарботіоаміду (H_3L^{21}) [397]

Синтез ліганду H_3L^{21} проводили згідно методики [397]. Вихід 81 %, $T_{\text{топл.}}$ 214–215 °С. Розраховано для $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$, %: С 47.99; Н 4.90; N 18.66; S 14.22. Знайдено, %: С 47.89; Н 4.75; N 18.93; S 13.97.

Синтез КС **161** складу $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{L}^{21})_2]\text{Cl}$: Наважку $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.143 г, 0.5 ммоль) розчиняли в 25 мл етанолу, підкисленого 0.2 мл 4н HCl , при температурі 35-40°С. До отриманого розчину при перемішуванні протягом 3 хв додавали розчин H_3L^{21} (0.225 г, 1 ммоль) в 10 мл етанолу. Реакційну суміш кип'ятили зі зворотним холодильником протягом 30 хв, після чого утворений коричневий осад відфільтровували, промивали етанолом, діетиловим етером і сушили в ексікаторі над CaCl_2 . Вихід 0.158 г (54 %), $T_{\text{розкл.}} \geq 270^\circ\text{C}$. Розраховано для $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{ClN}_6\text{O}_4\text{RhS}_2$, %: С 36.84; Н 3.43; N

14.32; S 10.93; Cl 6.04; Rh 17.53. Знайдено, %: C 36.59; H 3.55; N 13.99; S 11.08; Cl 5.93; Rh 17.23.

Синтез КС **162** складу $[\text{Rh}(\text{KL}')_3]$: В 25 мл етанолу при температурі 35-40 °С розчиняли $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.143 г, 0.5 ммоль). До отриманого розчину при перемішуванні протягом 3 хв додавали розчин H_3L^{21} (0.225 г, 1 ммоль) в 30 мл 0.1 н етанольного розчину KOH . Реакційну суміш кип'ятили зі зворотним холодильником протягом 60 хв, після чого утворений світло-коричневий осад відфільтровували, промивали етанолом, діетиловим етеом та сушили в ексикаторі над CaCl_2 . Вихід 0.192 г (46 %), $T_{\text{розкл.}} \geq 235^\circ\text{C}$. Розраховано для $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{N}_9\text{K}_3\text{O}_3\text{RhS}_3$, %: C 38.79; H 2.53; N 15.08; S 11.51; Rh 12.31. Знайдено, %: C 39.02; H 2.65; N 14.92; S 11.67; Rh 12.67.

Синтез КС **163** складу $[\text{Pd}(\text{HL}^{21})(\text{H}_3\text{L}^{21})]$: В суміш 25 мл етанолу та 0.2 мл 4 н. HCl при температурі 35-40°C розчиняли PdCl_2 (0.097 г, 0.55 ммоль). До отриманого розчину при перемішуванні протягом 3 хв додавали розчин H_3L^{21} (0.248 г, 1.1 ммоль) в 10 мл етанолу. Реакційну суміш кип'ятили зі зворотним холодильником протягом 15 хв. Виділений аморфний осад тілесного кольору відфільтровували, промивали етанолом, діетиловим етером та сушили в ексикаторі над CaCl_2 . Вихід 0.235 г (77 %), $T_{\text{розкл.}} \geq 255^\circ\text{C}$. Розраховано для $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_4\text{PdS}_2$, %: N 15.14; S 11.55; Pd 19.18. Знайдено, %: N 15.45; S 11.32; Pd 18.87.

Синтез КС **164** складу $[\text{Pt}(\text{HL}^{21})(\text{H}_3\text{L}^{21})]$: проводили при взаємодії $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ (0.083 г, 0.2 ммоль) з H_3L^{21} (0.095 г, 0.42 ммоль) аналогічно КС 189. Світло-зелений аморфний осад відфільтровували, промивали етанолом, діетиловим етером та сушили в ексикаторі над CaCl_2 . Вихід 0.080 г (62%), $T_{\text{розкл.}} \geq 265^\circ\text{C}$. Розраховано для $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_4\text{PtS}_2$, %: N 13.06; S 9.95; Pt 30.31. Знайдено, %: N 12.76; S 10.21; Pt 29.89.

Синтез КС **165** складу $[\text{Pd}(\text{HL}^{21})\text{PPh}_3]$: До розчину $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (0.044 г, 0.062 ммоль) в 20 мл хлороформу обережно додавали розчин H_3L^{21} (0.022 г, 0.098 ммоль) в 20 мл етанолу так, щоб уникнути змішування хлороформної та етанольної фаз. В закритому, захищеному від світла посуді суміш

витримували протягом трьох тижнів. Продукт реакції виділився у вигляді жовтих пластинчатих монокристалів. Вихід 0.025 г (67%), $T_{\text{розкл.}} \geq 301^{\circ}\text{C}$. Розраховано для $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{O}_2\text{PPdS}$, %: N 7.09; S 5.41; Pd 17.97. Знайдено, %: N 6.97; S 5.28; Pd 17.78.

2.13 Методики синтезу комплексів Ni(II), Pd(II) а Zn(II) на основі 2-(2-гідроксибензиліден)-N-фенілгідразинкарботіоаміду (H_2L^{22}) [389, 394]

Синтез ліганду H_2L^{22} проводили згідно методик [389, 394]. Вихід 81 %, $T_{\text{топл.}} 186\text{--}187^{\circ}\text{C}$. Розраховано для $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$, %: C 47.99; H 4.90; N 18.66; S 14.22. Знайдено, %: C 47.89; H 4.75; N 18.93; S 13.97.

Синтез КС 166 складу $[\text{Ni}(\text{HL}^{22})(\text{H}_2\text{L}^{22})]\cdot\text{H}_2\text{O}$: 20 мл (10 ммоль/л) етанольного розчину H_2L^{22} додавали до 20 мл (5ммоль/л) водного розчину $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (без змішування). Отриману двохфазну суміш в конічній колбі поставили в темне місце на 7 діб для повільного випарювання розчинника при кімнатній температурі. Через 7 діб почали виділятися коричневі голкоподібні кристали. Вихід 53%. $T_{\text{топл.}} 207\text{--}209^{\circ}\text{C}$. Розраховано для $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{NiO}_3\text{S}_2$, %: C, 54.47; H, 4.24; N, 13.61; S, 10.39. Знайдено, %: C, 54.08; H, 3.98; N, 13.85; S, 10.28.

Синтез КС 167 складу $[\text{Pd}(\text{HL}^{22})(\text{H}_2\text{L}^{22})]\cdot\text{H}_2\text{O}$: 20 мл (10 ммоль/л) етанольного розчину H_2L^{22} додавали до 20 мл (5ммоль/л) розчину ацетилацетонату паладію(II) в ацетоні без змішування. Отриману двохфазну суміш в конічній колбі з притертою пробкою ставили в темне місце на 7 діб. Через 7 діб зняли пробку і залишили розчин для повільного випарювання при кімнатній температурі. Після трьох днів випаровування почали виділятися жовті голкоподібні кристали поліморфу 167 а та оранжеві призматичні кристали поліморфу 167 б. Вихід суміші двох поліморфів становив 68%. $T_{\text{розкл.}} \geq 235^{\circ}\text{C}$. Розраховано для $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_3\text{PdS}_2$, %: C, 50.56; H, 3.94; N, 12.64; S, 9.64. Знайдено, %: C, 50.22; H, 3.89; N, 12.55; S, 9.35.

Синтез КС 168 складу $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^{22})_2\text{Ni}(\text{HL}^{22})_2](\text{NO}_3)_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: До 0.01M етанольного розчину H_2L^{22} по краплям приливали 0.01M етанольний розчин

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при постійному перемішуванні та нагріванні на водяній бані. Отриманий прозорий розчин суміші компонентів нагрівали в круглодонній двохгорлій колбі зі зворотним холодильником протягом 75 хв. Розчин став змінювати своє забарвлення з бірюзового на болотний колір через 15 хв нагрівання. Після закінчення нагрівання розчин залишали для кристалізації в ізольованій від світла ємності. Через 5 діб стали виділятися кристали ромбічної форми. Вихід 73%. $T_{\text{розкл.}} \geq 215^\circ\text{C}$. Розраховано для $\text{C}_{58}\text{H}_{54}\text{N}_{14}\text{Ni}_2\text{O}_9\text{S}_4$, %: С, 52.11; Н, 4.07; N, 14.67; S, 9.59. Знайдено, %: С, 52.00; Н, 4.15; N, 14.33; S, 9.32.

Синтез КС **169** складу $[\text{Zn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{L}^{22})_2]$: До 0.01М етанольного розчину $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, підкисленого 3 мл льодяної оцтової кислоти, по краплям приливали 0.01М гарячий етанольний розчин H_2L^{22} . Суміш нагрівали протягом 45 хв на водяній бані з повітряним холодильником. Колір розчину реакційної суміші став змінювати забарвлення з безбарвного на світло-салатовий уже після декількох краплин реагенту. Розчин залишали для кристалізації в темному місці на 4 доби. В результаті стали виділятися голкоподібні кристали. Вихід 89%. $T_{\text{розкл.}} \geq 260^\circ\text{C}$. Розраховано для $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O}_6\text{S}_2\text{Zn}_2$, %: С 48.63; Н 3.80; N 10.64; S 8.11. Знайдено, %: С 48.73; Н 3.75; N 10.75; S 8.15.

2.14 Методики синтезу координаційних сполук Fe(III), Co(III), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Ru(III), Rh(III), Pd(II) на основі *N*-аліл-2-(2-гідроксибензиліден)гідразинкарботіоаміду (H_2L^{23}) [394, 396, 398, 405]

Синтез ліганду H_2L^{23} проводили згідно методики [396]. Вихід 79 %, $T_{\text{топл.}} 153\text{--}154^\circ\text{C}$. Розраховано для $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{SO}$, %: С, 56.17; Н, 5.53; N, 17.87; S, 13.62. Знайдено, %: С, 56.20; Н, 5.60; N, 17.81; S, 13.66.

Синтез КС **170** складу $[\text{Fe}(\text{HL}^{23})_2]\text{NO}_3$: До 15 мл етанольного розчину $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($1.25 \cdot 10^{-4}$ моль/л) повільно, при постійному перемішуванні та нагріванні (50°C) додавали 15 мл етанольного розчину ліганду H_2L^{23} ($2.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л). Утворений розчин чорного кольору залишали в темному місці для

кристалізації. Через добу почали утворюватися голкоподібні кристали чорного кольору, які відфільтровували, промивали етанолом, діетиловим етером. Вихід 69%. $T_{\text{розкл.}} \geq 230^{\circ}\text{C}$. Розраховано для $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{FeS}_2\text{N}_7\text{O}_5$: С, 45.06; Н, 4.12; N, 16.72; S, 10.94. Знайдено: С, 44.98; Н, 4.22; N, 16.77; S, 10.90 %.

Синтез КС 171 складу $[\text{Co}(\text{HL}^{23})_2]\text{Cl}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: До 15 мл гарячого етанольного розчину $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($1.25\cdot 10^{-4}$ моль/л), підкисленого 4 мл 2М HCl , додавали 15 мл гарячого етанольного розчину ліганду H_2L^{23} ($2.5\cdot 10^{-4}$ моль/л) при постійному перемішуванні та нагріванні (50°C) впродовж 120 хв. Утворений розчин коричневого кольору залишали для повільного випарювання розчинника в розігрітій шафі. Після охолодження до кімнатної температури через 7 діб почали утворюватись голкоподібні кристали темно-коричневого кольору, які відфільтровували, промивали етанолом, діетиловим етером. Вихід 67%. $T_{\text{розкл.}} \geq 250^{\circ}\text{C}$. Розраховано для $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{CoS}_2\text{ClN}_6\text{O}_3$, %: С, 47.33; Н, 4.96; N, 13.80; S, 10.53; Cl, 5.82. Знайдено, %: С, 47.13; Н, 5.00; N, 13.90; S, 10.31; Cl, 6.1.

Синтез КС 172 складу $[\text{Ni}(\text{HL}^{23})(\text{H}_2\text{L}^{23})]\text{NO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$: До 20 мл етанольного розчину $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($1.25\cdot 10^{-4}$ моль/л) повільно, при перемішуванні, додавали 20 мл етанольного розчину ліганду H_2L^{23} ($2.5\cdot 10^{-4}$ моль/л). Отриману суміш світло-зеленого кольору залишали в темному місці для кристалізації. Через 3 доби утворювались голкоподібні кристали світло-зеленого кольору, які далі відфільтровували, промивали етанолом, діетиловим етером. Вихід 73%. $T_{\text{розкл.}} \geq 243^{\circ}\text{C}$. Розраховано для $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{NiS}_2\text{N}_7\text{O}_6$, %: С, 43.44; Н, 4.47; N, 16.12; S, 10.54. Знайдено, %: С, 43.65; Н, 4.58; N, 16.05; S, 10.75.

Синтез КС 173 складу $[\text{Ni}(\text{L}^{23})\text{Py}]$: До 15 мл гарячого етанольного розчину $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($2.5\cdot 10^{-4}$ моль/л) додавали 0.5 мл піридину та 15 мл етанольного розчину ліганду H_2L^{23} ($2.5\cdot 10^{-4}$ моль/л) при постійному перемішуванні. Отриманий розчин помаранчевого кольору випарювали до зменшення загального об'єму рідини до 5 мл, після чого залишали для охолодження до кімнатної температури. Далі додавали 20 мл CHCl_3 та 20 мл

води. Проводили екстракцію впродовж 5 хв, після чого комплекс переходив в шар хлороформу помаранчевого забарвлення, який відділяли від водної фази та промивали трьома порціями води по 30 мл. Для висушування отриманого розчину, до нього додавали 2 г безводного сульфату натрію, після чого залишали в темному місці для кристалізації. Через 3 доби утворилися голкоподібні кристали червоного кольору. Вихід 98%. $T_{\text{розкл.}} \geq 200^{\circ}\text{C}$. Розраховано для $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{NiSN}_4\text{O}$: С, 51.79; Н, 4.35; N, 15.10; S, 8.64. Знайдено: С, 51.65; Н, 4.37; N, 15.00; S, 8.48 %.

Синтез КС 174 складу $[\text{Cu}(\text{HL}^{23})\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$: До 15 мл етанольного розчину $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($2.5\cdot 10^{-4}$ моль/л) при постійному перемішуванні додавали 15 мл етанольного розчину ліганду H_2L^{23} ($2.5\cdot 10^{-4}$ моль/л). Отриманий розчин залишали в темному місці на 3 доби для кристалізації. Утворені кристали призмo-подібної форми червоно-коричневого кольору відфільтровували, промивали етанолом, діетиловим етером. $T_{\text{розкл.}} \geq 165^{\circ}\text{C}$. Вихід 73%. Розраховано для $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{CuSClN}_3\text{O}_2$, %: С, 37.61; Н, 4.02; Cl, 10.09; N, 11.96; S, 9.13. Знайдено, %: С, 37.68; Н, 4.12; Cl, 10.11; N, 12.00; S, 9.19.

Синтез КС 175 складу $[\text{CuL}^{23}(\text{H}_2\text{L}^{23})]\cdot\text{H}_2\text{O}$: До 20 мл ($5\cdot 10^{-3}$ М) водного розчину $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ додавали 20 мл (10^{-2} М) етанольного розчину ліганду H_2L^{23} при постійному перемішуванні. Суміш нагрівали в конусній колбі протягом 2 год., після чого залишали для кристалізації в темному місці. Через 3 доби почали виділятися голкоподібні фіолетові кристали. Вихід 71%. Розраховано для $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{CuO}_3\text{S}_2$, %: С, 48.03; Н, 4.76; N, 15.28; S, 11.66. Знайдено, %: С, 48.00; Н, 4.80; N, 15.22; S, 11.48.

Синтез КС 176 складу $[\text{Cu}_3(\text{HL}^{23})_3\text{Triaz}]\text{SO}_4$: До 20 мл ($5\cdot 10^{-3}$ М) водного розчину $\text{CuSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ додавали 20 мл (10^{-2} М) етанольного розчину ліганду H_2L^{23} при постійному перемішуванні та нагріванні. Розчин залишали для кристалізації в темному місці. Через 7 діб виділявся аморфний осад, який відфільтровували, а фільтрат ставили в темне місце для кристалізації. Через 20 діб почали виділятися чорні призматичні кристали. Вихід 20%.

Синтез КС **177** складу $[\text{Zn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{HL}^{23})_2]$: проводили при співвідношенні $\text{M:L}=1:1$ аналогічно КС **169**. Вихід 95%. $T_{\text{розкл.}} \geq 265^\circ\text{C}$. Розраховано для $\text{C}_{52}\text{H}_{62}\text{N}_{12}\text{O}_{13}\text{S}_4\text{Zn}_4$, %: С, 42.94; Н, 4.27; N, 11.56; S, 8.81. Знайдено, %: С, 42.92; Н, 4.29; N, 11.75; S, 8.88.

Синтез КС **178** складу $[\text{Zn}_2(\text{HL}^{23})_2]$: проводили при взаємодії $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ з H_2L^{23} у співвідношенні $\text{M:L}=1:2$ аналогічно КС **169**. Вихід 73%. $T_{\text{розкл.}} \geq 260^\circ\text{C}$. Розраховано для $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_2\text{S}_2\text{Zn}$, %: С, 49.44; Н, 4.49; N, 15.73; S, 11.99. Знайдено, %: С, 49.48; Н, 4.52; N, 15.68; S, 12.02.

Синтез КС **179** складу $[\text{Ru}(\text{HL}^{23})_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: проводили при взаємодії $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ з H_2L^{23} у співвідношенні $\text{M:L}=1:2$ аналогічно КС **46-49**. Вихід 89%. Розраховано для $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{ClN}_6\text{O}_4\text{RuS}_2$, %: С, 41.21; Н, 4.40; Cl, 5.53; N, 13.11; Ru, 15.76; S, 10.00. Знайдено, %: С, 41.18; Н, 4.48; Cl, 5.35; N, 13.00; Ru, 15.35; S, 9.95.

Синтез КС **180** складу $[\text{Rh}(\text{HL}^{23})_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: проводили при взаємодії $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ з H_2L^{23} у співвідношенні $\text{M:L}=1:2$ аналогічно КС **46-49**. Вихід 93%. Розраховано для $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{ClN}_6\text{O}_4\text{RhS}_2$, %: С, 41.10; Н, 4.39; Cl, 5.51; N, 13.07; Rh, 16.00; S, 9.97. Знайдено, %: С, 41.05; Н, 4.42; Cl, 5.41; N, 13.00; Rh, 15.89; S, 9.88.

Синтез КС **181** складу $[\text{Ru}(\text{L}^{23})_2]$: проводили при взаємодії $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ з H_2L^{23} у співвідношенні $\text{M:L}=1:2$ аналогічно КС **89-97**. Вихід 90%. Розраховано для $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{KN}_6\text{O}_2\text{RuS}_2$, %: С, 43.55; Н, 3.65; N, 13.85; Ru, 16.66; S, 10.57. Знайдено, %: С, 43.45; Н, 3.75; N, 13.77; Ru, 16.50; S, 10.37.

Синтез КС **182** складу $[\text{Rh}(\text{L}^{23})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$: проводили при взаємодії $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ з H_2L^{23} у співвідношенні $\text{M:L}=1:2$ аналогічно КС **89-97**. Вихід 88%. Розраховано для $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{KN}_6\text{O}_3\text{RhS}_2$, %: С, 42.17; Н, 3.86; N, 13.41; Rh, 16.42; S, 10.23. Знайдено, %: С, 42.05; Н, 3.90; N, 13.33; Rh, 16.22; S, 10.15.

Синтез КС **183** складу $[\text{Pd}(\text{HL}^{23})\text{Cl}]$: До 10 мл гарячого етанольного розчину PdCl_2 ($2.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л), підкисленого 0.5 мл 2н HCl , по краплях додавали 10 мл гарячого етанольного розчину ліганду H_2L^{23} ($2.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л). Отриману суміш перемішували впродовж 10 хв при постійному нагріванні

(50°C), після чого залишили в темному місці для кристалізації. Через 4 доби почали виділятися голкоподібні кристали світло-коричневого кольору. Вихід 77%. $T_{\text{розкл.}}$ 248°C. Розраховано для $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{PdSClN}_3\text{O}$: C, 35.12; H, 3.22; N, 11.17; S, 8.52; Cl, 9.42. Знайдено, %: C, 35.22; H, 3.60; N, 11.22; S, 8.62; Cl, 9.32.

Синтез КС **184** складу $[\text{PdL}^{23}(\text{H}_2\text{L}^{23})]$: проводили при взаємодії PdCl_2 з H_2L^{23} аналогічно КС 183. Кристали темно-коричневого кольору утворилися через 2 доби. Вихід 55%. $T_{\text{розкл.}}$ 232°C. Розраховано для $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{PdS}_2\text{N}_6\text{O}_2$, %: C, 45.95; H, 4.21; N, 14.62; S, 11.15. Знайдено, %: C, 46.01; H, 4.35; N, 14.52; S, 11.07 %.

Синтез КС **185** складу $[\text{Pd}(\text{THPTh})\text{Cl}]$: Наважку PdCl_2 (0.036 г, $2.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л) розчиняли в мінімальній кількості 6н HCl та доводили до об'єму 10 мл етанолом. До утвореного розчину додавали по краплям 10 мл гарячого етанольного розчину H_2L^{23} (0.047 г, $2.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л). Суміш перемішували при помірному нагріванні ($t = 55^\circ\text{C}$) протягом 35 хв і залишали в темному місці для кристалізації. Через 3 доби утворилися кристали темно-коричневого кольору. Вихід 0.073 г (88%). $T_{\text{розкл.}}$ 255°C. Розраховано для $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{PdSN}_3\text{O}_2\text{Cl}$: C, 37.16; H, 3.84; N, 10.00; S, 7.63; Cl, 8.44. Знайдено: C, 37.23; H, 3.95; N, 9.95; S, 7.58; Cl, 8.33.

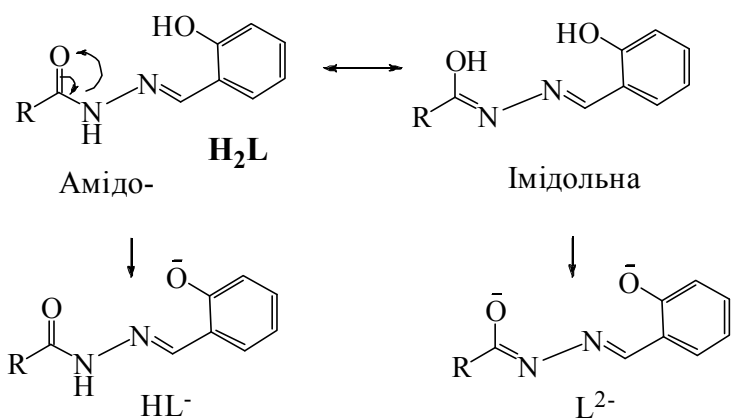
2.15 Висновки до розділу 2

Наведено методики синтезу **185** нових комплексних сполук $\text{Ru}(\text{III})$, $\text{Rh}(\text{III})$, $\text{Pd}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$ на основі функціонально заміщених гідразидів, імінів та карботіоамідів. Охарактеризовано основні методи їх дослідження: елементний аналіз, електронні спектри поглинання, ІЧ-спектроскопія, ядерний магнітний резонанс на ядрах ^1H , ^{13}C , рентгенофотоелектронна спектроскопія, MALDI-TOF мас-спектрометрія, термічний та рентгеноструктурний аналіз. Наведено розроблені екстракційно-фотометричні методики визначення, вилучення та розділення $\text{Ru}(\text{III})$, $\text{Rh}(\text{III})$, $\text{Pd}(\text{II})$ із модельних розчинів та електролітів.

РОЗДІЛ 3

КОМПЛЕКСИ Ru(III), Rh(III) ТА Cu(II) НА ОСНОВІ ФУНКЦІОНАЛЬНО ЗАМІЩЕНИХ ГІДРАЗИДІВ

Функціонально заміщені гідразиди $H_2L^1 - H_2L^{12}$ містять у складі своїх молекул O,N,O- донорні атоми функціональних груп (C=O), (C=N), (NH), (OH) геометрія розташування яких, разом з варіюванням умов синтезу, визначає можливість формування з іонами перехідних металів стійких моно-, бі- і поліядерних комплексів з різним способом координації лігандів та реалізацією п'яти- і шестичленних хелатних металоциклів. Для них характерною є амідно-імідольна таутомерна рівновага (схема 3.1), що



обумовлює їх взаємодію з металами в ролі одно-, двох та багатоосновних кислот.

Змінюючи умови синтезу комплексів, можна впливати на зміщення таутомерної рівноваги в бік домінування

Схема 3.1 – Таутомерні форми гідразидів

однієї з таутомерних форм, і,

як наслідок, цілеспрямовано керувати утворенням комплексів необхідної будови. При модифікації карбонільного або азометинового фрагментів гідразидів, а також донорних атомів функціональних груп, кількість їх ізомерних і таутомерних форм та комплексних сполук на їх основі зростає. Тому успіх цілеспрямованого синтезу залежить від умов проведення реакцій, природи металу та замісників в лігандах.

3.1 Вплив pH середовища на таутомерну рівновагу заміщених гідразидів та спосіб їх координації до іонів Ru(III) і Rh(III) в комплексах катіонного, аніонного та молекулярного типу

Змінюючи умови синтезу (pH реакційного середовища, стехіометрію та концентрацію вихідних компонентів, температуру та час нагрівання і т.д.)

одержано ряд комплексних сполук катіонного, аніонного та молекулярного типів з різним способом координації лігандів (схеми 3.2, 3.3). При синтезі комплексів в кислому середовищі гідразиди $\text{H}_2\text{L}^{1-12}$ реагують у формі одноосновної кислоти, що призводить до утворення координаційних сполук (КС) рутенію(III) та родію(III) переважно катіонного або молекулярного типу. Зміна рН середовища від сильно кислого (рН 1, 2) до слабо кислого (рН 5-6), а також співвідношення вихідних компонентів (в межах М:Л 1:1, 1:2, 1:3) обумовлюють утворення комплексів з бі- та тридентатно-хелатним способом координації лігандів.

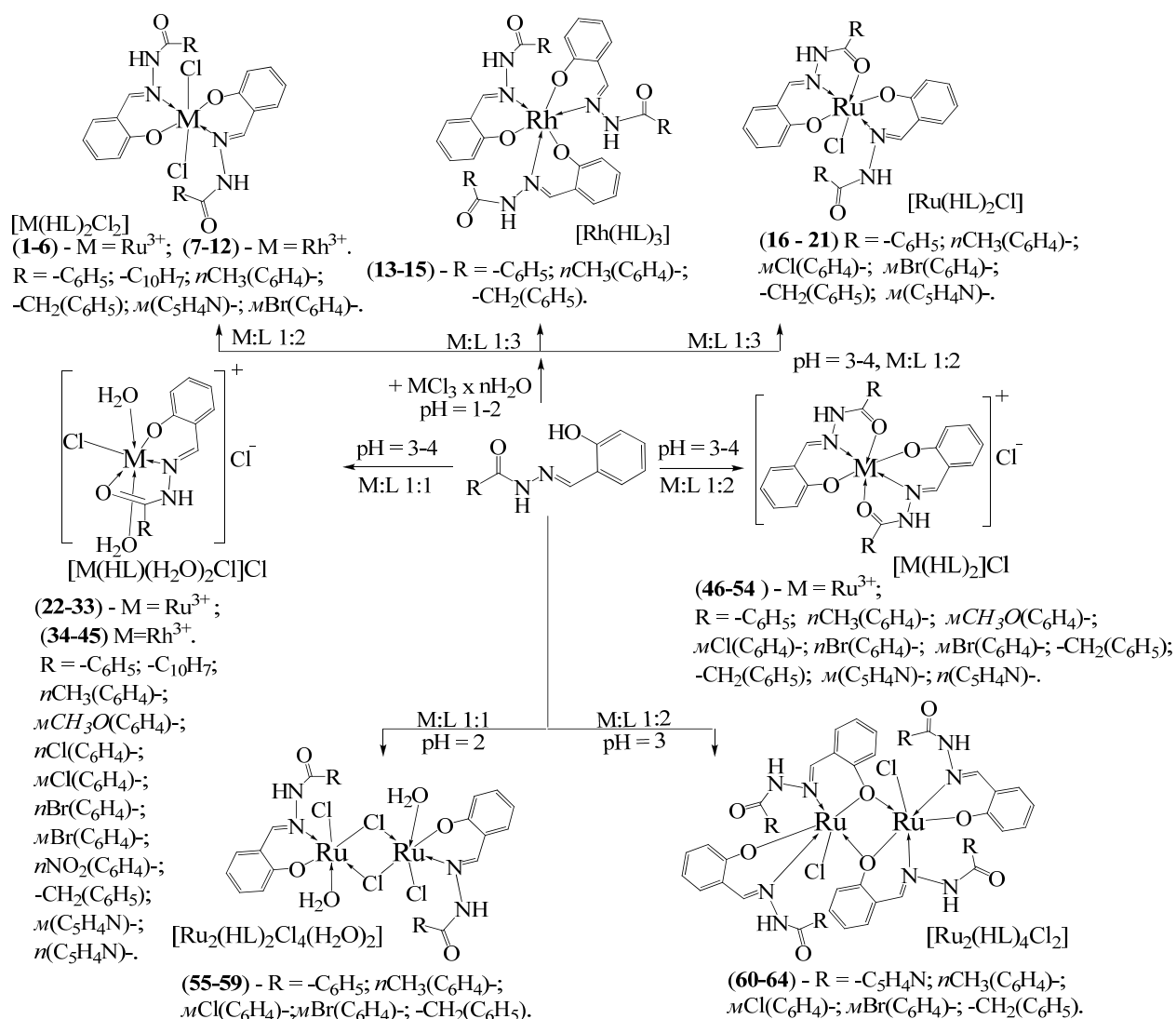


Схема 3.2 – Синтез комплексів Ru(III) і Rh(III) з заміщеними гідразидами в кислому середовищі

Так, при рН 1-2 та співвідношенні компонентів М:Л 1:2, 1:3 гідразиди координуються бідентатно з утворенням комплексів 1-12 складу $[\text{M}(\text{HL})_2\text{Cl}_2]$

та **13-15** складу $[M(HL)_3]$ (схема 3.2). В цьому ж діапазоні рН при співвідношенні M:L 1:3 комплекси Ru(III) типу **13-15** не утворюються, натомість відбувається утворення комплексів **16-21** складу $[Ru(HL)_2Cl]$ з координацією ліганду як бі-, так і тридентатно, що ймовірно, пов'язано із більшою спорідненістю рутенію до кисню. В цьому діапазоні рН при співвідношенні M:L 1:1 утворюється суміш комплексів, склад яких не ідентифіковано. Підвищення рН до 3-4 сприяє формуванню в розчині хлороаквакомплексів вихідних солей металів [24, 29], які з наведеними гідрازیдами при співвідношенні M:L 1:1 утворюють катіонні комплекси **22-45** складу $[M(HL)(H_2O)_2Cl]Cl$, а при M:L 1:2 – катіонні сполук **46-54** складу $[M(HL)_2]Cl$. При збільшенні концентрації вихідних компонентів до сантимольного їх вмісту в розчині, відбувається утворення біядерних комплексних сполук Ru(III) **55-59** складу $[Ru_2(HL)_2Cl_4(H_2O)_2]$ та **60-64** складу $[Ru_2(HL)_4Cl_2]$ з координацією ліганду бідентатноциклічно (схема 3.2), що пов'язано з більшою здатністю рутенію до полінуклеації, ніж родію. В залежності від рН та співвідношення вихідних компонентів, два атоми металу зв'язані між собою або через містковий атом кисню депротонованої фенокиської групи, або через містковий атом хлору вихідної солі металу.

На противагу кислому середовищі, слабо-лужне – сприяє переходу гідразидів з амідної в імідольну таутомерну форму (схема 3.1). В результаті відбувається депротонування двох функціональних гідроксильних груп (OH_{imidol}) та $(OH)_{Ph}$ гідразиду, внаслідок чого ліганд вступає в реакцію комплексоутворення з іонами Ru^{3+} і Rh^{3+} у формі двохосновної кислоти. Це приводить до утворення (в залежності від стехіометрії вихідних компонентів) комплексних сполук переважно аніонного (**89-97**) або молекулярного (**65-85, 101-114**) типу (схема 3.3). Слід відмітити, що важливою умовою при синтезі комплексів аніонного типу є запобігання гідролізу вихідних солей металів. Тому, перш ніж проводити реакцію, до розчину ліганду попередньо додавали 1М розчин КОН (див. Розділ 2), а вихідну сіль металу готували у присутності

4н або 6н НСІ. Гідразиди в одержаних комплексних сполуках координуються

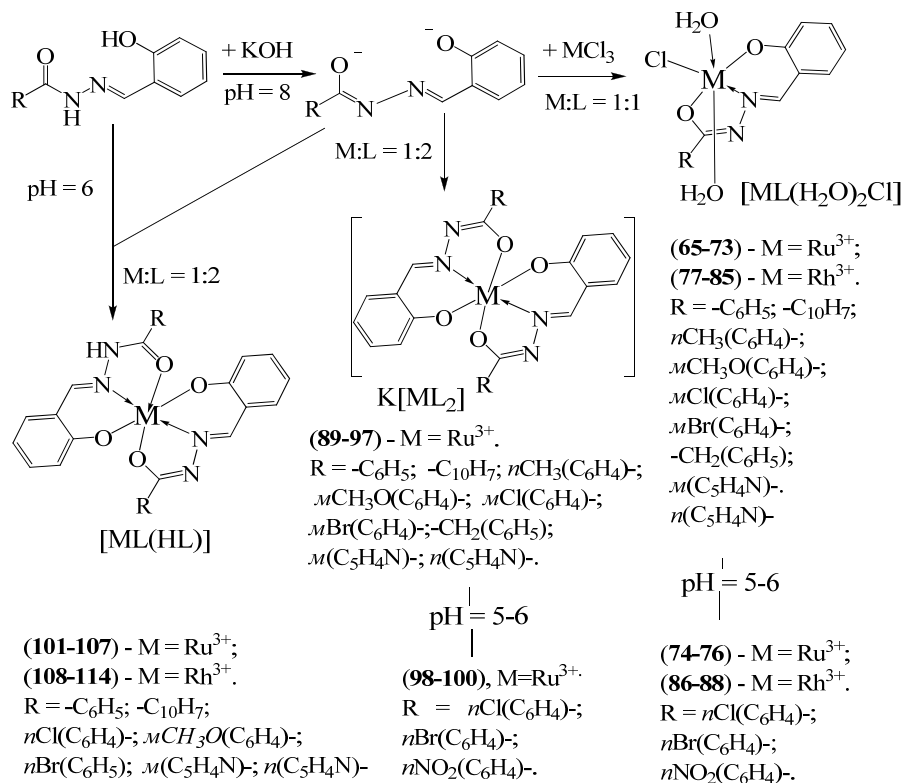


Схема 3.3 – Синтез комплексів Ru(III) і Rh(III) з гідразидами в діапазоні pH 5-8

$\text{H}_2\text{L}^{1,2,4,5,7,11,12}$ при співвідношенні M:L 1:2 утворюються комплекси молекулярного типу **101-114** з координацією двох молекул ліганду одночасно в амідній та імідольній таутомерій формах.

Отримані результати свідчать про те, що для синтезу комплексів з амідною формою гідразидів реакції слід проводити в кислому середовищі, в той час як з імідольною – в слабо лужному або нейтральному.

В кислому та нейтральному середовищах гідразони з донорними замісниками (*n*-CH₃, *m*-Cl/Br) в ароматичному ядрі вступають в реакцію комплексоутворення в амідній таутомерній формі. Очевидно, це пов'язано з тим, що донорні (наприклад, алкільні) радикали проявляють позитивний індукційний ефект, внаслідок чого в молекулі проходить перерозподіл електронної густини за схемою 3.4 а. При проходженні реакції комплексоутворення в сильно кислому середовищі відбувається протонування карбонільної групи, що призводить до зниження нуклеофільності атому оксигену та перешкоджає участі групи C=O в

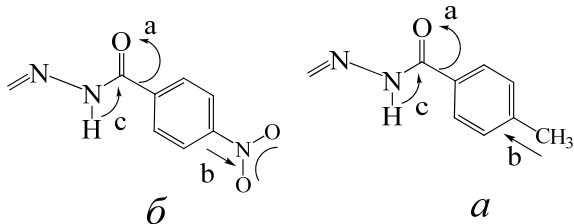


Схема 3.4 – Перерозподіл електронної густини в гідрозидних з дононим та акцепторним замісником в ароматичному кільці

досліджуваних гідрозидів без участі карбонільної групи в формуванні координаційного зв'язку.

Гідрозиди, які містять акцепторні замісники в бензольному ядрі, координуються переважно тридентатно як в амідній, так і в імідольній формі, що викликано від'ємним індукційним ефектом (*b*) акцепторного замісника та мезомерним ефектом (*a*) і (*c*) (схема 3.4 б), що приводить до іонізації рухливого атому водню і швидкого переходу гідрозиду з амідної в імідольну таутомерну форму в слабкокислому середовищі. Тому комплекси **74-76**, **86-88**, **98-100** з імідольною формою координуваних гідрозидів утворюються при рН 6. Більшість комплексів аніонного та катіонного типу є розчинними у воді, що робить їх перспективними для медико-біологічних досліджень.

Комплекси Rh(III) з будовою, аналогічно до КС Ru(III) **76-54** та **89-97** отримані нами раніше та описані в матеріалах робіт [220-224].

3.2 Спектральні характеристики комплексів Ru(III), Rh(III) з заміщеними гідрозидами $H_2L^1-H_2L^{12}$

Спосіб координації відповідної таутомерної форми заміщених гідрозидів в комплексах досліджено спектральними методами ІЧ, ЕСП, ЯМР ^1H та РФС ($N1s$, $Cl2p$, $S2p$, $Ru3d_{5/2}$, $Rh3d_{5/2}$). Геометрію координаційного поліедру встановлено на основі аналізу електронних спектрів поглинання розчинів КС в діапазоні частот $50000-11000\text{ см}^{-1}$. Ідентифікацію переходів проведено на основі діаграм енергетичних рівнів Танабе–Сугано для іонів d^5 , та d^6 в октаедричній симетрії кристалічного поля Oh [30].

формуванні координаційного зв'язку з іоном металу, а також унеможливилює утворення ковалентного зв'язку $M-O_{(C-O)imidol}$. В результаті утворюються комплекси молекулярного типу **1-15** складу $[M(HL)_2Cl_2]$ та $[M(HL)_3]$ з бідентатною координацією

Аналіз електронних спектрів поглинання розчинів вихідної солі $\text{RuCl}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$ показав, що в діапазоні концентрацій соляної кислоти 2.0н – 6.0н співіснують комплексні форми Ru(III) та Ru(IV) , про що свідчать смуги поглинання (СП), які відповідають електронним переходам ${}^2\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$, ${}^1\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ ($24000\text{--}27500\text{ cm}^{-1}$) та ${}^3\text{T}_1 \rightarrow {}^1\text{T}_2$ (20500 cm^{-1}) (рис. 3.1 а) [20, 24, 30].

В спектрі розчинів синтезованих КС відсутня смуга поглинання, що відповідає d-d переходам електронів іону Ru(IV) , і залишається СП в діапазоні $24000\text{--}26000\text{ cm}^{-1}$, обумовлена d-d-переходами в іоні Ru^{3+} ${}^1\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$. (рис. 3.1 б), що вказує на відновлення Ru(IV) до Ru(III) в процесі синтезу. Таким чином, в комплексоутворенні приймає участь трьохвалентна форма рутенію. Цьому сприяє наявність в реакційному середовищі спирту як відновника.

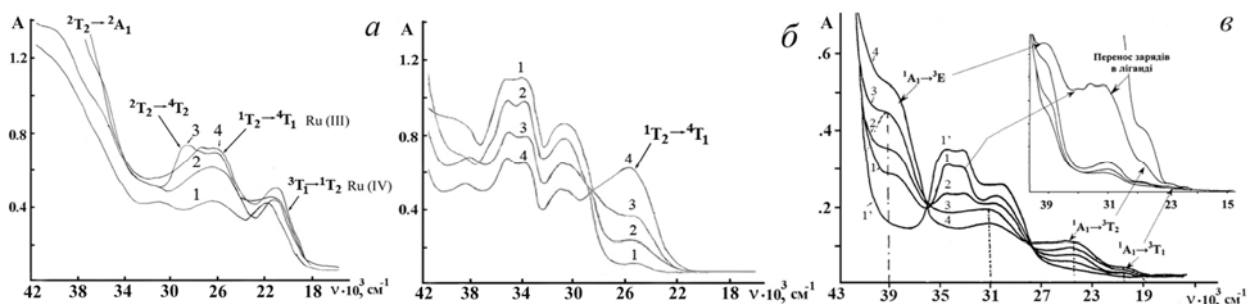


Рисунок 3.1 – Електронні спектри поглинання $\text{RuCl}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$ при різних концентраціях HCl (а): (1 – 2н, 2 – 4н, 3 – 6н, 4 – 3н) та комплексних сполук Ru(III) (б) і Rh(III) (в) із H_2L^1 при різних концентраціях металу: 1 – $\text{C}_{\text{Ru}}^{3+} = 1 \cdot 10^{-5}\text{ M}$, 2 – $\text{C}_{\text{Ru}}^{3+} = 3 \cdot 10^{-5}\text{ M}$, 3 – $\text{C}_{\text{Ru}}^{3+} = 8 \cdot 10^{-5}\text{ M}$, 4 – $\text{C}_{\text{Ru}}^{3+} = 10 \cdot 10^{-5}\text{ M}$, $l = 0.1\text{ cm}$, $\text{pH} = 4$; 1 – $\text{C}_{\text{Rh}}^{3+} = 2 \cdot 10^{-5}\text{ M}$, 2 – $\text{C}_{\text{Rh}}^{3+} = 4 \cdot 10^{-5}\text{ M}$, 3 – $\text{C}_{\text{Rh}}^{3+} = 8 \cdot 10^{-5}\text{ M}$, 4 – $\text{C}_{\text{Rh}}^{3+} = 10 \cdot 10^{-5}\text{ M}$.

На відміну від спектра ліганду (рис. 3.1 в, смуги 1'), в спектрах комплексів Rh(III) (СП 1–4) в діапазоні $19000\text{--}26000\text{ cm}^{-1}$ присутні дві широкі СП слабкої інтенсивності, зумовлені d-d переходами в іоні Rh^{3+} , які відповідають електронним переходам з основного рівня ${}^1\text{A}_1$ на збуджені енергетичні рівні ${}^3\text{T}_1$ та ${}^3\text{T}_2$ терму ${}^3\text{P}$ [20, 29, 30] (рис. 3.1 в). В більш високочастотній області спектру розчинів комплексів ($29500\text{--}35000\text{ cm}^{-1}$) присутні широкі смуги поглинання, обумовлені переносом заряду внутрілігандних $\pi \rightarrow \pi^*$ переходів ($\text{C}=\text{N}$) та ($\text{C}=\text{O}$) груп координованих

молекул гідразидів. В спектрах комплексів Ru(III) та Rh(III) в області 37500-38500 см^{-1} присутні широкі плечеподібні смуги поглинання, що характеризують дублетний електронний перехід з основного рівня $^2T_2$ на енергетичний рівень $^2A_1$ терму ^2I (комплекси Ru(III), рис. 3.1б) та триплетний електронний перехід $^1A_1 \rightarrow ^3E$ терму ^3P (комплекси Rh(III), рис. 3.1в). Зафіксовані смуги властиві для комплексів Ru(III) та Rh(III) з квазіоктаедричною будовою координаційного вузла та координацією лігандів до іона металу атомами кисню та нітрогену.

Експериментально встановлено, що смуги поглинання, обумовлені переносом заряду внутрішньолігандних $\pi \rightarrow \pi^*$ переходів (C=N) груп в ЕСП комплексів **65-85** молекулярного типу з координацією лігандів в імідольній формі, порівняно з СП комплексів катіонного типу **22-45** з координацією лігандів в амідно-формі, зміщені на 100-300 см^{-1} в більш високочастотну область (табл. 3.1), що зумовлено видовженням спряженої системи зв'язків ($-\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}-$), характерної для імідольної форми ліганду.

Таблиця 3.1 - Електронні спектри поглинання КС Ru(III) та Rh(III) з заміщеними гідразидів

Сполуки	Електронні переходи			
	$^1T_2 \rightarrow ^4T_1$	$\pi \rightarrow \pi^*_{\text{C}=\text{N}}$	$^2T_2 \rightarrow ^2A_1$	
[RuL ¹ (H ₂ O) ₂ Cl]	25900	35500	38500	
[Ru(HL ¹)(H ₂ O) ₂ Cl]Cl	25800	35200	38400	
[RuL ³ (H ₂ O) ₂ Cl]	25700	36350	38200	
[Ru(HL ³)(H ₂ O) ₂ Cl]Cl	25620	36150	38100	
[RuL ⁹ (H ₂ O) ₂ Cl]	26000	35700	38700	
[Ru(HL ⁹)(H ₂ O) ₂ Cl]Cl	25950	35500	38600	
[RuL ¹⁰ (H ₂ O) ₂ Cl]	25700	36000	38300	
[Ru(HL ¹⁰)(H ₂ O) ₂ Cl]Cl	25500	35800	38250	
[RuL ¹¹ (H ₂ O) ₂ Cl]	25950	34800	38150	
[Ru(HL ¹¹)(H ₂ O) ₂ Cl]Cl	25900	34700	38100	
	$^1A_1 \rightarrow ^3T_1$	$^1A_1 \rightarrow ^3T_2$	$\pi \rightarrow \pi^*_{\text{C}=\text{N}}$	$^1A_1 \rightarrow ^3E$
[RhL ¹ (H ₂ O) ₂ Cl]	21300	25500	35500	39000
[Rh(HL ¹)(H ₂ O) ₂ Cl]Cl	22150	25450	353000	38700
[RhL ³ (H ₂ O) ₂ Cl]	22000	22600	36300	39300
[Rh(HL ³)(H ₂ O) ₂ Cl]Cl	21800	22500	36200	39000

Продовження таблиці 3.1

$[\text{RhL}^9(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]$	21100	26300	35400	39500
$[\text{Rh}(\text{HL}^9)(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]\text{Cl}$	20700	26000	35120	39400
$[\text{RhL}^{10}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]$	22000	22550	36150	39300
$[\text{Rh}(\text{HL}^{10})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]\text{Cl}$	22000	22500	36020	39300
$[\text{RhL}^{11}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]$	22000	26100	34650	38180
$[\text{Rh}(\text{HL}^{11})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]\text{Cl}$	22000	26000	34500	38080

В ЕСП розчинів біядерних комплексів $[\text{Ru}_2(\text{HL})_4\text{Cl}_2]$ (**60–64**) (схема 3.2) молекулярного типу зафіксовано смугу поглинання в діапазоні 17800-18100

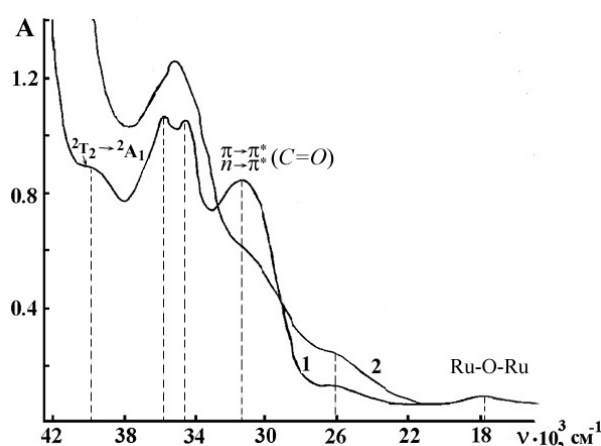


Рисунок 3.2 – Електронні спектри поглинання комплексу $[\text{Ru}_2(\text{HL}^{10})_4\text{Cl}_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$: 1 – в розчині синтезу, $C_{\text{Ru}^{3+}} = 0.8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $l = 0.1 \text{ cm}$; 2 – після розчинення в етанолі, $C_{\text{Ru}^{3+}} = 1.2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $l = 0.1 \text{ cm}$

cm^{-1} (рис. 3.2), яка обумовлена наявністю місткового зв'язку ($\text{Ru}-\text{O} \rightarrow \text{Ru}$), утвореного $d\pi$ -орбіталями $\text{Ru}(\text{III})$ і $p\pi$ -орбіталями місткового атома оксигену ліганду і віднесена до переходу ($\text{M}-\text{O}_L$) [30, 130, 131, 451].

Аналіз **ІЧ спектрів** заміщених гідразидів H_2L^1 - H_2L^{12} показав наявність в них смуг поглинання карбонільної групи $\nu(\text{C}=\text{O})$ при 1640–1685 cm^{-1} (“амід І”) та “амід ІІ” при 1540–1555 cm^{-1} (головним чином

деформаційні коливання $\delta(\text{NH})$), а також дублетної СП з максимумами при 1604–1630 cm^{-1} , яка зумовлена валентними коливаннями азометинової групи $\nu(\text{C}=\text{N})$ (рис. 3.3, 3.4). Зазвичай, «нормальна» частота поглинання $\nu(\text{C}=\text{O})$ складає 1720-1700 cm^{-1} [414, 415]. Однак, в комплексах $\nu(\text{C}=\text{O})$ значно понижена, що зумовлено рядом таких факторів:

- 1- в КС ($\text{C}=\text{O}$) зв'язана з NH не тільки безпосередньо, але і водневими зв'язками інших молекул лігандів, що викликає резонансний ефект всередині молекули КС та призводить до батохромного зміщення СП $\nu(\text{C}=\text{O})$;
- 2- до батохромного зміщення СП $\nu(\text{C}=\text{O})$ на 20-30 cm^{-1} призводить також фактор спряження карбонільної групи з ароматичним фрагментом гідразиду;

3- гідразиди можуть представляти собою суміш таутомерних та ізомерних форм, внаслідок чого всередині молекули виникає сильний внутрішньомолекулярний водневий зв'язок, що також викликає батохромне зміщення СП $\nu(\text{C}=\text{O})$ [452, 453].

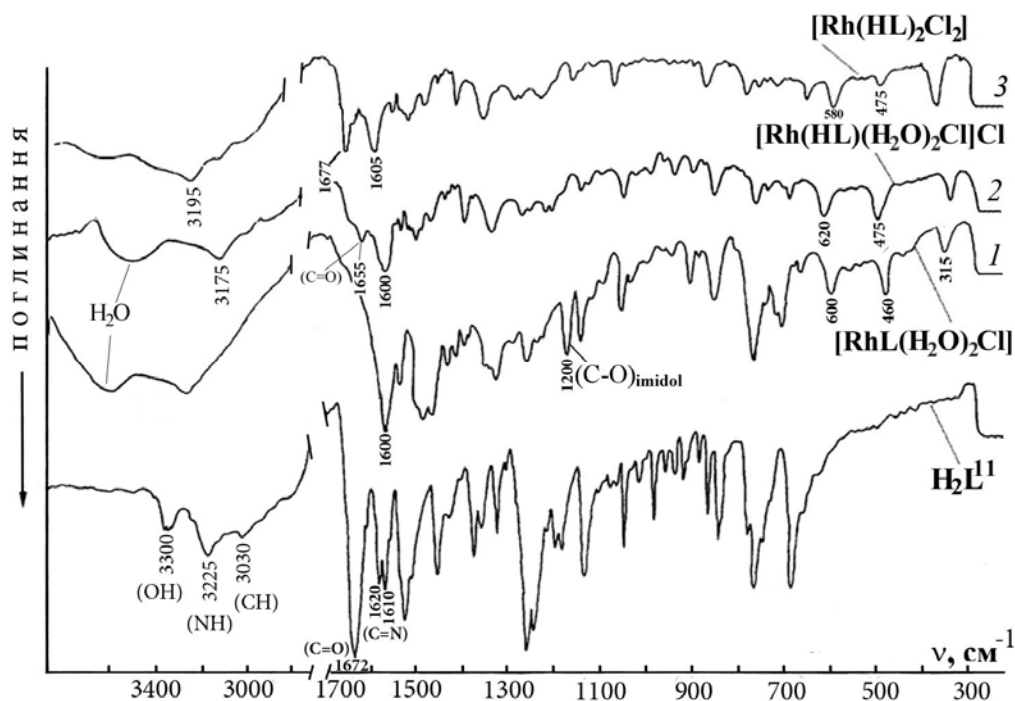


Рисунок 3.3 – ІЧ-спектри комплексів Rh(III) з H_2L^{11}

В області $3390\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ та $3230\text{--}3060\text{ см}^{-1}$ присутні смуги поглинання $\nu(\text{OH})$ та $\nu(\text{NH})$ груп (рис. 3.3, 3.4). Розташування характеристичних СП деформаційних $\delta(\text{NH})$ та валентних $\nu(\text{C}=\text{O})$ коливань в діапазоні $1590\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ іноді призводить до їх перекривання та утворення однієї інтенсивної смуги поглинання при $1620\text{--}1610\text{ см}^{-1}$ [372, 373, 375, 388, 454–457,].

В ІЧ-спектрах комплексів **1–15** з бідентатною координацією гідразидів (схема 3.1, рис. 3.3 (3), рис. 3.4, крива (2)) відсутня СП $\nu(\text{OH})$ фенокиської групи, що зумовлено її депротонуванням і утворенням ковалентного зв'язку $\text{M}-\text{O}_{(\text{PhO})}$, а положення СП $\nu(\text{C}=\text{N})$ зазнає низькочастотного зсуву на $\Delta\nu = 18\text{--}25\text{ см}^{-1}$, що вказує на участь азометинової групи в координації до центрального іона металу. У низькочастотній області спектрів комплексів присутні СП валентних коливань зв'язків $\text{M}-\text{O}$ ($575\text{--}595$), $\text{M}\leftarrow\text{N}$ ($475\text{--}480$) та/або $\text{M}-\text{Cl}$ при $320\text{--}330\text{ см}^{-1}$ [372, 373, 375, 388].

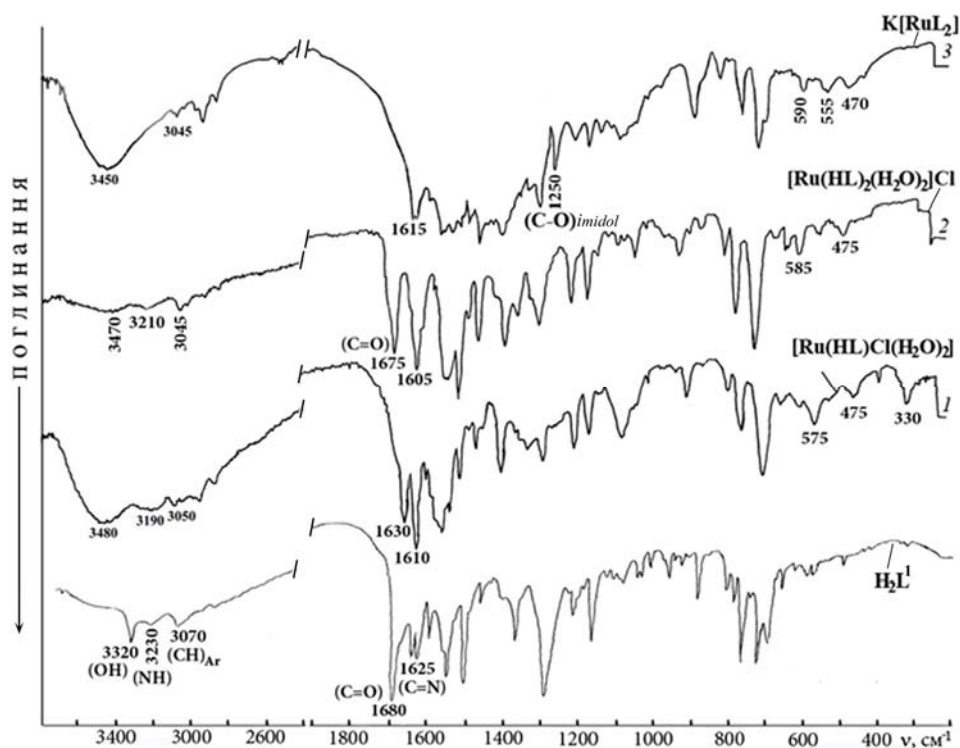


Рисунок 3.4 – ІЧ спектри комплексів Ru(III) з H_2L^1

Слід відмітити, що СП $\nu(\text{M}-\text{O})$ часто не ідентифікуються внаслідок перекривання їх з деформаційними коливаннями CH , $\text{C}-\text{Cl}(\text{Br})$ або $\text{C}-\text{NO}_2$ в заміщених ароматичних ядрах. Частота СП $\nu(\text{C}=\text{O})$ не зазнає змін, або незначно підвищується (рис. 3.3 (3)), що вказує на відсутність її участі в координації до центрального іона металу.

Положення характеристичних СП зазначених функціональних груп гідразидів в біядерних комплексах Ru(III) **55-64** (схема 3.2) схоже з попередніми спектрами. Відмінністю між ними є присутність в низькочастотній області ІЧ-спектрів СП валентних коливань місткових зв'язків $\text{Ru}-\text{O} \rightarrow \text{Ru}$ при $750-770 \text{ cm}^{-1}$ або $\text{Ru}-\text{Cl} \rightarrow \text{Ru}$ при $255-280 \text{ cm}^{-1}$.

В ІЧ-спектрах КС **22-54** з тридентатною координацією амідної таутомерної форми гідразидів (рис. 3.3, 3.4 (1)) СП $\nu(\text{C}=\text{O})$ зазнає суттєвого низькочастотного зсуву на $\Delta\nu=45-50 \text{ cm}^{-1}$, що вказує на участь карбонільної групи у формуванні донорно- акцепторного зв'язку $\text{M} \leftarrow \text{O}=\text{C}$.

В спектрах КС **65-114** з імідольною формою координуваних гідразидів (рис. 3.3 (2), рис. 3.4 (3)) відсутні смуги поглинання, які відповідають

$\nu(\text{OH})_{\text{Ph}}$, $\nu(\text{NH})$ та $\nu(\text{C}=\text{O})$ груп, а СП $\nu(\text{C}=\text{N})$ зазнає низькочастотного зсуву аналогічно спектрам попередніх комплексів та збільшує свою інтенсивність, що зумовлено утворенням спряженої системи зв'язків $-\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}-$. Крім того, в спектрах даних комплексів присутня чітко виражена нова СП при $1190-1280 \text{ cm}^{-1}$, зумовлена валентними коливаннями одинарного зв'язку $(\text{C}-\text{O})_{\text{imidol}}$, що свідчить про наявність в комплексі імідольної форми гідразидів.

Таким чином, метод ІЧ-спектроскопії є досить інформативним в дослідженні комплексів Ru(III) і Rh(III) з заміщеними бензогідрازیдами. Однак, на основі даного методу неможливо визначити ступінь окиснення металу, що є актуальним при дослідженні комплексів рутенію, для якого характерні акватовані та гідролізовані полімерні сполуки, схильні до окисно-відновних перетворень [24, 29, 31]. Тому для цієї мети застосовано метод рентгенофотоелектронної спектроскопії (РФС).

РФС є одним із основних методів дослідження хімічного зв'язку, що дає змогу встановити формальний ступінь окиснення металів в сполуках, дослідити валентні та внутрішні електронні рівні атомів, зробити висновок про їх рівноцінність, а також ідентифікувати гомо-, або гетероатомне оточення в координаційному вузлі [416-418]. Положення спектральної лінії досліджуваного елементу дає змогу розрізнити не тільки його валентний стан, але і характер його координації. Інтенсивність кожного максимуму пропорційна кількості таких груп елементів в сполуці.

Аналіз літературних даних свідчить, що інформація яка стосується РФС-спектроскопії сполук рутенію досить обмежена, в той час як для інших сполук платинових металів приведено ряд експериментальних даних та встановлено певні закономірності [416-418, 458-460].

Відомо, що із збільшенням позитивного ступеня окиснення елементу спостерігається загальна тенденція до збільшення його енергії зв'язку [416-418]. Однак, на величину $E_{\text{зв.}}$ в значній мірі впливає і ближнє оточення (ліганди) центрального елементу, при чому ліганди-акцептори (F , NO_2 , C_2H_2) відтягують електронну густину від центрального атома (M), що призводить

до збільшення $E_{3B}(M)$ [416-418]. Для наглядності, на рис. 3.5 приведено РФС $Ru\ 3d_{5/2}$ $Rh\ 3d_{5/2}$. Згідно таблиці 3.2 та рис.3.5, значення енергії зв'язку $Ru3d_{5/2}$ та $Rh3d_{5/2}$ в досліджуваних координаційних сполуках коливається в межах 281.3-282.15 та 310.5-311.9 еВ, що обумовлено зміною природи та способу координації ліганду.

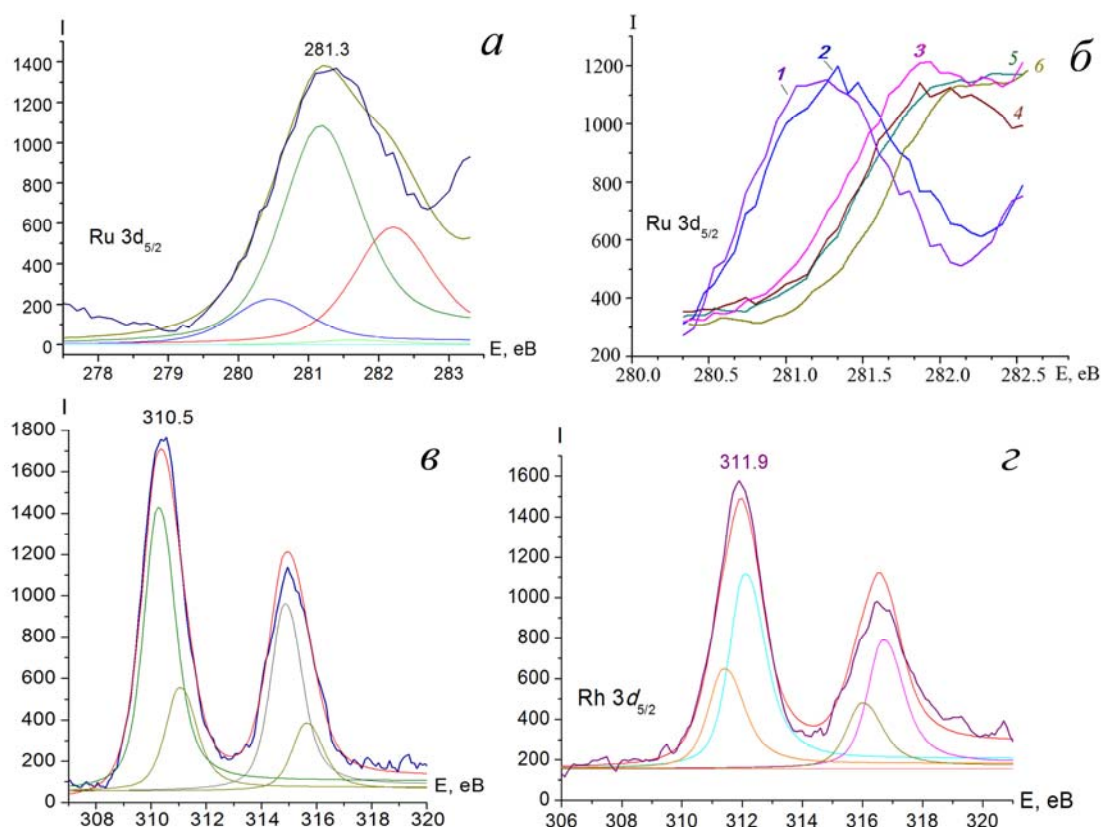
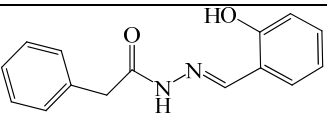
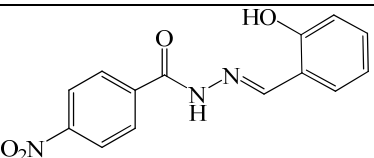


Рисунок 3.5 - $Ru3d_{5/2}$ (а, б) та $Rh3d_{5/2}$ —лінії (в, з) в РФС комплексних сполук рутенію(III) **95** (а), **89** (б, крива 2), **26** (б, крива 3), **28** (б, крива 4), **55** (б, крива 5), **30** (б, крива 6) та родію(III) **83** (в), **42** (з).

При координації до металу гідразидів (з донорними замісниками в ароматичному ядрі) в імідольній формі (КС **89-97**) значення $E_{3B,Ru3d_{5/2}}$ та $E_{3B,Rh3d_{5/2}}$ складають 281.3-281.5 і 310.5-311.0 еВ відповідно. При координації до металів гідразидів в амідній таутомерій формі з акцепторними ($C=O$ та NO_2) групами атомів (КС **22-54**) $E_{3B,Ru3d_{5/2}}$ зростає до 282.15, а $E_{3B,Rh3d_{5/2}}$ — до 311.9 еВ, що узгоджується з літературними даними [416-418]. Слід відмітити, що потенціал іонізації молекул води (які входять до складу внутрішньої координаційної сфери комплексів) складає 12.6 еВ (для

порівняння, потенціал іонізації СО складає 14.0 еВ). Тому вони також відіграють роль сильного акцепторного ліганду, що призводить до зростання значень $E_{3\text{в.}} \text{Ru}3d_{5/2}$ та $\text{Rh}3d_{5/2}$ [416-418] (табл. 3.2).

Таблиця 3.2 – Значення $E_{3\text{в.}}$ основної лінії (а) та окремих компонент (б) в РФС-спектрах комплексів Rh(III) та Ru(III) з ГСА

Сполука	N1s, eV		Cl 2p, eV	Rh3d _{5/2} , eV		Ru 3d _{5/2} , eV	
1	2		3	4		5	
	а	б		а	б	а	б
	399.8	399.20, 400.10	—	—	—	—	—
[Ru(HL ¹⁰) ₂ Cl ₂]·H ₂ O (4)	400.60	399.30 400.76	201.35	—	—	281.50	280.50 281.20 281.60
[Rh(HL ¹⁰) ₂ Cl ₂]·H ₂ O (10)	400.60	399.30 400.80	201.30	310.70	309.80, 310.40 311.10	—	—
[Rh(HL ¹⁰) ₃] (15)	400.50	399.20 400.70	—	309.90	309.60, 310.45	—	—
[Ru(HL ¹⁰)(H ₂ O) ₂ Cl]Cl (31)	400.75	399.45, 400.95	197.41 200.00	—	—	281.65	281.00 281.40 281.85
[Rh(HL ¹⁰)(H ₂ O) ₂ Cl]Cl (43)	400.70	399.40, 400.90	197.30 199.95	311.30	310.20 310.95 311.55	—	—
[RuL ¹⁰ (H ₂ O) ₂ Cl] (71)	400.55	399.25, 400.70	201.00	—	—	281.30	280.70, 281.20, 281.50
[RhL ¹⁰ (H ₂ O) ₂ Cl] (83)	400.30	399.25, 400.90	201.05	310.50	309.60, 310.26 311.00	—	—
[Ru ₂ (HL ¹⁰) ₂ Cl ₄ (H ₂ O) ₂] (59)	400.60	399.30 400.77	197.50, 201.00	—	—	282.14	281.90 282.15 282.45
	399.70	399.00, 399.80, 405.90	—	—	—	—	—
[Ru(HL ⁹)(H ₂ O) ₂ Cl]Cl (30)	400.30	399.05, 400.50, 406.10	187.50 201.15	—	—	282.50	281.80, 282.15, 282.70

Продовження таблиці 3.2

$[\text{Rh}(\text{HL}^9)(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]\text{Cl}$ (42)	400.20	399.10, 400.40, 406.00	187.30 201.10	311.90	310.80, 311.30, 312.10	—	—
$[\text{RuL}^9(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]$ (76)	400.50	399.60, 400.50 406.15	201.25	—	—	282.47	281.70, 282.14, 282.70
$[\text{RhL}^9(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]$ (88)	400.45	399.55, 400.50 406.05	201.15	311.70	310.50, 311.00, 311.85	—	—
$\text{K}[\text{RuL}^9_2]$ (100)	400.50	399.60, 400.60 406.10	—	—	—	282.10	281.80, 282.00

Виходячи із зазначеного, можна стверджувати, що в досліджуваних комплексах родій та рутеній перебувають у формальному ступені окиснення +3.

Положення N1s та Cl2p ліній в РФС спектрах комплексів дають змогу встановити місце локалізації координаційного зв'язку. Відомо, що при координації ліганду до металу атомом нітрогену з утворенням зв'язку $\text{M} \leftarrow \text{N}_{(\text{L})}$ значення $E_{\text{зв.}}\text{N1s}$ збільшується, оскільки, при цьому проходить зміщення електронної густини ліганда-донора до метала-акцептора. Аналіз N1s ліній комплексів (таблиця 3.2, рис. 3.6 а, б) свідчить про наявність в сполуках атомів нітрогену в двох нееквівалентних станах (NH та $-\text{N}=\text{}$). У випадку комплексів на основі гідразиду H_2L^9 (рис. 3.6 б), крім зазначених атомів нітрогену з $E_{\text{зв.}}\text{N1s}=399.1, 400.4$ еВ в спектрі зафіксовано лінію з $E_{\text{зв.}}\text{N1s}=406.0$ еВ, яка обумовлена присутністю в сполуці атома нітрогену у формі NO_2 групи [383, 388].

При розкладанні N1s-лінії вихідних гідразонів (табл. 3.2) на гаусові компоненти отримано два максимуми з $E_{\text{зв.}}\text{N1s}$ 399.0-399.2 та 399.80-400.1 еВ, що відповідають двом нееквівалентним станам атомів нітрогену в його складі: (NH та $-\text{N}=\text{}$) (табл. 3.2). При комплексоутворенні внаслідок часткового переносу електронної густини з ліганду на метал значення $E_{\text{зв.}}\text{N1s}$ основної лінії в комплексах зростає на $\Delta E_{\text{зв.}}\text{N1s}=0.50\text{-}0.95$ еВ.

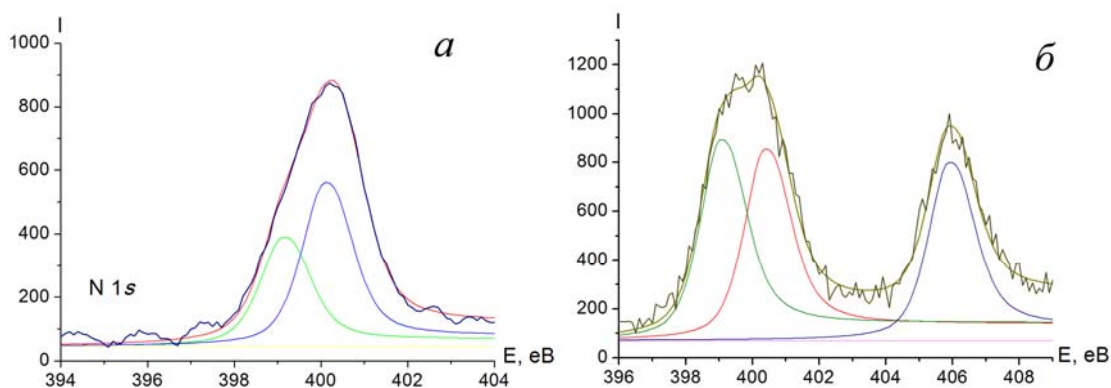


Рисунок 3.6 – N1s-лінії в РФС комплексних сполук $[\text{Ru}(\text{HL}^3)_2\text{Cl}_2]$ (**3**) (а) та $[\text{Rh}(\text{HL}^9)(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]\text{Cl}$ (**42**) (б)

В свою чергу, значення енергій компонент $E_{\text{зв}}$ N1s зростає відповідно на $\Delta E_{\text{зв-N1s}}$ 0.05-0.15 eV (до 399.2–399.35 eV) та 0.50-0.85 (до 400.15–400.95 eV), що вказує на участь в координації до металу тільки одного з двох наявних в молекулі ліганду атомів нітрогену, а саме азометинового.

На основі РФС спектрів розрізняють зовнішньосферні, кінцеві та місткові атоми хлору, що є одним із завдань в дослідженні будови комплексних сполук. Зовнішньосферні атоми хлору несуть негативний заряд, тому значення величини їх енергії в координаційних сполуках складає ≤ 198.4 eV. Всі внутрішньосферні атоми хлору сполук, в яких метал не зв'язаний з сильними донорними лігандами (наприклад PPh_3 або Py) мають значення $E_{\text{зв. Cl}2p_{3/2}} > 198.4$ eV [383, 388, 416-418].

Слід відмітити, що в багатьох роботах приведені цілком суперечливі дані, щодо $E_{\text{зв.}}$ внутрішньосферних кінцевих Cl_k2p та місткових Cl_m2p атомів хлору. Одні автори вважають, що місткові атоми хлору в сполуці зв'язані сильніше з металом, ніж кінцеві, хоч і довжина $\text{M}-\text{Cl}_m > \text{M}-\text{Cl}_k$, і тому $E_{\text{зв. Cl}_m2p}$ має бути більшою за $E_{\text{зв. Cl}_k2p}$ з відповідною трактовкою експериментальних даних. В інших публікаціях показано, що $E_{\text{зв. Cl}_k2p} > E_{\text{зв. Cl}_m2p}$. Однак, в обох випадках їх енергія є більшою за 198.4 eV [383, 388, 416-418, 458-460].

При розкладанні лінії хлору (яка має два максимуми при 197.8, 199.3 eV) біядерного комплексу Ru(III) **58** на компоненти, отримано чотири складові з $E_{\text{зв.}} = 197.5, 198.2, 199.3, 199.6$ eV (рис. 3.7 а). Виходячи з вище

зазначеного, слід зробити висновок, що атоми хлору, в цій сполуці, знаходяться в трьох нееквівалентних станах. Аналіз літературних та отриманих експериментальних даних дозволяє стверджувати, що компоненти з високими значеннями $E_{зв.}=199.3$ еВ та 199.6 еВ відповідають атому хлору, зв'язаному з рутенієм в кінцевому положенні, компоненти з більш низькими значеннями енергії зв'язку, можуть бути віднесені до місткових (198.2 еВ) та зовнішньосферних (197.5 еВ) атомів хлору. Наявність двох компонент Cl_{k2p} при 199.3 та 199.6 еВ, скоріш за все, пов'язана з різним просторовим розміщенням атомів хлору в молекулі комплексу **58**.

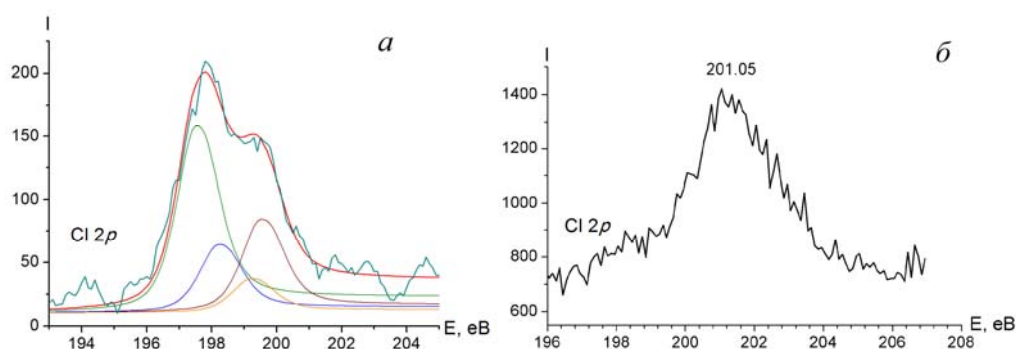


Рисунок 3.7 – Cl_{2p} -лінії в РФС комплексних сполук $[Ru_2(HL^8)_2Cl_4(H_2O)_2]$ (**58**) (а) та $[Ru(HL^1)_2Cl]$ (**16**) (б)

Присутність хлору у координаційній сфері комплексів **1-12**, **16-21** та **22-45**, **60-64** підтверджується наявністю Cl_{2p} -лінії з максимумом при $E_{зв.}=201.00-201.2$ еВ, що відповідає внутрішньосферному його розміщенню (рис. 3.7 б). А значення $E_{зв.}Cl_{2p}$ $187.5-197.7$ еВ в РФС катіонних комплексів **22-45**, **46-54** однозначно свідчить про зовнішньосферне розташування іонів Cl^- . В комплексах **89-114** з імідольною формою координованих лігандів сигнал в області $E_{зв.}Cl_{2p}$ -рівня не зареєстровано, що вказує на відсутність у їх складі хлору.

Таким чином, на основі даних РФС встановлено формальну ступінь окиснення рутенію та родію, що погоджується із даними електронної спектроскопії розчинів досліджуваних сполук, визначено спосіб координації лігандів та місце локалізації координаційного зв'язку. Встановлено, що координація амідної таутомерної форми ГСА, що містять акцепторні

замісники в ароматичному ядрі призводять до найбільшого підвищення $E_{3\text{в}}$. $\text{Ru}3d_{5/2}$ (281.1 до 282.5 eV) та $\text{Rh}3d_{5/2}$ (з 309.6 до 312.0 eV) (сполуки 30, 42, рис. 3.8). Найменшим значенням $E_{3\text{в}}$. $\text{Ru}3d_{5/2}$ та $\text{Rh}3d_{5/2}$ відповідають комплекси з бідентатною або імідольною формою координованих гідразонів (сполуки 4, 71, 10, 15, 83, рис. 3.8). Координація молекул води до центрального іона металу також сприяє зростанню $E_{3\text{в}}$. $\text{M}3d_{5/2}$, а утворення зв'язку $\text{M} \leftarrow \text{N}$ супроводжується підвищенням $E_{3\text{в}}$. компоненти $\text{N}1s$ азометинового фрагменту.

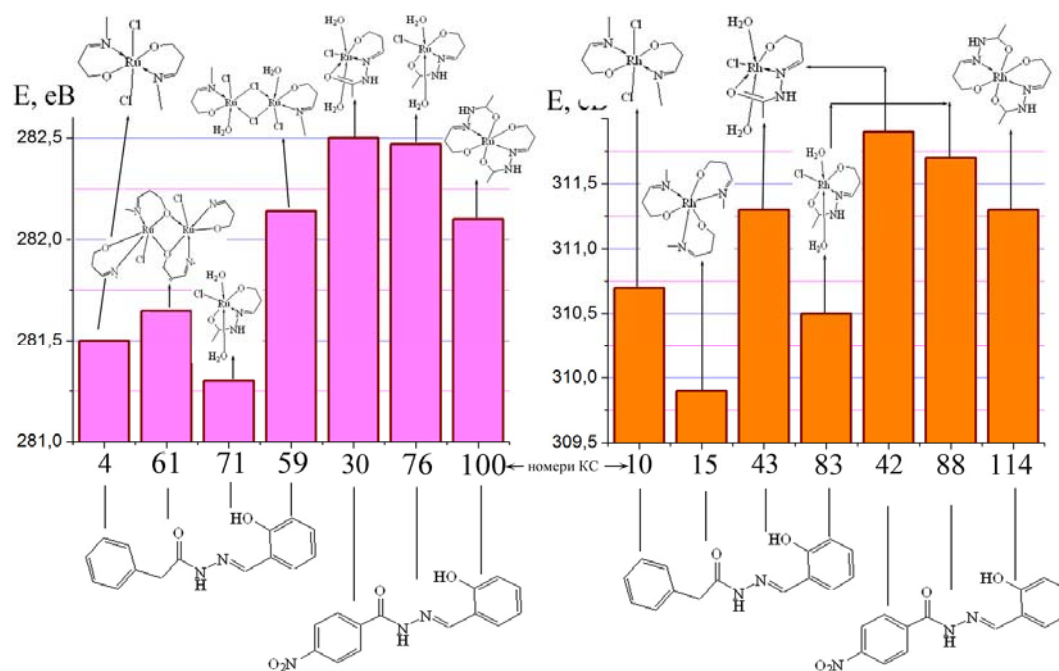
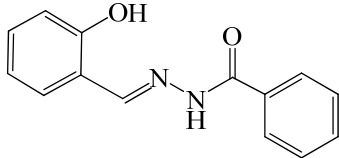
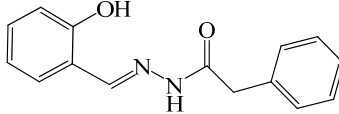


Рисунок 3.8 – Діаграми зміни $E_{3\text{в}}$. $\text{Ru}3d_{5/2}$ та $\text{Rh}3d_{5/2}$ в залежності від таутомерної форми та способу координації гідразонів в комплексах

Для всебічного обґрунтування висновків про спосіб координації лігандів до центрального іона металу досліджено **спектри ЯМР ^1H** синтезованих КС Ru(III) і Rh(III) в порівнянні зі спектрами відповідних вихідних гідразидів (табл. 3.3). Аналіз даних показав, що в розчинах гідразиди H_2L^3 , H_2L^2 , H_2L^{10} існують у формі двох *цис*-, *транс*-ізомерів (в спектрі присутні два синглети $=\text{CH}$ азометинового фрагменту). В процесі комплексоутворення рівновага зміщується в бік енергетично більш вигідної для координації з іоном металу форми ліганду, в результаті чого утворюється КС відповідної конфігурації.

Таблиця 3.3 – ЯМР ^1H характеристики гідразонів H_2L^1 , H_2L^{10} та комплексів Ru(III) і Rh(III) на їх основі

№ сполуки	Склад сполуки	δ (м.ч.), J (Гц)
H_2L^1		6.91-6.97 м (2H, ArH); 7.32 т (1H, ArH, J=8.4 Гц); 7.53-7.63 м (4H, ArH); 7.97 д (2H, ArH, J=6.6 Гц); 8.67 с (1H, =CH); 11.33 с (1H, OH); 12.15 с (1H, NH)
1	$[\text{Ru}(\text{HL})_2(\text{Cl})_2]$	6.947 т (2 H, ArH); 7.311 т (1 H, ArH); 7.55 м (4 H, ArH); 7.95 д (2 H, ArH); 9.011 с (1 H, 1 CH=); 12.391 с (1H, NH).
22	$[\text{Ru}(\text{HL})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$	6.961 м (4 H, ArH); 7.31 т (2 H, ArH); 7.55 м (8 H, ArH); 7.94 м (4 H, ArH); 9.066 с (2 H, 2 CH=); 12.435 с (2 H, 2 NH).
16	$[\text{Ru}(\text{HL})_2\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6.948 м (4 H, ArH); 7.328 м (2 H, ArH); 7.59 м (6 H, ArH); 8.282 м (4 H, ArH); 9.094 с (2 H, CH=); 12.481 (2H, 2NH).
65	$[\text{Ru}(\text{HL})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2]$	6.94 т (2 H, ArH); 7.32 т (1 H, ArH); 7.56 м (2 H, ArH); 7.94 м (2 H, ArH); 9.01 с (1 H, 1 CH=).
89	$\text{K}[\text{RuL}_2]$	6.932 м (4 H, ArH); 7.37 т (2 H, ArH); 7.438 м (8 H, ArH); 8.024 м (4 H, ArH); 9.02 с (2 H, 2 CH=).
7	$[\text{Rh}(\text{HL})_2\text{Cl}_2]$	6.60 м (4H, ArH); 6.97 м (2H, ArH); 7.40-7.48 м (8H, ArH); 8.01 м (4H, ArH); 9.07 с (2H, 2CH=); 12.43 с (2H, 2NH)
34	$[\text{Rh}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]\text{Cl}$	6.64 м (4H, ArH); 7.06 м (2H, ArH); 7.40 м (8H, ArH); 8.05 м (4H, ArH); 9.065 с (2H, 2CH=); 12.44 с (2H, 2NH)
77	$[\text{RhL}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]$	6.66 м (4H, ArH); 6.97 м (2H, ArH); 7.43 м (8H, ArH); 7.96 м (4H, ArH); 9.085 с (2H, 2CH=)
H_2L^{10}		3.57 с і 3.97 с (1.25 H і 0.75 H, CH_2); 6.86-6.92 м (2H, ArH); 7.22-7.34 м (6H, ArH); 7.51 д і 7.70 д (0.65 H і 0.35 H, ArH, J=8.4 Гц); 8.32 с і 8.43 с (0.35 H і 0.65 H, CH=); 10.09 с і 11.12 с (0.35 H і 0.65 H, OH); 11.36 с і 11.86 с (0.4 H і 0.6 H, NH)

Продовження таблиці 3.3

4	$[\text{Ru}(\text{HL})_2\text{Cl}_2]$	4.01 м (4H, 2CH ₂ , H ₂ O); 6.618 м (4H, ArH); 7.219-7.28 м (12H, ArH); 7.48 м і 7.61 м (1.35 H і 0.65 H, ArH); 8.94 с (2H, 2 CH=); 12.186 с (2 H, 2NH).
31	$[\text{Ru}(\text{HL})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$	3.98 м (2 H, CH ₂ , H ₂ O); 6.62 м (2H, ArH); 7.21-7.55 м (6 H, ArH); 7.68 д (1 H, ArH); 8.96 с (1 H, 1 CH=); 12.11 с (1 H, 1 NH).
20	$[\text{Ru}(\text{HL})_2\text{Cl}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3.5-4.3 м (4 H, 2 CH ₂ , H ₂ O); 6.62 м (4 H, ArH); 7.21-7.55 м (12 H, ArH); 7.68 д (2 H, ArH); 8.96 с (0.82 H і 1.18 H, 2 CH=); 12.18 с, (2 H, 2 NH).
71	$[\text{RuLCl}(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3.5-3.9 м (4 H, 2 CH ₂ , H ₂ O); 6.618 м (4 H, ArH); 7.219 м (12 H, ArH); 7.55 м і 7.67 м (1.35 H і 0.65 H, ArH); 8.94 с (2 H, 2 CH=).
43	$[\text{Rh}(\text{HL})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$	3.70 с (4H, 2CH ₂); 6.96 м (4H, ArH); 7.13 м (12H, ArH); 7.32 м (2H, ArH); 8.93 с (2H, 2CH=); 12.25 с (2H, 2NH)
83	$[\text{RhL}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]$	3.65 с (4H, 2CH ₂); 6.99-7.50 м (18H, ArH); 8.95 с (2H, 2CH=)

В спектрах ЯМР H^1 комплексів **1-15** з бідентатною координацією амідної форми гідразидів спостерігається незначний зсув сигналу протону (NH) групи в слабе поле на $\Delta\delta=0.24-0.39$ та відсутній синглет (OH) фенокиської групи, що вказує на її депротонування та опосередковано свідчить про утворення зв'язку М-О. Сигнал протону =CH групи проявляється у формі одного синглету в діапазоні хімічних зсувів 8.32-9.35 м.ч. При цьому найбільшого слабопольного хімічного зсуву зазнають сигнали протонів СН азометинового фрагменту (на $\Delta\delta=0.34-0.56$ м.ч.) та фенокиського ядра, що вказує на участь атомів нітрогену та кисню даних фрагментів у формуванні зв'язку з центральним атомом металу (табл. 3.3).

Спектри ЯМР H^1 комплексів **22-54** з тридентатною координацією амідної форми гідразидів є подібними з попередніми. Відмінністю між ними є відповідний зсув сигналів не тільки фенокиських протонів, але і протонів ароматичної системи фрагментів карбонових кислот.

В спектрах комплексів **65-100** відсутні синглети як OH, так і NH груп внаслідок їх депротонування при енолізації карбамідної групи та утворенні ковалентних зв'язків $M-O_{(C-O)imidol}$ і $M-O_{PhO-}$.

Таким чином, характер ЯМР ^1H спектрів комплексів підтверджує депротонування OH групи ліганду та опосередковано вказує на утворення зв'язку $M-O$. Зсув сигналів протонів $=CH$ азометинового фрагменту свідчить про координацію ліганду також і атомом нітрогену азометинової групи з утворенням зв'язку $Ru \leftarrow N$, а відсутність сигналів протонів NH – про координацію гідразиду в імідольній таутомерній формі.

3.3 Електронний вплив донорних та акцепторних замісників в молекулах гідразидів на характер зв'язку M-L

В ході дослідження взаємодії $Ru(III)$ та $Rh(III)$ з заміщеними гідрازیдами $H_2L^1 - H_2L^{12}$ виявлено, що електронна природа замісників в лігандах впливає на частоту валентних коливань $\nu(C=N)$ в ІЧ-спектрах та на параметр Ракá (B), розрахованого на основі електронних спектрів. Це дало можливість застосувати метод кореляційного аналізу (між величинами констант Гаммета (σ_R) та $\nu(C=N)$ комплексів молекулярного, катіонного та аніонного типу, а також параметру B) для встановлення характеру зв'язку $M-L$ в синтезованих комплексах.

Добре відомо, що константи σ_R відображають вклад резонансного впливу замісника через бензольне кільце, що є важливим для використаних в роботі в якості лігандів арил-заміщених гідразидів $H_2L^1 - H_2L^{12}$. В ІЧ-спектрах даних лігандів спостерігається нелінійна залежність положення СП $\nu(C=N)$ від констант Гаммета (σ_R^*) (рис. 3.9 а), яка добре узгоджується з даними роботи [461], в якій ця закономірність пояснюється вкладом мезомерних структур з надлишковим негативним, або позитивним зарядом на атомі нітрогену. Нелінійна залежність $\nu(C=N)$ від σ_R^* в комплексах катіонного та аніонного типу (рис. 3.9 б, в) свідчить про зміну характеру зв'язку ($M-L$) при варіюванні природи замісника R в молекулах лігандів.

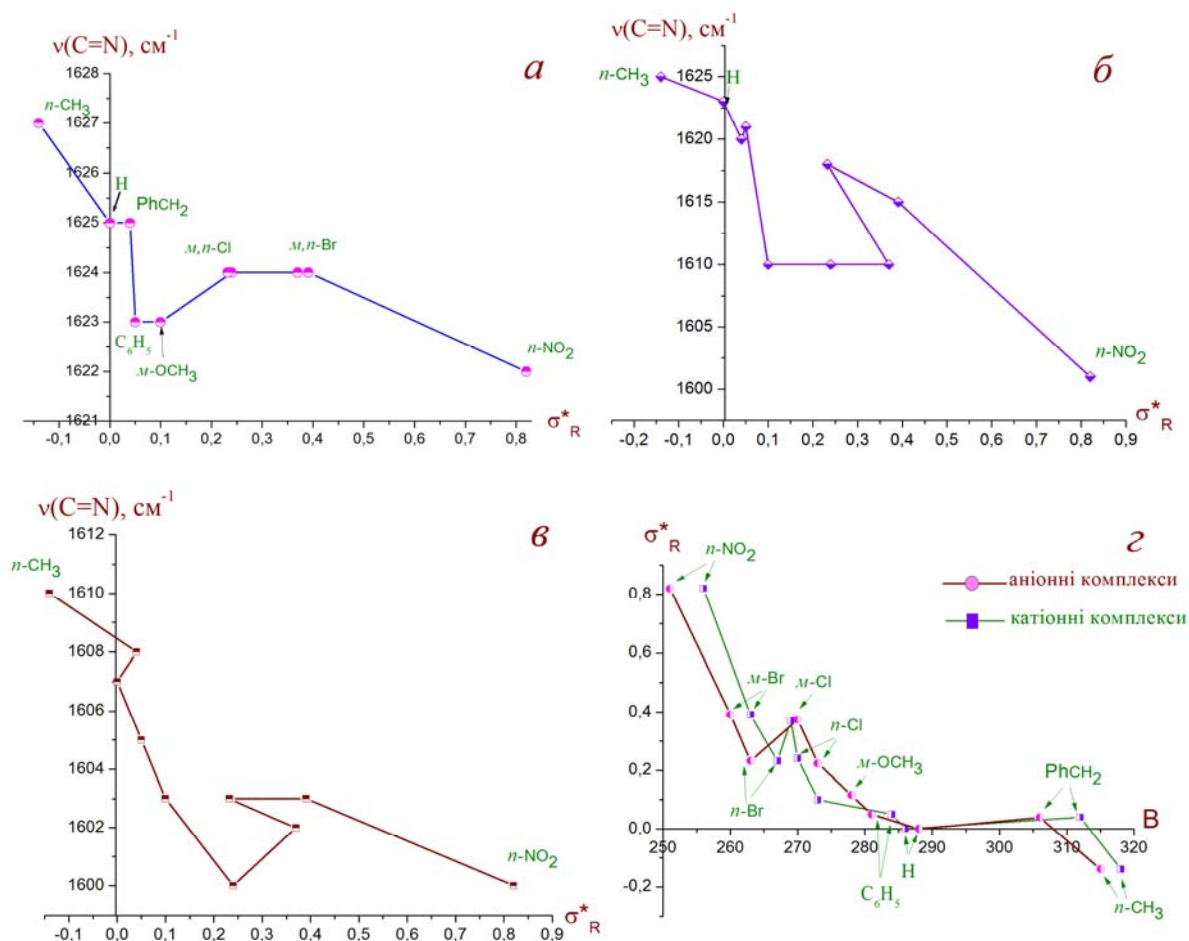


Рисунок 3.9 – Кореляційна залежність $\nu(\text{C}=\text{N})$ від констант Гаммета σ^*_R (а-в) та констант Гаммета σ^*_R від параметру B (г):

б – комплекси катіонного типу з амідною формою координованих лігандів, в – комплекси аніонного типу з імідольною формою координованих лігандів.

Присутність донорних замісників (наприклад, CH_3 - в H_2L^3) в молекулах лігандів приводить до незначного підвищення значень $\Delta\nu(\text{C}=\text{N})$ в комплексах молекулярного типу (K_M , таблиця 3.4) порівняно з незаміщеним лігандом (H_2L^1). При цьому міцність донорно-акцепторного зв'язку нітроген-метал також зростає внаслідок підвищення донорної здатності лігандів.

Високі значення $\Delta\nu(\text{C}=\text{N})$ для акцепторних замісників (наприклад, $n\text{-NO}_2$ в H_2L^9 , табл. 3.4) обумовлено переходами електронів з d -заповнених орбіталей металу на нижчу антизв'язуючу π^* -орбіталь ліганду, що підвищує здатність π^* -орбіталі приймати електрони, в результаті чого підсилюється d_π - p_π -взаємодія.

Таблиця 3.4 – Значення $\nu(\text{C}=\text{N})$ для гідразидів та комплексів катіонного (K_K) аніонного (K_A) і молекулярного (K_M) типу на їх основі

№ п/п	R	$\nu(\text{C}=\text{N})_L$, см^{-1}	$\nu(\text{C}=\text{N})_{K_K}$, см^{-1}	$\Delta\nu(\text{C}=\text{N})_{K_K}$, см^{-1}	$\nu(\text{C}=\text{N})_{K_A}$, см^{-1}	$\Delta\nu(\text{C}=\text{N})_{K_A}$, см^{-1}	$\nu(\text{C}=\text{N})_{K_M}$, см^{-1}	$\Delta\nu(\text{C}=\text{N})_{K_M}$, см^{-1}	B_K/B_A	σ^*_R
1	<i>n</i> CH ₃	1627	1625	2	1610	17	1620	7	318/315	-0.14
2	-CH ₂ -	1625	1620	5	1608	17	1615	10	312/312	0.04
3	H	1625	1623	2	1608	17	1620	5	286/288	0
4	C ₆ H ₅	1623	1621	2	1605	18	1615	8	284/281	0.05
5	<i>m</i> OCH ₃	1623	1610	13	1603	20	1612	11	273/278	0.10
6	<i>n</i> -Cl	1624	1610	14	1600	24	1600	24	270/273	0.24
7	<i>m</i> -Cl	1624	1610	14	1602	22	1602	22	269/270	0.37
8	<i>n</i> -Br	1625	1618	7	1603	21	1603	21	267/263	0.232
9	<i>m</i> -Br	1625	1615	10	1603	21	1603	21	263/260	0.391
10	<i>n</i> -NO ₂	1622	1601	21	1600	22	1600	22	256/251	0.82

K_K , K_A , K_M – катіонні, аніонні, молекулярні комплекси; B_K , B_A – параметр Рака катіонних, аніонних комплексів; σ^*_R – константи Гаммета

Останнє обумовлює підвищення порядку зв'язку ($\text{C}=\text{N}$) та сприяє утворенню дативного зв'язку, що призводить до підвищення стійкості координаційного комплексу в цілому.

Залежність величини константи Гаммета σ_R від B (рис. 3.9 з) також показує, що в ряді лігандів із зміною замісників від донорного (CH₃) до акцепторного (NO₂), величина параметру B зменшується, що зумовлено домінуванням в комплексах з акцепторними замісниками переважно дативного зв'язку $\text{M}-\text{O}_L$, який приводить до зміцнення зв'язку $\text{M}-\text{L}$ в цілому.

Таким чином, всі використані гідразиди по впливу замісників в ароматичному кільці на стійкість комплексів можна розташувати в наступний ряд: $R = n\text{CH}_3- > \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2- > \text{H} > \text{C}_6\text{H}_5- > m\text{CH}_3\text{O}- > \text{C}_5\text{H}_4\text{N}- > n\text{BrC}_6\text{H}_4- > n\text{ClC}_6\text{H}_4- > n\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4-$, з якого випливає, що найстійкішими є комплекси з гідразидом H_2L^9 , який містить замісник $n\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$. Це також підтверджується константами нестійкості комплексів, визначених методом ізомольарних серій та зсуву рівноваг (таблиця 3.8).

3.4 Термічна стійкість комплексів Ru(III) та Rh(III) з гідразидами

Метод термогравіметрії застосували для визначення термічної стійкості комплексів рутенію(III) та родію(III) (табл. 3.5), кількості кристалізаційної

води в них та етапів їх фрагментації. Результати показали, що дериваторгами місять ряд *ендо*- та *екзо*-ефектів (рис. 3.10 *а*, *б*), кожен з яких відповідає поетапній деструкції досліджуваних сполук.

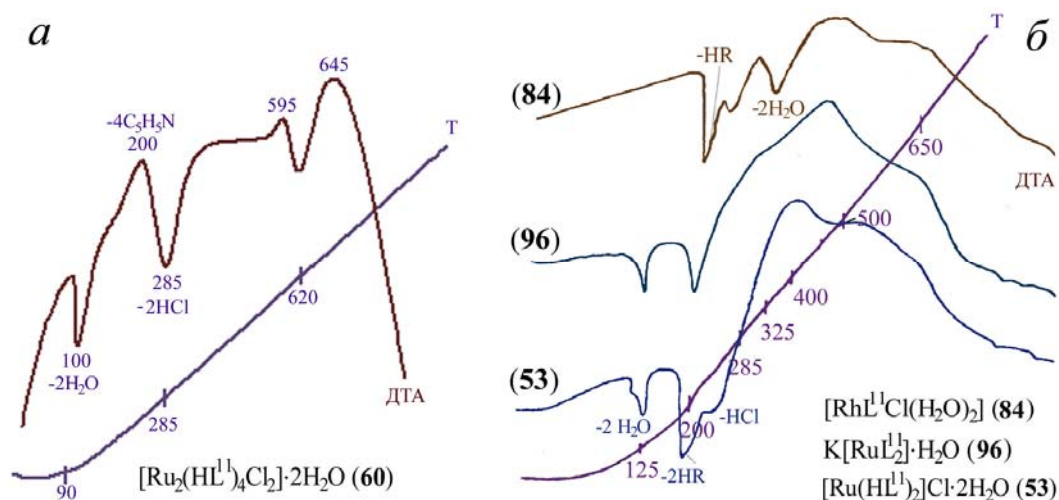


Рисунок 3.10 - Термограми комплексів $[\text{Ru}_2(\text{HL}^{11})_4\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**60**) (*а*) та $[\text{Rh}(\text{HL}^{11})_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]$ (**84**), $[\text{Ru}(\text{HL}^{11})_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**96**), $\text{K}[\text{Ru}(\text{HL}^{11})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**53**) (*б*)

Для біядерного комплексу **60** складу $[\text{Ru}_2(\text{HL}^{11})_4\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 3.10 *а*) перший ендоефект на кривих ДТА зафіксовано при $t=100$ °С. Посиніння CuSO_4 , розташованого у верхній частині вловлювача газоподібних речовин, втрата маси зразка на 2.84 % (табл. 3.5) та елементний аналіз продукту розкладу при 100 °С свідчать про відщеплення від комплексу двох молекул кристалізаційної води [462, 463]. *Екзо*-ефект при 200 °С зумовлений відщепленням чотирьох молекул $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$, про що свідчать результати елементного аналізу продукту розкладу, втрата маси зразка на 24.90 % та поява зеленого осаду $[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{SCN})_2] \downarrow$ на мембрані вловлювача.

Наступний *ендо*-ефект при 285 °С супроводжується виділенням у вловлювачі сироподібної маси AgCl , що вказує на відщеплення молекул HCl та супроводжується втратою маси зразка на 5.77 %. В діапазоні температур 590-650 °С на кривих ДТА появляється ряд *екзо*- та *ендо*-ефектів, зумовлених повним окисненням продуктів розкладу киснем повітря, що супроводжується в кінці терморозкладу формуванням кінцевих продуктів - суміші оксидів Ru (табл. 3.5), про що свідчить елементний аналіз твердого залишку.

Таблиця 3.5 – Дані термічного розкладу комплексів

Комплекс	Mr	t _{эф.} , °C	Тип ефекту	Фрагмент	Втрата маси, %	
					$\Delta m_{\text{експ}}$	$\Delta m_{\text{теор.}}$
1	2	3	4	5	6	7
[Ru ₂ (HL ¹¹) ₄ Cl ₂]·2H ₂ O	1269	100	ендо-	2H ₂ O	2.84	3.05
		200	екзо-	4C ₅ H ₅ N	24.90	22.32
		285	ендо-	2HCl	5.77	7.05
		595–	екзо-	4C ₆ H ₄ O ₂ +4N ₂ +		
		645		8CO ₂ +H ₂ O-10O ₂	46.80	44.08
		650	екзо-	зал. Суміш оксидів рутенію	19.70	18.85
[Ru(HL ¹) ₂]Cl·2H ₂ O	652.5	103	ендо-	2H ₂ O	5.45	5.52
		191	ендо-	2C ₆ H ₆	24.15	23.91
		249	ендо-	HCl	5.50	5.59
		502-710	екзо-	2C ₆ H ₄ O ₂ +2N ₂ +4CO ₂ +		
				0.5H ₂ O-5O ₂	43.89	45.52
		710	екзо-	зал. 0.5RuO ₂	21.01	19.46
K[RuL ¹ ₂]·H ₂ O	620	108	ендо-	H ₂ O	2.95	2.90
		195	ендо-	2C ₆ H ₆	24.52	25.16
		510-720	екзо-	2C ₆ H ₄ O ₂ +2N ₂ +3.5CO ₂ -5O ₂	41.62	42.90
		720	екзо-	0.5RuO ₂ + K ₂ CO ₃	30.91	29.03
[Rh(HL ¹¹) ₂ Cl(H ₂ O)]	638	205	ендо-	2C ₅ H ₅ N	23.98	24.82
		325-400	2 ендо-	HCl, H ₂ O	9.05	8.56
		502-650	екзо-	2C ₆ H ₄ O ₂ +2N ₂ +4		
		650	екзо-	CO ₂ +0.5H ₂ O-5O ₂	44.97	46.67
				зал. 0.5Rh ₂ O ₃	22.00	19.95
[Rh(HL ¹) ₂ Cl(H ₂ O)]	634.5	185	ендо-	2C ₆ H ₆	24.00	24.51
		350	ендо-	HCl, H ₂ O	8.50	8.59
		400	екзо-	2C ₆ H ₄ O ₂ +2N ₂ +4CO ₂ +		
		520-670	екзо-	0.5H ₂ O-5O ₂	47.58	46.79
				зал. 0.5Rh ₂ O ₃	19.95	20.02
[RhL ² (H ₂ O) ₂ Cl]·H ₂ O	480.5	102	ендо-	2H ₂ O	3.70	3.75
		235	ендо-	4H ₂ O	7.45	7.50
		400	ендо-	2C ₁₀ H ₈ -0.5O ₂	24.45	24.98
		630	екзо-	2C ₆ H ₄ O ₂ +2N ₂ +Cl ₂ +4		
		630	екзо-	CO ₂ -5O ₂	39.3	37.35
				зал. Rh ₂ O ₃	25.10	26.43

На підставі отриманих даних схему розкладу біядерного комплексу можна зобразити наступним чином (схема 3.5):

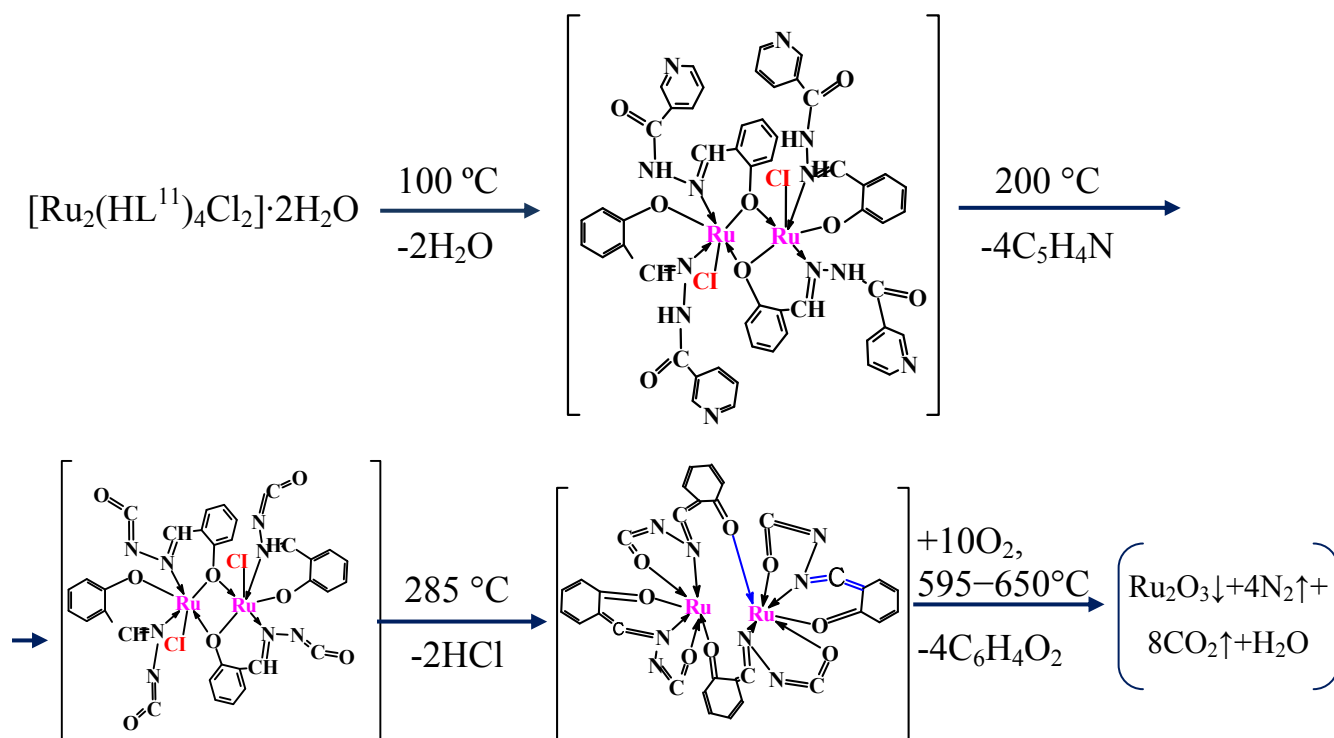


Схема 3.5 - Схема термічного розкладу комплексу $[\text{Ru}_2(\text{HL}^{11})_4\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Перші ендоефекти для комплексів катіонного типу $[\text{Ru}(\text{HL})_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (HL - монодепротонована форма гідразиду H_2L^1 і H_2L^{11}) зафіксовано в

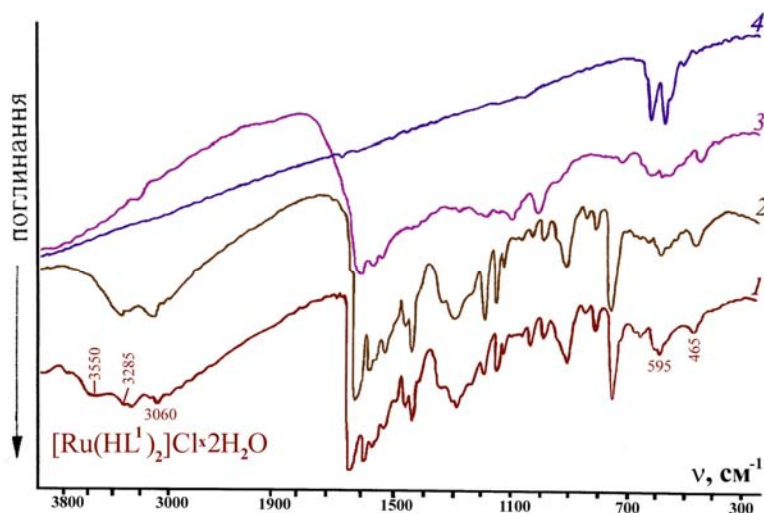


Рисунок 3.11 – ІЧ-спектри комплексу $[\text{Ru}(\text{HL}^1)_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та продуктів його терморозкладу при 130 °C (2), 285 °C (3) та 650 °C

діапазоні $t=100-125\text{ }^\circ\text{C}$ (табл. 3.5, рис. 3.10 б), в якому колір КС не змінюється, а структура ліганду не руйнується, про що свідчать дані ІЧ-спектрів продуктів терморозкладу (рис. 3.11 крива 2). Зникає лише широка СП $\nu(\text{OH})$ кристалізаційної води в області $3400-3550\text{ cm}^{-1}$. В цьому проміжку температур на кривих ДТА присутній чітко виражений *ендо*-ефект з втратою маси зразка 5.45%, що відповідає відщепленню двох молекул кристалізаційної води [213, 215].

Наступний *ендо*-ефект в діапазоні 190-200°C, який супроводжується зміною кольору, зумовлений розкладом внутрішньої координаційної сфери КС. Відбувається поступове відщеплення фрагментів органічних лігандів (табл. 3.5, схема 3.6). При 200-280°C відбувається вивільнення хлорид-аніонів у формі молекул HCl. Дані елементного аналізу та ІЧ-спектри продуктів терморозкладу КС $[\text{Ru}(\text{HL}^1)_2]\text{Cl}$ та $[\text{Ru}(\text{HL}^{11})_2]\text{Cl}$, виділених при 285°C ($\Delta m = 23.98\text{--}24.82\%$), свідчать про відщеплення від КС двох молекул C_6H_6 або $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ та HCl (табл. 3.5). В ІЧ-спектрах даних продуктів терморозкладу зникають СП $\nu(\text{NH})$ та залишаються СП $\nu(\text{M-O})$ та $\nu(\text{M-N})$ при 595 та 465 cm^{-1} (рис. 3.11, 3), що свідчить про збереження фрагменту RuO_4N_2 (схема 3.6) [213, 215].

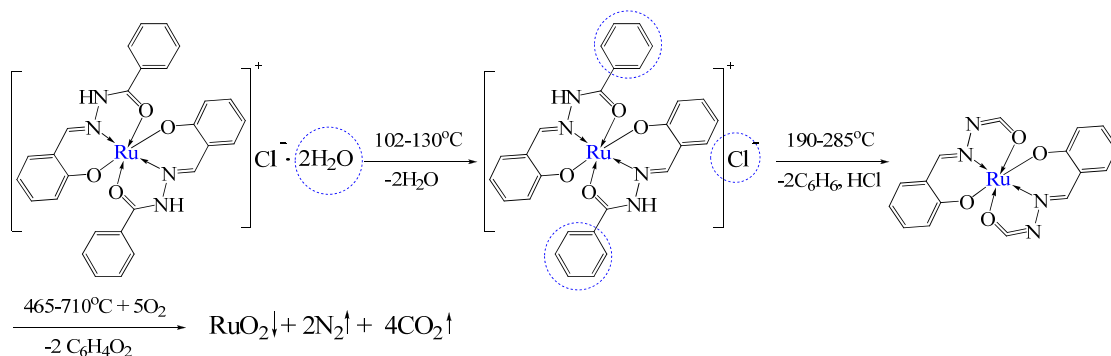


Схема 3.6. Схема термічного розкладу комплексу $[\text{Ru}(\text{HL}^1)_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (46)

В діапазоні 465-710°C відбувається процес повного окиснення продуктів терморозкладу киснем повітря з появою на ДТА інтенсивного *екзо*-ефекту. В ІЧ-спектрах кінцевих продуктів терморозкладу залишаються лише СП $\nu(\text{M-O})$ (рис. 3.11, 4). Елементний аналіз твердого залишку після завершення терморозкладу свідчить про утворення RuO_2 (табл. 3.5).

Дослідження термічної поведінки комплексів молекулярного типу $[\text{ML}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ дає цінну інформацію про особливості координації молекул води та іонів хлору. На відміну від попередніх КС, відщеплення молекул води та хлор-аніонів проходить при більш високих температурах (325/350-400°C, рис. 3.10 б), що свідчить про внутрішньосферне їх розміщення в комплексах.

Результати терморозкладу комплексу аніонного типу $K[RuL_2] \cdot H_2O$ та даних ІЧ- спектрів проміжних і кінцевих продуктів термолізу (рис. 3.11 б) показали, що спочатку виділяється кристалізаційна вода (*ендо*-ефекти при $108/125^\circ C$ та відсутність СП $\nu(OH)_{H_2O}$ при 550 см^{-1}), подальше нагрівання супроводжується відщепленням фрагментів лігандів (*ендо*-ефекти при $195/200^\circ C$ та зменшення інтенсивності СП $\nu(C-C)_{Ph}$ та $\delta(C-C)_{Ph}$ при $1550-1600$ та $700-750\text{ см}^{-1}$), а в діапазоні $465-720^\circ C$ починається повний розклад комплексу (табл. 3.5), який супроводжується інтенсивним газовиділенням. Кінцевими продуктами термолізу є суміш RuO_2 та K_2CO_3 .

Як вище було зазначено, для ідентифікації газоподібних речовин, що виділялись при терморозкладі комплексних сполук додатково проводили якісні хімічні реакції за допомогою відповідних реагентів, які вносили у вловлювач. Так, відщеплення бензолу в КС $Ru(III)$ і $Rh(III)$ з H_2L^1 ідентифікували за допомогою $Ni(CN)_2(NH_3)_2$, що приводило до виділення осаду $Ni(CN)_2NH_3(C_6H_6) \downarrow$. Нафталін в КС $[RhL^2(H_2O)_2Cl] \cdot H_2O$ виявляли на основі бузкового осаду при введенні у вловлювач суміші $SbCl_5:CCl_4=1:2$.

Крім того, при кожній температурі *ендо*- чи *екзо*- ефекту зразок вистоявали добу, після чого кількість молекул, які відщеплювались від комплексів, встановлювали за втратою маси досліджуваного зразка. Таким чином, хімічний елементний аналіз продуктів терморозкладу при відповідних *ендо*- чи *екзо*-ефектах, порівняння ІЧ-спектрів вихідних комплексів та продуктів їх терморозкладу показали, що при нагріванні КС в діапазоні температур $20-800^\circ C$ спостерігається **наступна закономірність**:

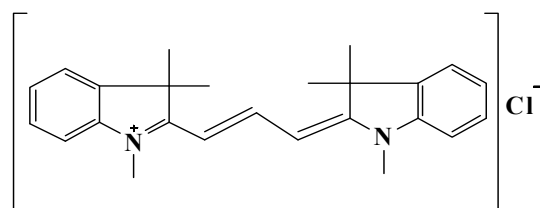
- деструкція комплексів $Ru(III)$ та $Rh(III)$ з заміщеними гідрازیдами проходить через поетапне відщеплення: 1) *кристалізаційної води*, 2) *фрагментів органічних лігандів*, 3) *іонів хлору* в формі молекули HCl , 4) *координаційної води*, а далі – через процес *окиснення продуктів терморозкладу киснем повітря*, що приводить до появи на кривих ДТА інтенсивних *екзо*-ефектів утворення кінцевих продуктів: RuO_2 , Rh_2O_3 , або суміші Rh_2O_3/RuO_2 та K_2CO_3 .

3.5 Гідразиди як аналітичні реагенти для визначення Ru(III) і Rh(III) в модельних розчинах та електролітах

Ряд досліджень, пов'язаних з вивченням поведінки синтезованих КС в розчинах показали, що аніонні $K[ML_2]$ або катіонні $[M(HL)_2]Cl$ комплекси можуть вступати в реакцію обміну відповідно з основними чи кислотними барвниками, утворюючи іонні асоціати (ІА), здатні екстрагуватися різними полярними і неполярними органічними розчинниками, що важливо для вдосконалення або розробки екстракційно-фотометричних методів визначення платинових металів. Основні вимоги, які ставляться до аналітичних методів визначення – це чутливість, вибірковість, утворення комплексу в достатньо широкому інтервалі рН, досягнення стану насичення та стану рівноваги. Найбільше цим вимогам відповідають реакції утворення іонних асоціатів на основі аніонних комплексів та катіонових барвників, що проходять за схемою: $K[ML_2] + RCl \rightarrow R[ML_2] + KCl$ (де М – Ru(III)/Rh(III), L – бідепротонована молекула гідразиду в імідольній таутомерій формі, R – катіон барвника).

Запропоновані в літературі аналітичні реагенти з хромофорними групами ($-N=CH-$, $-N=N-$, $-(C=O)-C=N(OH)-$, розділ 1.1.4.1) для фотометричного визначення платинових металів характеризуються низькою розчинністю, невисокою вибірковістю та нестійкістю в кислих середовищах (в яких, зазвичай і проводять визначення ПМ). Тому пошук більш перспективних реагентів займає ключове місце в розробці або вдосконаленні екстракційно-фотометричних методів визначення ПМ. Іноді, для підвищення чутливості реакції, в систему метал-ліганд вводять третій компонент – барвник. Більшість барвників є стійкими в лужних і нестійкими в кислих середовищах, або навпаки. Оскільки утворення аніонних комплексів Ru(III) і Rh(III) з гідразидами, що місять донорні замісники, відбувається в слаболужному середовищі, а з гідразидами, які місять акцепторні – в слабокислому середовищі, то вибір барвника залежав від стійкості його як в кислому, так і в лужному середовищі. Такі властивості проявляє основний

ціаніновий барвник, похідний 1,3,3-метил-3H-індолю – астрафлорсин (AF) (рис. 3.12) [465, 466]. Крім того, AF поглинає в області 540 нм (18520 см^{-1}), в якій не поглинають ані ліганди, ані іони металу, що стає оптимальним для вирішення аналітичних задач. В залежності від кислотності середовища, AF може знаходитися в іонній (однозарядній R^+ або протонованій двозарядній HR^{2+}) та гідролізованій (ROH) формах [467, 468]. Однозарядна форма AF домінує в широкому інтервалі pH від 0.1 до 10.5 [465].



$$\lambda_{\max}=538 \text{ нм}, \varepsilon=1.41 \cdot 10^5, pK_{\text{прот.}}=-1.81, pK_{\text{гидр.}}=13.6$$

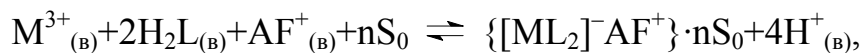
Рисунок 3.12 - Структурна формула і константи протонізації та гідролізу астрафлорсину

В якості лігандів використано наступні заміщені гідразиди: H_2L^1 , H_2L^2 , H_2L^9 , H_2L^{10} . Вибір їх зумовлений наступними факторами: 1) хорошою розчинністю як самих реагентів, так і забарвлених комплексів з Ru(III) і Rh(III) на їх основі; 2) можливістю прямого визначення металів при взаємній їх присутності та присутності ряду супутніх елементів; 3) можливістю активації хлоридів Ru(III) і Rh(III), наприклад оцтовою кислотою; 4) виконанням основного закону світлопоглинання в широкому інтервалі концентрацій досліджуваних елементів.

Відомо, що для металів платинової групи, зокрема Ru(III) і Rh(III), характерна інертність лігандного обміну, а присутність в розчинах карбонових кислот прискорює реакції комплексоутворення ПМ з органічними лігандами, що обумовлено пониженням енергії активації при розриві або послабленні зв'язків у вихідних аквакомплексах Ru(III) та Rh(III) [29, 31]. При цьому лігандний обмін для комплексів з октаедричною будовою координаційного поліедру значно прискорюється. Тому необхідну кислотність реакційного середовища для утворення відповідних іонних

асоціатів створювали 1М буферним розчином $\text{CH}_3\text{COOK}:\text{CH}_3\text{COOH}:\text{KOH}$, або універсальною буферною сумішшю.

Утворення іонних асоціатів відбувається за схемою:



де $\text{M} - \text{Ru}^{3+}/\text{Rh}^{3+}$, L^{2-} – дианіон гідразиду, S_0 – органічний екстрагент (бутилацетат, етилацетат, бензол, толуол, *o*-,*n*-ксилол, CHCl_3 , CCl_4).

Дослідження, викладені в попередніх підрозділах, показали, що при кімнатній температурі рівновага утворення аніонних комплексів встановлюється протягом декількох діб. Тому перед додаванням АФ систему метал-ліганд нагрівали на водяній бані ($t=95-100^\circ\text{C}$) впродовж різного часу ($\tau = 0-120$ хв.). Перед додаванням АФ та проведенням екстракції і вимірюванням оптичної густини розчини охолоджували до кімнатної температури. З одержаних кінетичних кривих (рис. 3.13 а, б, табл. 3.6) встановлено, що іонні асоціати Ru(III) та Rh(III) з гідразидами та АФ утворюються при нагріванні водно-органічних розчинів протягом 20-45 хв., оскільки оптична густина їх екстрактів досягає максимуму за цей час і не змінюється при подальшому нагріванні протягом 1.0-1.5 год. При цьому, родій(III) утворює ІА повільніше.

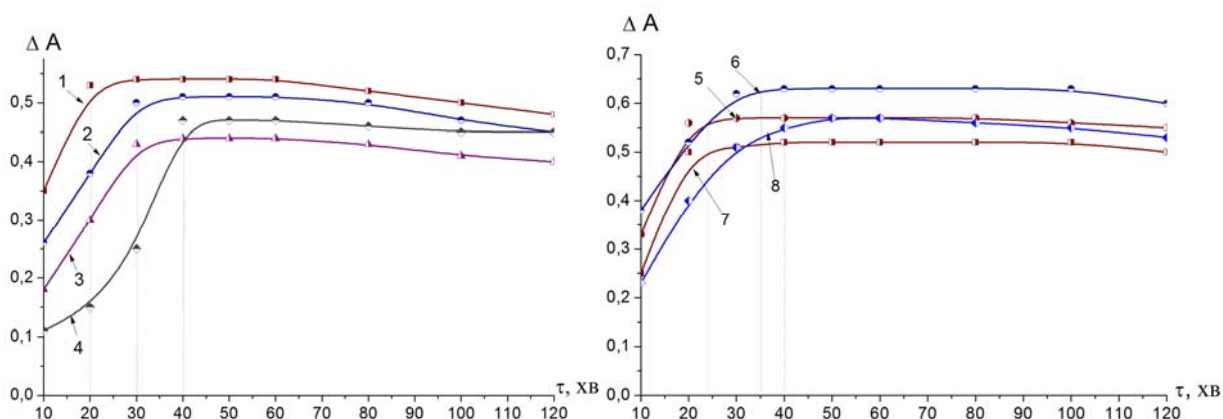


Рисунок 3.13 – Залежність оптичної густини екстрактів ІА Ru(III) та Rh(III) від часу нагрівання:

1, 2 – система $\text{Ru(Rh)-L}^2\text{-AF}$, 3, 4 – система $\text{Ru(Rh)-L}^{10}\text{-AF}$, 5, 6 – система $\text{Ru(Rh)-L}^9\text{-AF}$, 7, 8 – система $\text{Ru(Rh)-L}^1\text{-AF}$ ($C_{\text{H}_2\text{L}}=4 \cdot 10^{-4}\text{M}$; $C_{\text{AF}}=6 \cdot 10^{-5}\text{M}$; $C_{\text{M}}=2 \cdot 10^{-5}\text{M}$; $l=0.3$ см; $\lambda=540$ нм).

Одним із найважливіших умов утворення ІА Ru(III) є підбір оптимального рН середовища (таблиця 3.6, рис. 3.14 *a-г*), що забезпечує селективність фотометричної реакції, оскільки впливає на форму складових ІА – ацидокомплексу та основного барвника.

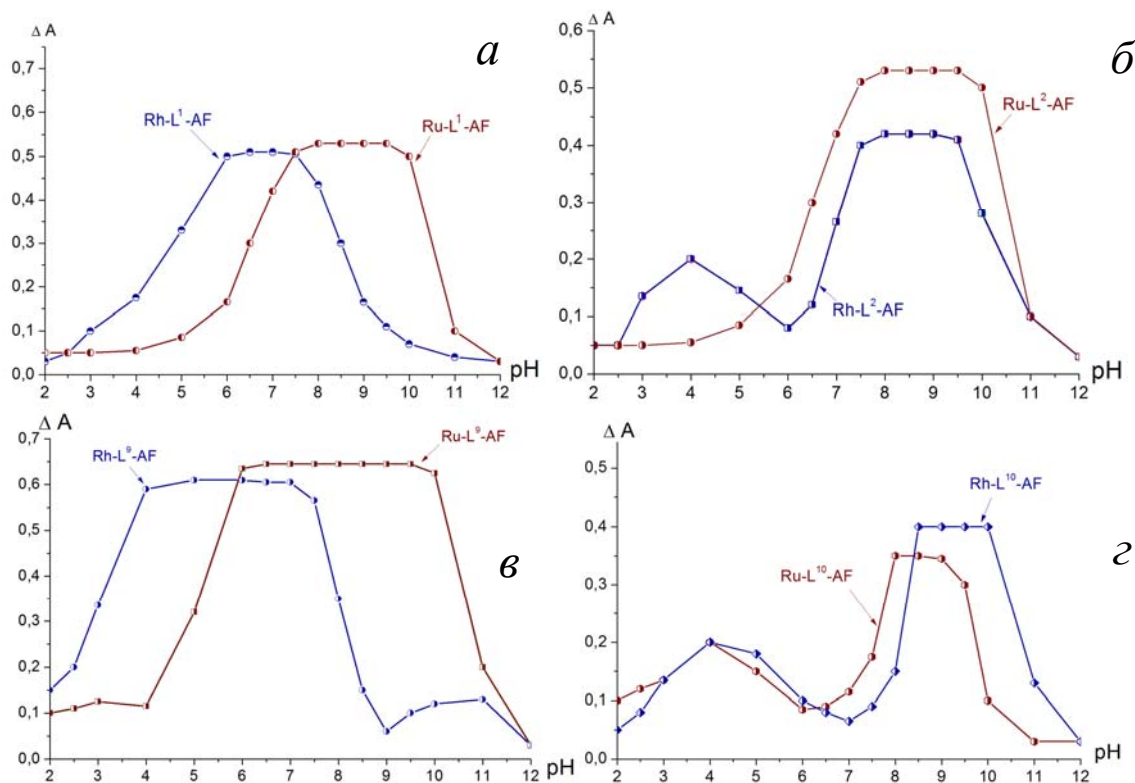


Рисунок 3.14 – Вплив кислотності середовища на екстракцію ІА Ru(III) та Rh(III) в системі $M-H_2L^{1,2,9,10}-AF$ ($C_{H_2L}=4 \cdot 10^{-4}M$; $C_{AF}=6 \cdot 10^{-5}M$; $C_M=2 \cdot 10^{-5}M$; $l=0.3$ см; $\lambda=540$ нм)

Зростання оптичної густини екстрактів при збільшенні рН розчину пов'язаний з переходом ліганду з амідо- в імідольну форму та утворенням аніонних комплексів $[ML_2]^-$, які в присутності AF вилучаються наведеними вище розчинниками у формі іонних асоціатів $[ML_2]^- AF^+$. У лужному середовищі при $pH \geq 10.0$ оптична густина екстрактів зменшується, що зумовлено розкладом аніонних комплексів металів та/або гідролізом вихідних компонентів. Оптимальне «плато» значень рН реакційного середовища, при якому спостерігається максимальне вилучення ІА наведено в таблиці 3.6.

Таблиця 3.6 – Показники оптимальних умов утворення ІА Ru(III) та Rh(III) з гідрازیдами та АФ

Система	τ , хв.	$pH_{\text{опт.}}$
Ru-L ¹ -АФ	20	7.5-10.0
Ru-L ² -АФ	15	7.5-10.0
Ru-L ⁹ -АФ	10	5.5-10.0
Ru-L ¹⁰ -АФ	25	8.0-9.0
Rh-L ¹ -АФ	30	6.0-7.5
Rh-L ² -АФ	35	7.5-9.5
Rh-L ⁹ -АФ	20	4.0-7.5
Rh-L ¹⁰ -АФ	45	8.5-10.0

Таким чином, ширина оптимального інтервалу рН складає від 1.0 (у випадку системи Ru-L¹⁰-АФ) до 3.5–4.5 (системи Ru-L⁹-АФ та Rh-L⁹-АФ). З отриманих даних випливає, що серед досліджуваних в роботі лігандів, гідразид Н₂L⁹ є найоптимальнішим аналітичним реагентом для визначення та вилучення ІА Ru(III) і Rh(III). Крім того, даний реагент зміщує необхідний діапазон рН вилучення ІА металів в кислу область (за рахунок процесів,

зазначених в розділі 3.1). Це дає змогу проводити екстракцію досліджуваних металів із кислих, в тому числі і солянокислих середовищ, що є важливим для визначення ПМ, так як за багатьма аналітичними методиками та технологічними схемами переробки сировини платинові метали переводяться в хлориди [1]. Ще однією важливою перевагою Н₂L⁹ як аналітичного реагенту є те, що на кривій залежності оптичної густини екстрактів від рН є область, в якій ІА Rh(III) вилучається максимально, а ІА Ru(III) мінімально (і навпаки), що дозволяє проводити екстракцію та визначення металів в сумісній їх присутності.

Побудовані криві залежності оптичної густини екстрактів від концентрації заміщеного гідразиду або АФ показують в яких діапазонах концентрацій даних реагентів відбувається оптимальне формування іонних асоціатів (рис. 3.15 а, б). Діапазон концентрацій, в яких оптична густина екстрактів не змінюється свідчить про стан «насичення» систем та повне зв'язування іонів Ru³⁺ і Rh³⁺ в комплекс.

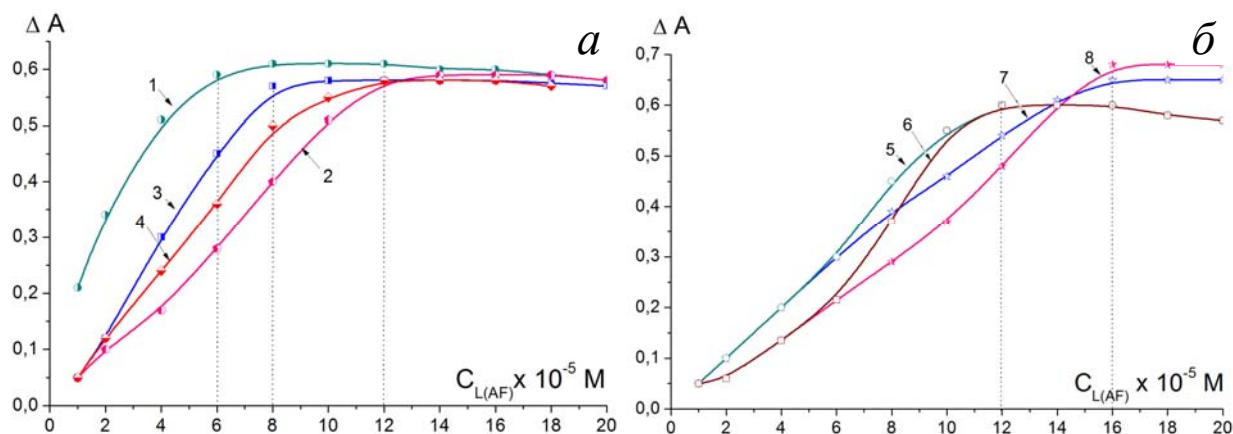


Рисунок 3.15 – Вплив концентрації гідразидів H_2L^2 , H_2L^9 та АФ на ефективність утворення та екстракції ІА Ru(III) і Rh(III):

1 – система Rh- H_2L^9 -AF, $C(\text{H}_2\text{L}^9)$ змінна, $C_{\text{Rh}^{3+}}=3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{AF}}=6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$,	змінна, $C_{\text{Ru}^{3+}}=6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{AF}}=12 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $\text{pH}=5$
2 – система Rh- H_2L^9 -AF, C_{AF} змінна, $C(\text{H}_2\text{L}^9)=6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{Rh}^{3+}}=3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $\text{pH}=5$	6 – система Ru- H_2L^9 -AF, C_{AF} змінна, $C(\text{H}_2\text{L}^9)=12 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{Ru}^{3+}}=6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$;
3 – система Rh- H_2L^2 -AF, $C(\text{H}_2\text{L}^2)$ змінна, $C_{\text{AF}}=12 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{Rh}}=4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$;	7 – система Ru- H_2L^2 -AF, $C(\text{H}_2\text{L}^2)$ змінна, $C_{\text{AF}}=16 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{Ru}}=8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$;
4 – система Rh- H_2L^2 -AF, C_{AF} змінна; $C(\text{H}_2\text{L}^2)=8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $l=0.3 \text{ см}$; $\text{pH}=9$;	8 – система Ru- H_2L^2 -AF, C_{AF} змінна; $C(\text{H}_2\text{L}^2)=16 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $l=0.3 \text{ см}$; $\text{pH}=9$.
5 – система Ru- H_2L^9 -AF, $C(\text{H}_2\text{L}^9)$	

Встановлення рівноваги екстракції є також необхідною характеристикою для екстракційних процесів. Природа гідразиду, барвника та екстрагенту є тими факторами, що впливають на встановлення часу рівноваги екстракції. Експериментальні дані показали, що збільшення тривалості екстракції сприяє росту оптичної густини (ОГ) екстрактів ІА металів (рис. 3.16 а) та після досягнення максимуму ОГ залишається практично постійною. Після певного часу екстракції ОГ починає зменшуватись (наприклад після третьої або 4-ї хвилини екстракції), оскільки при тривалій екстракції проходить реекстракція або деструкції ІА. Оптимальний час екстракції для даних аналітичних систем становить 30-40 с, а оптимальним екстрагентом виявилась суміш $\text{CHCl}_3 + \text{CCl}_4 = 1:1.5$ (таблиця 3.7). Однак, чим більша концентрація ІА в розчині, тим більшим є час встановлення рівноваги їх екстракції.

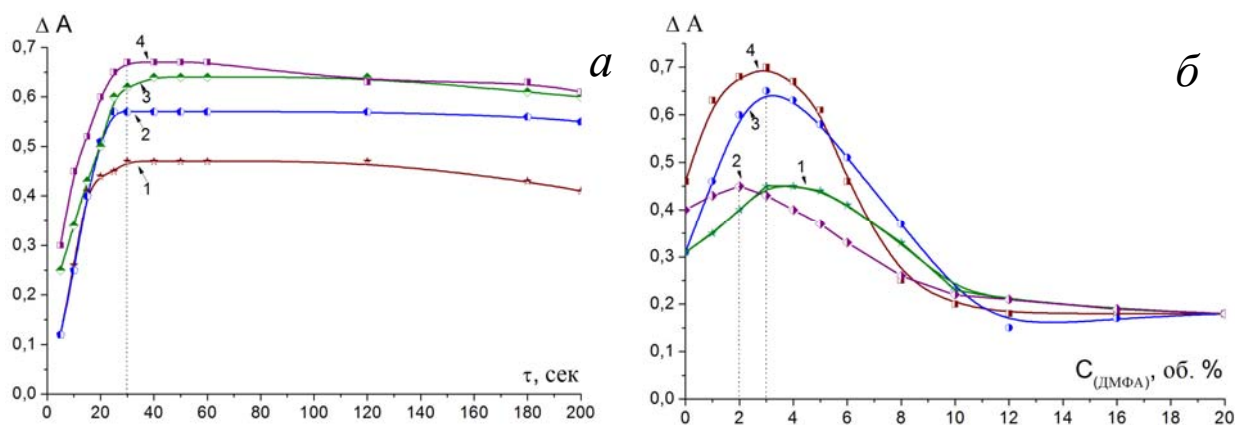
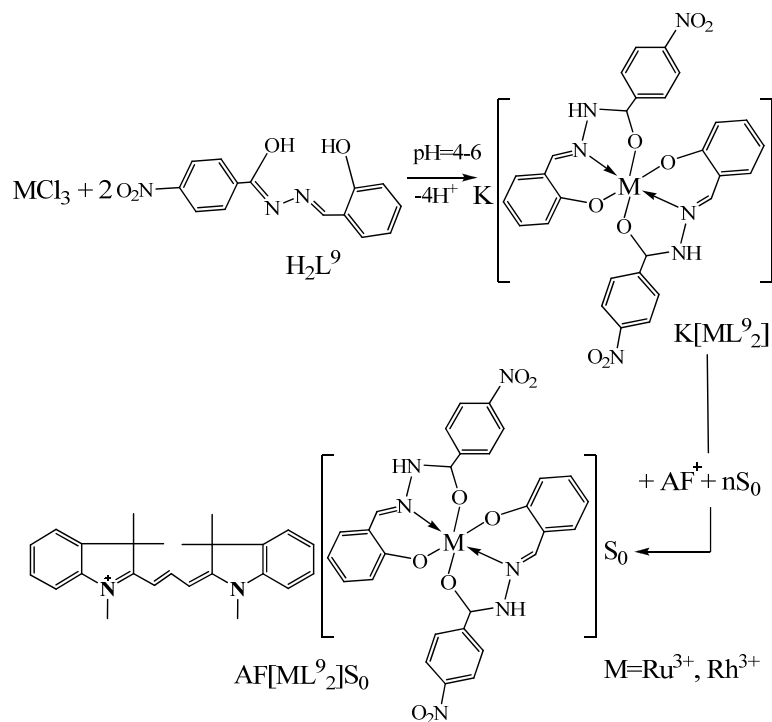


Рисунок 3.16 – Вплив часу екстракції (а) та концентрації ДМФА (б) на повноту вилучення ІА Ru(III) і Rh(III):

4 – система Ru-H₂L⁹-AF; 3 – система Rh-H₂L⁹-AF; 2 – система Rh-H₂L²-AF; 1 – система Ru-H₂L²-AF; C_{H₂L}=6·10⁻⁴ М; C_{AF}=8·10⁻⁵ М; C_М=3·10⁻⁵ М; l=0.3 см; λ=540 нм.

Для підвищення контрастності реагентів в систему введено ДМФА [469]. Експериментальні дані показали, що додавання ДМФА у водну фазу систем М-Л сприяє зменшенню екстракції «холостих розчинів» (вільних гідразонів з барвником) та підвищує оптичну густину іонних асоціатів металів (рис. 3.16 б). Це обумовлено процесами сольватації молекул ДМФА, тоді як ступінь вилучення ІА металів змінюється незначно. Однак, при збільшенні концентрації ДМФА (> 2, 3 об. % у випадку Rh(III) та > 3-4 об. % у випадку Ru(III)) ОГ екстрактів ІА починає зменшуватись. Тому до складу вихідних компонентів при розробці методики розділення Ru(III) і Rh(III) (підрозділ 2.2.9.3) вводили 2, 3 об. % ДМФА.

Склад ІА Ru(III) та Rh(III) визначали методами ізомольярних серій та зсуву рівноваг [435]. Результати методу ізомольярних серій (рис. 3.17 а) показали, що криві залежності ОГ іонних асоціатів від концентрації гідразидів/AF має згин при співвідношеннях М:Л 1:2 (криві 1, 2) та М:AF 1:1 (криві 3, 4). При застосуванні методу зсуву рівноваг (рис. 3.17 б) отримали прямі 1, 3 з кутом нахилу 64, 65° та прямі 2, 4 з кутом нахилу 42, 45°, тангенс яких відповідає значенням 2, 2 і 1, 1, що також свідчить про утворення ІА складу М:Л:AF=1:2:1 за схемою 3.7.



S_0 – екстрагент (бензол, толуол, ксилол, бутилацетат)

Схема 3.7 – Схема утворення іонного асоціату

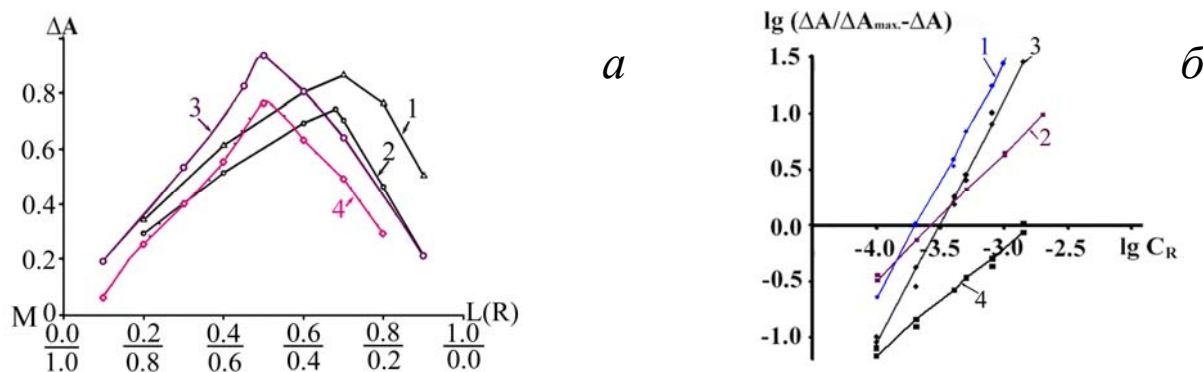


Рисунок 3.17 – Визначення співвідношення $M:L$ та $M:AF$ в ІА Ru(III) та Rh(III) методом ізомолярних серій (а) та зсуву рівноваг (б):

а – C_{M+H_2L} або $(M+AF) = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; 1, 3 – система $\text{Rh}-\text{H}_2\text{L}^9-\text{AF}$, $\text{pH}=5$; 2, 4 – система $\text{Ru}-\text{H}_2\text{L}^2-\text{AF}$; $\text{pH}=9$; $l=0.3 \text{ см}$; $\lambda=540 \text{ нм}$.

б – 1 – $\text{Rh}:\text{H}_2\text{L}^9$, $\text{tg}64^\circ=2$; 2 – $\text{Rh}:\text{AF}$, $\text{tg}45^\circ=1$; 3 – $\text{Ru}:\text{H}_2\text{L}^2$, $\text{tg}65^\circ=2$; 4 – $\text{Ru}:\text{AF}$, $\text{tg}45^\circ=1$.

В якості екстрагентів випробувані бензол, толуол, етилбензол, *o,n*-ксилол, ізоамілацетат та суміші $\text{CHCl}_3+\text{CCl}_4$ (таблиця 3.7). За показниками відсотку екстракції $R_{(\%)}$ та коефіцієнтом розподілу D найбільш ефективними виявилися ароматичні вуглеводні (бензол/толуол) та суміш $\text{CHCl}_3:\text{CCl}_4=1:1.5$.

Екстракційна здатність їх зменшується в ряді $\text{CHCl}_3:\text{CCl}_4$ (1:1.5) = толуол > бензол *o,n*-ксилол > етилбензол > ізоамілацетат.

Таблиця 3.7 – Результати розрахунку відсотку екстракції $R_{(\%)}$ та коефіцієнтів розподілу (D) ІА Ru(III) та Rh(III)

Комплекс	Розчинник	C_m до екстракції (мг/см ³)	C_m після екстракції (мг/см ³)	Rh		Ru	
				R, %	D	R, %	D
[ML ¹ ₂]AF	Бензол	0.325	0.060/0.075	85.44	5.87	81.80	4.49
	Толуол	0.325	0.032/0.042	92.23	11.87	89.81	8.81
	Етилбензол	0.325	0.058/0.062	85.92	6.11	84.95	5.64
	<i>o,n</i> -ксилол	0.325	0.047/0.051	88.59	7.76	87.62	7.07
	Ізоамілацетат	0.325	0.078/0.062	81.07	4.28	84.95	5.64
	$\text{CHCl}_3:\text{CCl}_4$	0.325	0.030/0.040	92.72	12.74	90.29	9.30
[ML ² ₂]AF	Бензол	0.580	0.083/0.075	79.85	3.96	81.80	4.49
	Толуол	0.580	0.043/0.038	89.56	8.58	90.78	9.85
	Етилбензол	0.580	0.095/0.112	76.94	3.34	72.82	2.68
	<i>o,n</i> -ксилол	0.580	0.053/0.055	87.14	6.78	86.65	6.49
	Ізоамілацетат	0.580	0.085/0.085	79.37	3.85	79.37	3.85
	$\text{CHCl}_3:\text{CCl}_4$	0.580	0.034/0.025	91.75	11.12	93.93	15.47
[ML ⁹ ₂]AF	Бензол	0.750	0.050/0.038	87.86	7.24	90.78	9.85
	Толуол	0.750	0.041/0.035	90.05	9.05	91.50	10.77
	Етилбензол	0.750	0.125/0.100	69.67	2.30	75.73	3.12
	<i>o,n</i> -ксилол	0.750	0.037/0.041	91.02	10.14	90.05	9.05
	Ізоамілацетат	0.750	0.156/0.097	62.14	1.64	76.46	3.38
	$\text{CHCl}_3:\text{CCl}_4$	0.750	0.038/0.025	90.78	9.85	93.93	15.47
[ML ¹⁰ ₂]AF	Бензол	0.112	0.038/0.048	90.78	9.85	88.35	7.58
	Толуол	0.112	0.037/0.042	91.02	10.14	89.81	8.81
	Етилбензол	0.112	0.059/0.051	85.68	5.98	87.62	7.07
	<i>o,n</i> -ксилол	0.112	0.078/0.075	81.07	4.28	81.80	4.49
	Ізоамілацетат	0.112	0.118/0.110	71.36	2.49	73.30	2.75
	$\text{CHCl}_3:\text{CCl}_4$	0.112	0.026/0.030	93.69	14.85	92.72	12.74

В оптимальних умовах комплексоутворення та екстракції визначено основні хіміко-аналітичні показники ІА: ϵ , МВ елементу по 3S-критерію, інтервал виконання закону Бугера-Ламберта-Бера, константи нестійкості (K_n) (табл. 3.8) [374, 431, 433]. Отримані експериментальні дані вказують на те, що найменшу константу нестійкості мають ІА на основі гідразиду H_2L^9 з акцепторним замісником ($K_n=(2-4)\cdot 10^{-12}$), що свідчить про утворення ним найстійкішого комплексу.

Таблиця 3.8 – Хіміко-аналітичні характеристики ІА Ru(III) та Rh(III)

Гідразон	Ru(III)			
	$\epsilon \times 10^5$	Обл. лін. ГГ., мг/см ³	МВ мг/см ³	$K_n 10^{-9}$ n=5
H₂L⁹	1.92	0.01-8.5	0.0045	0.004
H₂L²	1.35	0.01-5.5	0.0075	0.085
H₂L¹	0.98	0.01-7.3	0.0132	0.278
H₂L¹⁰	0.75	0.01-8.3	0.0225	0.704
Rh(III)				
H₂L⁹	1.77	0.004-5.8	0.0045	0.002
H₂L²	1.65	0.005-7.2	0.0077	0.002
H₂L¹	0.88	0.010-7.9	0.0100	0.015
H₂L¹⁰	0.70	0.010-8.5	0.0138	0.025

Це підтверджує закономірність впливу природи ліганду на міцність утворення зв'язку (M-L), встановлену на основі кореляції констант Гамета з параметрами Рака́ (рис. 3.9 з). Значення молярних коефіцієнтів поглинання комплексів свідчать про високу чутливість реакції, в деяких випадках на порядок більшу, ніж при використанні в екстракції відомих інших органічних реагентів, що наведено в табл. 3.9, 3.10.

Таблиця 3.9 – Порівняльна характеристика розробленого та відомих методів визначення Rh(III)

Показник	Аналоги-реагенти			Прототип ПАК	Запропонований спосіб на основі H₂L⁹
	Сульфо-алтіюкс	Сульфо-хлоро-фенолазо-роданін	Сульфо-аміно-феноли		
ϵ	7.4×10^3	6.5×10^4	6.5×10^4	7.4×10^3	1.77×10^5
λ max, нм	400	510	500	590	540
МВ, мкг/мл	0.05	0.07	0.12	0.08	0.0045-0.02
Література	470, 471	471, 115	472, 473	470, 471	431, 433

ϵ – молярний коефіцієнт світлопоглинання, МВ – нижня межа визначення

При виборі аналітичних реагентів велику увагу надають вибірковості їх взаємодії, яка залежить як від природи та структури самого реагенту, так і від умов проведення реакції. Запропонована Кульбергом концепція функціонально-аналітичної групи найкраще узагальнює опис

характеристичних груп, які мають властивість надавати селективність, або, навіть специфічність реакції з тим чи іншим іоном [469].

Таблиця 3.10 – Порівняльна характеристика розробленого та відомих методів визначення Ru(III)

Реагент Реагенти	Показники			Література
	$\epsilon \cdot 10^4$	Інтервал концентрацій, мг/л	$\lambda_{\max}$, нм	
1	2	3	4	5
Ізоамілксантоген	1.23	3.75-7.78	350	477
Сульфохлорфенолазороданін	1.60	*	500	478
α -бензилмонооксим	*	0.58-7.95	480	479
Дитіооксамид	0.88	0.48-2.7	650	474, 475,
2-нітрозо-1-нафтол	0.55	1.0-12	600	476
α -фурилмонооксим	1.60	1.0-25	555	481
6-аміно-5-нітрозо-2,4-піримідиндіол, піримідин	1.20	0.6-4.5	530	480
Тіосечовина	0.076	0.2-1.2	446	131
Роданід натрію	0.36	0.25-2.5	590	482
Ацетилацетон	0.151	0.4-20	505	114, 486
ЕДТА:H ₂ O ₂	0.77	6-30	390	483, 484
Ксиленовий оранжевий	1.20	0.32-7.3	540	485
Запропонований спосіб	19.20	0.01-8.5	540	431, 433

* – дані відсутні.

Ряд функціонально-аналітичних груп органічних реагентів, характерних для Ru(III) та Rh(III), є реакційно здатними і для інших іонів, особливо ПМ. Тому при обговоренні вибіркості реагенту слід мати на увазі специфіку умов проведення реакції: температура, рН розчину, маскування сторонніх іонів і т.д. Для підвищення селективності методу найчастіше використовують попереднє відділення визначуваного (або стороннього) компоненту. Однак, найціннішими є методи, що дозволяють визначати Ru(III) та Rh(III) на фоні супутніх елементів без попереднього відділення. В цьому випадку, крім вищезгаданих засобів підвищення вибіркості іноді використовують відмінності в швидкості комплексоутворення та оптимальному діапазоні рН вилучення досліджуваних елементів, що і було використано в даній роботі.

При дослідженні впливу сторонніх іонів на процеси комплексоутворення та екстракцію встановлено, що при надлишку реагенту визначенню Ru(III) та Rh(III) не заважають іони лужних та лужноземельних елементів, а також Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Be^{2+} , Ti^{4+} , та аніони SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} . Заважають іони Cu^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ga^{3+} , Al^{3+} , In^{3+} та рідкоземельних елементів. Їх вплив усували введенням в систему відповідних аналітичних реагентів за методиками робіт [431, 433]. При цьому встановлено, що зсув оптимального діапазону pH утворення ІА в системі $\text{M}-\text{H}_2\text{L}^9\text{-AF}$ в кислу область сприяє утворенню сторонніми іонами (Fe^{3+} , Fe^{2+} , In^{3+} , Ga^{3+} , Al^{3+}) комплексів відповідного складу, які не здатних до екстракції, що усуває вплив цих елементів на визначення Ru(III) та Rh(III).

Тому найоптимальнішою аналітичною формою для ефективного та високочутливого екстракційно-фотометричного визначення Ru(III) та Rh(III) в природних та промислових об'єктах є система $\text{M}:\text{L}^9:\text{AF}$. В основі розробленого методу визначення та розділення Ru(III) та Rh(III) лежать відмінності в швидкості та оптимальному проміжку pH утворення ІА цих елементів. Методика визначення мікрокількостей Ru(III) та Rh(III) в модельних розчинах хлоридів, сульфатів та перхлоратів, а також у промисловому електроліті родіювання або рутеніювання з домішками кольорових металів перевірена на промислових взірцях заводу “Арсенал”, на що отримано патенти України [431, 433]. Результати наведені в таблицях 3.11, 3.12.

Таблиця 3.11 – Результати визначення Rh(III) та Ru(III) в модельних розчинах ($n=6$, $P=0.95$).

№	Введено Rh, мкг/мл	Знайдено Rh, мкг/мл	S_r	Введено Ru, мкг/мл	Знайдено Ru, мкг/мл	S_r
1	2	3	4	5	6	7
1	72.8 ^[1]	72.2±0.5	0.04	81.4 ^[1]	82.0±0.8 ^[1]	0.06
2	45.5 ^[1]	45.7±0.7	0.03	55.0 ^[1]	37.4±1.2 ^[1]	0.04
3	35.0 ^[2]	35.1±0.5	0.03	25.25 ^[4]	25.00±0.2 ^[4]	0.012
4	21.3 ^[2]	21.0±0.8	0.03	25.25 ^[5]	24.95±0.5 ^[5]	0.008
5	90.0 ^[3]	88.9±1.6	0.07	—	—	—
6	17.2 ^[3]	16.9±0.7	0.05	—	—	—

^[1] – хлоридні розчини; ^[2] – хлоратні розчини; ^[3] – сульфатні розчини; ^[4] – визначення Ru(III) в присутності Rh(III) та Pd(II); ^[5] – визначення Ru(III) в присутності кольорових металів;

Таблиця 3.12 – Результати визначення Ru(III) та Rh(III) в електролітах

№	Rh			Ru		
	Знайдено методом АА, мкг/мл	Знайдено розробленим методом, мкг/мл	S _r	Знайдено методом АА, мкг/мл	Знайдено розробленим методом, мкг/мл	S _r
1	15.75	15.15±0.6	0.032	9.35	9.48±0.8	0.031
2	18.55	18.35±0.2	0.010	5.15	5.00±0.2	0.022
3	20.45	20.15±0.3	0.020	7.95	8.10±0.3	0.019
4	24.35	24.15±0.2	0.015	18.15	18.02±0.5	0.0089

3.6 Дослідження впливу умов синтезу на тип координації гідразидів H_2L^{10} , H_2L^{13} в комплексах Cu(II). Синтез, кристалічна будова та спектральні характеристики КС

Існує багато публікацій, присвячених синтезу і дослідженню властивостей комплексів гідразидів з іонами Cu^{2+} , однак, схильність останніх до полінуклеації у відповідних умовах синтезу та можливість перебування гідразидів в амідо-імідольній таутомерній рівновазі сприяє утворенню нових непередбачуваних структур. Крім того відповідне положення купруму в ряді Ірвінга-Уільямса вказує на найвищу стійкість його комплексів серед 3d-металів. На додаток, різноманіття будови координаційних поліедрів Cu^{2+} (від викривленого октаедра до плоского квадрату), зумовлене сильним впливом ефекту Яна-Теллера, дозволяє використовувати Cu(II) як модельний іон для вивчення особливостей координації полідентатних лігандів.

Тому даний підрозділ присвячено вивченню впливу таутомерних форм гідразидів H_2L^{10} , H_2L^{13} та умов синтезу на будову комплексів Cu(II), синтез яких проводили за схемами 3.8, 3.9. Експериментальні дані показали, що еквімолярна взаємодія $CuCl_2$ з H_2L^{10} (в спиртовому розчині) з концентрацією вихідних реагентів до 10 мМ призводить до утворення моноядерного комплексу $[Cu(HL^{10})Cl] \cdot H_2O$ (**115**) молекулярного типу з плоскочватратною формою координаційного поліедру та тридентатною O,N,O-координацією молекули гідразиду (схема 3.8). Четверте координаційне місце в оточенні металу займає хлорид аніон вихідної солі металу. Асиметрична комірка

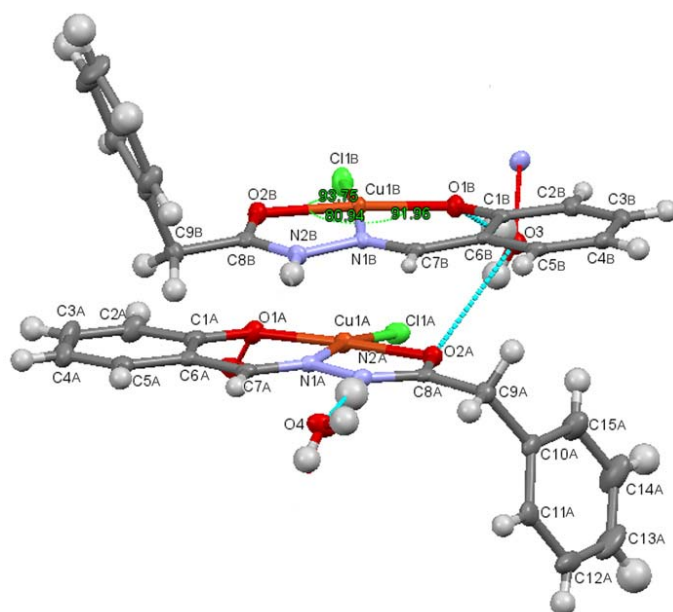
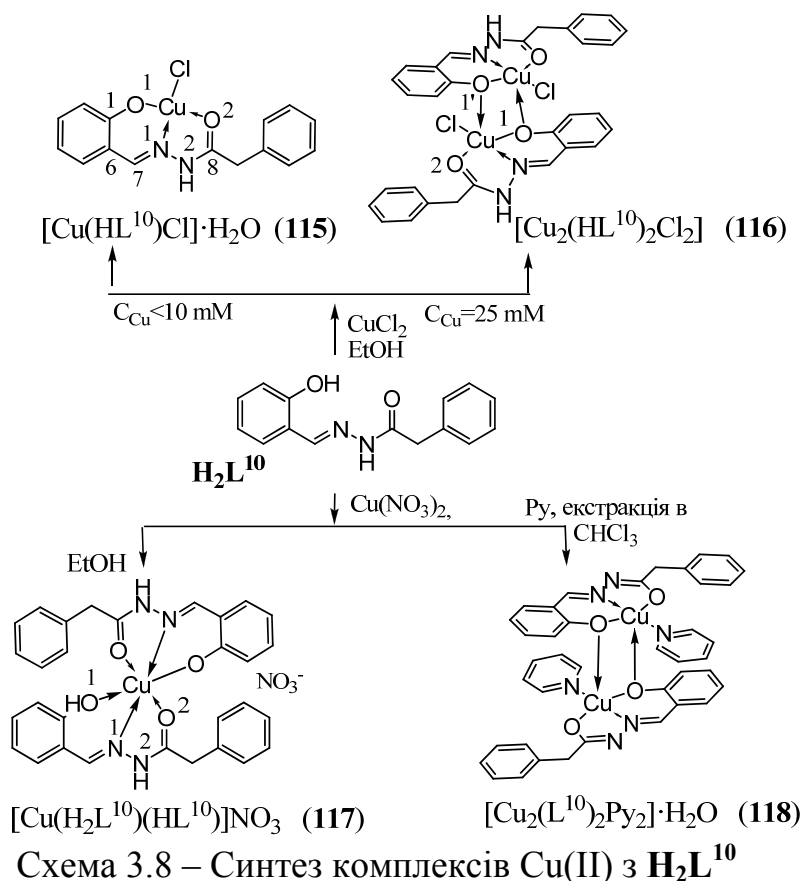


Рисунок 3.18 – Загальний вигляд координована до центрального асиметричної комірки комплексу **115** атому з утворенням шести- та п'ятичленних металоциклів з середнім відхиленням атомів від абсолютно плоскої конфігурації 0.0137 і 0.0146 Å для $\text{Cu}^{1a}/\text{N}^{1a}/\text{C}^{7a}/\text{C}^{6a}/\text{C}^{1a}/\text{O}^{1a}$ і $\text{Cu}^{1a}/\text{N}^{1a}/\text{N}^{2a}/\text{C}^{8a}/\text{O}^{2a}$, а також 0.0365 і 0.0244 Å для $\text{Cu}^{1a}/\text{O}^{1a}/\text{C}^{1a}/\text{C}^{6a}/\text{C}^{7a}/\text{N}^{1a}$ і $\text{Cu}^{1a}/\text{O}^{2a}/\text{C}^{8a}/\text{N}^{2a}/\text{N}^{1a}$. Металоцикли є копланарними в обох молекулах з

сполуки містить дві незалежні молекули комплексу (рис. 3.18), в яких координаційні поліедри купруму мають незначно викривлену плоско-квадратну будову, сформовану атомами кисню (O^1/O^3) депротонованої фенокиської і (O^2/O^4) кетоамідної груп, а також нітрогену (N^1/N^3) азометинової групи та

хлорид іоном (Cl^1/Cl^2) з середнім відхиленням від абсолютно плоскої конфігурації 0.0538 Å для $\text{Cu}^{1a}/\text{O}^{1a}/\text{O}^{2a}/\text{N}^{1a}/\text{Cl}^{1a}$ та 0.0534 Å для $\text{Cu}^{1b}/\text{O}^{1b}/\text{O}^{2b}/\text{N}^{1b}/\text{Cl}^{1b}$ відповідно. Значення прилеглих кутів знаходяться в діапазоні 80.12(6)–95.33(4)° (Додаток А, табл. А2). Молекула гідразиду

двогранним кутом між ними 1.6° та 4.1° . Значення довжин $C^{1b}-O^{1b}$ 1.319(2), $C^{8b}-N^{2b}$ 1.322(2), $C^{8b}-O^{2b}$ 1.262(2) та $C^{1a}-O^{1a}$ 1.323(2), $C^{8a}-N^{2a}$ 1.324(2), $C^{8a}-O^{2a}$ 1.254(2) Å вказують на перебування обох молекул ліганду в монодепротонованій амідній таутомерній формі.

В кристалічній структурі молекули КС формують сполучені водневими

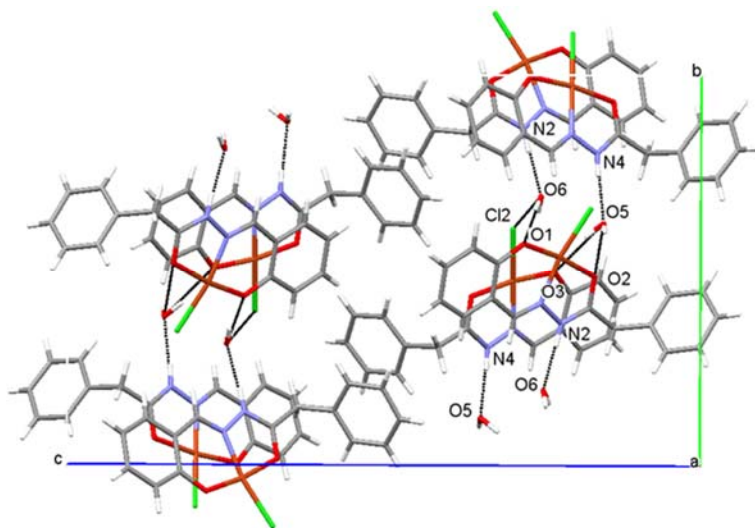


Рисунок 3.19 – Упаковка молекул комплексу **115** вздовж осі [100].

зв'язками та стекінговими взаємодіями (між планарними фрагментами ліганду) стопки вздовж напрямку [100]. Водневі зв'язки та слабкі $\pi-\pi$ і $C-H\cdots\pi$ взаємодії між бензольними фрагментами молекул лігандів сполучають між собою сусідні стопки (рис. 3.19, Додаток А, табл. А3).

При підвищенні концентрації вихідних компонентів до 25 мМ в середовищі етанолу відбувається утворення димерного комплексу $[Cu_2(HL^{10})_2Cl_2]$ (**116**) з аналогічною координацією ліганду (схема 3.8). Димеризація відбувається за участю μ_2-O фенокисьної групи, в результаті чого координаційний поліедр набуває форми викривленої тетрагональної піраміди (рис. 3.20 а, б) з параметром тетрагональності $\tau = 0.475$ [487]. Атоми O^1 (депротонованого фенокисьного ядра), O^2 (карбонільної групи), N^1 (азометинової групи) та хлорид-іон Cl^1 розміщені в екваторіальній площині. При цьому атом оксигену $O^{1'}$ другої симетрично еквівалентної молекули комплексу займає аксіальне положення та виконує місткову функцію (рис. 3.20 б). Міжатомна відстань $Cu\cdots Cu$ 3.1084(8) Å свідчить про відсутність зв'язку $Cu-Cu$. Молекула гідразиду координована до іона Cu^{2+} аналогічно комплексу **115** з реалізацією п'яти- та шестичленних хелатних металоциклів.

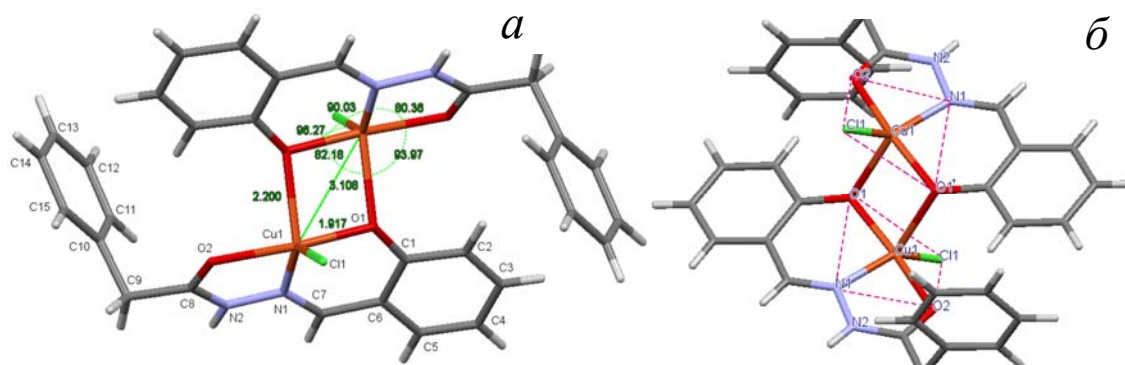


Рисунок 3.20 – Загальний вигляд асиметричної одиниці комплексу **116** (а), (б – штрих пунктирними лініями показано остов піраміди)

Середнє відхилення атомів від абсолютно плоскої конфігурації для $\text{Cu}^1/\text{O}^1/\text{C}^1/\text{C}^6/\text{C}^7/\text{N}^1$ та $\text{Cu}^1/\text{N}^1/\text{N}^2/\text{C}^8/\text{O}^2$ не перевищує 0.105 та 0.0262° . Двогранний кут між площинами становить 9.7° . Значення довжин зв'язків C^1-O^1 $1.332(3)$, C^8-N^2 $1.324(4)$, C^8-O^2 $1.250(3)$ Å вказують на координацію ліганду в монодепротонованій амідній таутомерній формі. Довжини зв'язків Cu^1-O^1 ($1.916(2)$ Å) та $\text{Cu}^1-\text{O}^{1'}$ ($2.200(2)$ Å) відрізняються на 0.284 Å, що свідчить про їх різну функцію в будові комплексу (окисген $\text{O}^{1'}$ розташований у вершині деформованої піраміди, в той час як O^1 складає остов піраміди) (Додаток А, табл. А4).

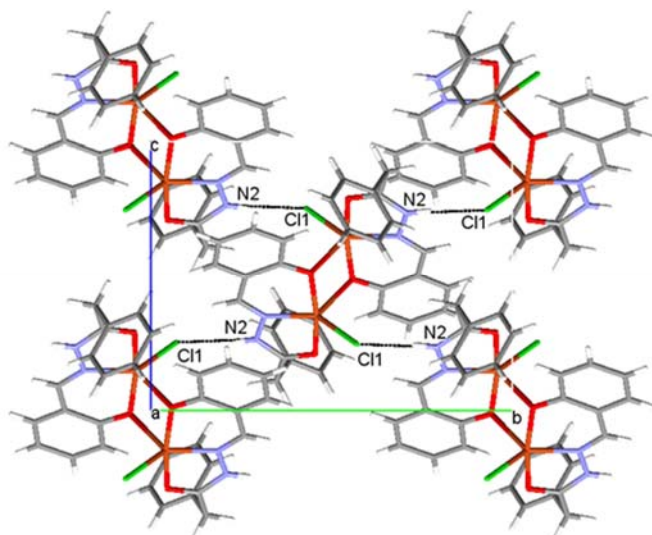


Рисунок 3.21 – Упаковки молекул КС **116**. Проекція подана вздовж осі $[100]$

Взаємодії $\text{C}-\text{H} \dots \pi$ між бензильними фрагментами лігандів призводять до утворення стопок молекул КС **116** вздовж напрямку $[010]$, які сполучені між собою водневими зв'язками та слабкими Ван-дер-Ваальсовими взаємодіями (рис. 3.21, Додаток А, табл. А5).

Взаємодія $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ з двократним надлишком гідрозиду H_2L^{10} призводить до утворення моноядерного біс-лігандного комплексу $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^{10})(\text{HL}^{10})] \cdot \text{NO}_3 \cdot (\mathbf{117})$ з

А, табл. А6). Молекула ліганду, яка координована в екваторіальній площині, формує плоскі металоцикли з середнім відхиленням від абсолютно плоскої конфігурації 0.0635 Å для $\text{Cu}^1/\text{O}^1/\text{C}^1/\text{C}^6/\text{C}^7/\text{N}^1$ та 0.0018 Å для $\text{Cu}^1/\text{O}^2/\text{C}^8/\text{N}^2/\text{N}^1$. Металоцикли, розміщені в аксіальній площині, мають деформацію з середнім відхиленням 0.1541 (для шестичленного) та 0.1216 Å (для п'ятичленного), що пов'язано з видовженням аксіальних зв'язків. Бензольні ядра 2-фенілацетальдегідного фрагменту знаходяться поза площиною металоциклів. Торсіонні кути складають $88.0(1)^\circ$ для $\text{N}^2/\text{C}^8/\text{C}^9/\text{C}^{10}$ та $-91.1(9)^\circ$ для $\text{N}^4/\text{C}^{23}/\text{C}^{24}/\text{C}^{25}$ відповідно.

Така нестандартна координація ліганду ускладнює встановлення будови координаційних сполук подібного типу без використання методу монокристалного РСА. В асиметричній комірці молекули комплексів є макроциклічними димерами завдяки водневим зв'язкам $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ між координованими атомами оксигенів депротонованої та недепротонованої

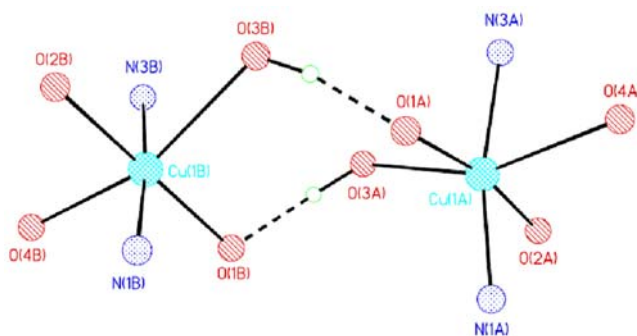


Рисунок 3.23 – Фрагмент макроциклічного димеру КС 117

феноксильної групи гідразиду (рис. 3.23). Елементарна комірка складається з чотирьох незалежних молекул комплексу, на які припадають по чотири NO_3^- і H_2O та одна молекула етанолу.

Макроциклічні димери об'єднані розгалуженою системою $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$, $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ водневих зв'язків (Додаток А, табл. А7).

При еквімолярній взаємодії $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ з H_2L^{10} в спиртово-піридиновому середовищі, що сприяє підвищенню рН, гідрозид перебуває в імідольній таутомерній формі з утворенням димерного комплексу $[\text{Cu}_2(\text{L}^{10})_2\text{Py}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (118), в якому координаційні поліедри купруму мають незначно деформовану тетрагонально-пірамідальну будову зі значенням параметру тетрагональності $\tau = 0.074$. Аналогічно КС 116, димеризація відбувається за участю μ_2 місткового оксигену феноксильного ядра. (рис. 3.24). Четверту екваторіальну

позицію в координаційному поліедрі займає молекула піридину (схема 3.10).

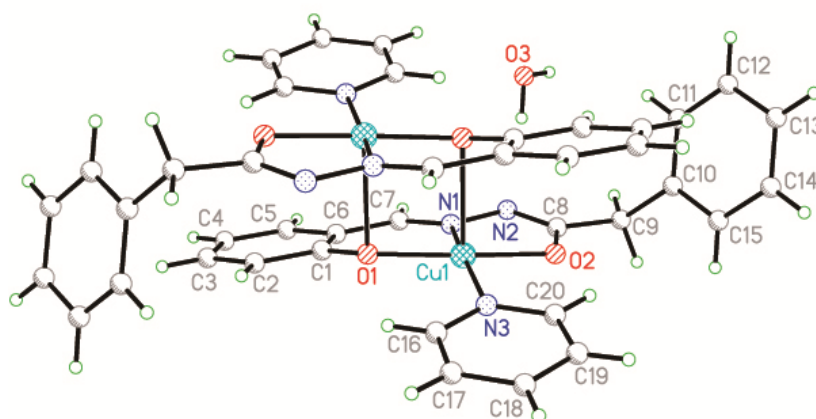


Рисунок 3.24 – Загальний вигляд асиметричної комірки комплексу **118**

На відміну від **116**, молекули гідразону в комплексі **118** координовані в бідепротонованій імідольній таутомерій формі, про що свідчать значення довжин зв'язків C^1-O^1 1.325(3), C^8-N^2 1.313(4), C^8-O^2 1.288(3) Å, а також відсутність протону біля атому N^2 [488] (Додаток А, табл. А8). Крім того, перебування гідразону в імідольній таутомерій формі призводить до видовження зв'язку N^1-N^2 в комплексі на 0.037 Å порівняно з димером **116**, в якому даний гідразон перебуває в амідній таутомерій формі. Це зумовлено формуванням в КС **118** спряженої системи зв'язків $C^8-N^2-N^1-C^7$. Аналогічно КС **116**, в комплексі **118** розміщення μ_2-O^1 у вершині тетрагональної піраміди зумовлює видовження зв'язку $Cu-(\mu_2)O^1$ (2.558(2) Å, рис. 3.25).

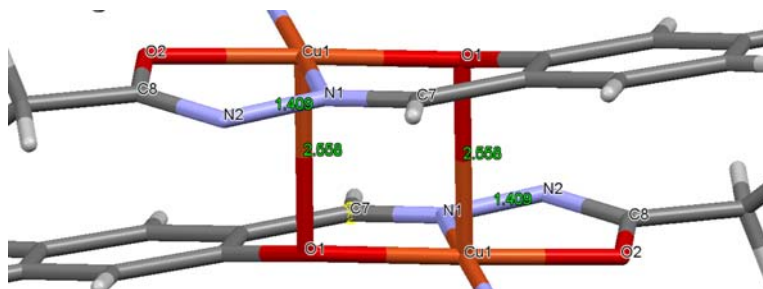


Рисунок 3.25 – Фрагмент димеру **118** із показом значень видовжених зв'язків. Середнє відхилення атомів від абсолютно плоскої конфігурації для шестичленного $Cu^1/O^1/C^1/C^6/C^7/N^1$ та п'ятичленного $Cu^1/N^1/N^2/C^8/O^2$ металоциклу не перевищує 0.0603 та 0.0394 Å. Значення двогранного кута між площинами становить 8.9°.

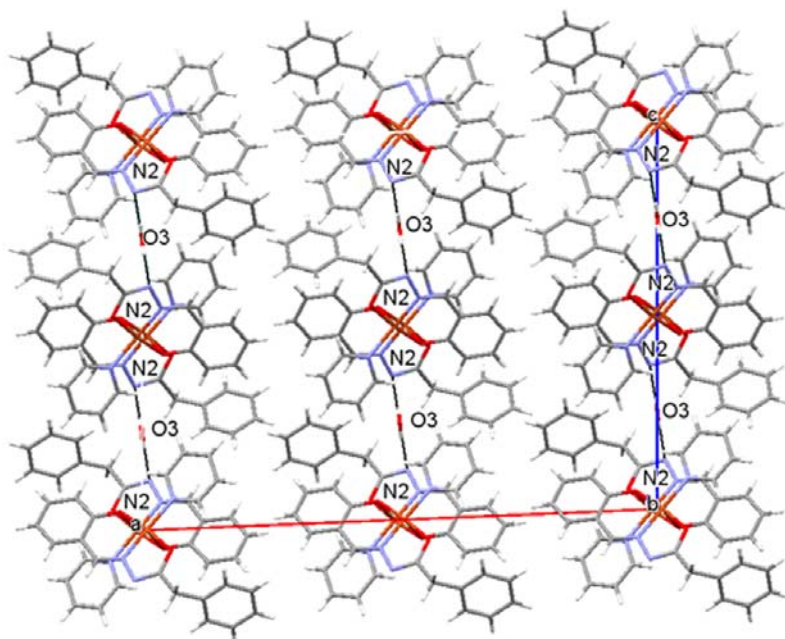


Рисунок 3.26 – Упаковки молекул комплексу **118**. Проекція подана вздовж осі [010] (рис. 3.26, Додаток А, табл. А9).

В кристалічній упаковці вздовж напрямку [010] молекули комплексу утворюють стопки завдяки взаємодіям С-Н... π між бензольними фрагментами сусідніх молекул гідразиду. Стопки об'єднані між собою системою водневих зв'язків $O^3-H^{4A} \dots N^2$ вздовж осі [001]

З отриманих даних випливає, що, аналогічно комплексам Ru(III) і Rh(III), гідразид H_2L^{10} вступає у взаємодію з іонами Cu(II) як тридентатний ліганд з характерною для нього O,N,O хелатною координацією. Подібно до КС Ru(III), збільшення концентрації вихідної солі Cu(II) в розчині сприяє утворенню біядерних координаційних сполук, а середовище піридину обумовлює перехід гідразиду H_2L^{10} в імідольну таутомерну форму, що забезпечує взаємодію ліганду у формі дианіону. Однак, на відміну від іонів Ru^{3+} і Rh^{3+} , за рахунок сильного ефекту Яна-Теллера, іони Cu^{2+} формують комплекси з плоско-квадратною, квадратно-пірамідальною та октаедричною геометрією координаційних поліедрів з відповідним ступенем тетрагональності.

Тому викликало інтерес дослідження взаємодії іонів Cu^{2+} з полідентатним гідразоном H_2L^{13} , який крім O,N,O-донорних центрів містить S-метил-бензтіазол, здатний у відповідних умовах синтезу до координації.

Взаємодія еквімолярних концентрацій (10^{-2} М) вихідних компонентів в середовищі піридину при кімнатній температурі призводить до утворення координаційного полімеру **119** (схема 3.9).

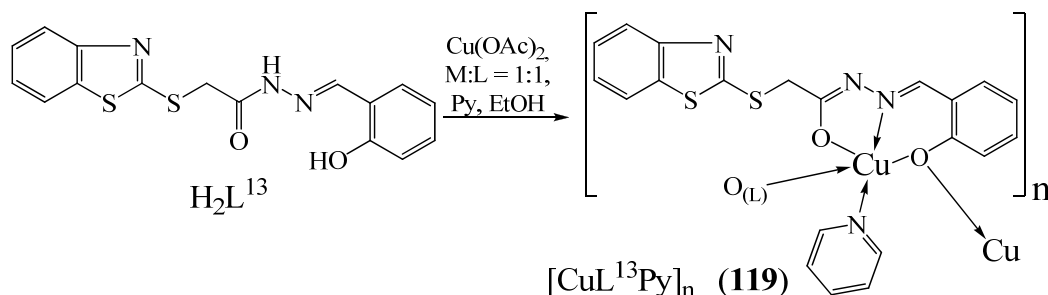


Схема 3.9 – Схема синтезу комплексу Cu(II) з H_2L^{13}

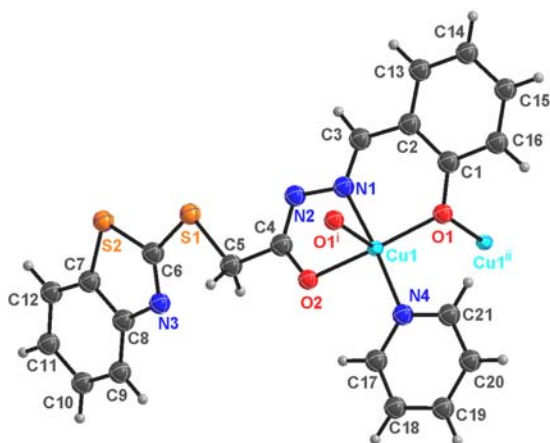


Рисунок 3.27 – Загальний вигляд мономерної одиниці полімерного комплексу **119**

Як і в попередніх КС, молекули H_2L^{13} координовані тридентатно, а підвищення концентрації реагентів сприяє полінуклеації іонів Cu(II) з утворенням зв'язку Cu-O-Cu. При цьому, середовище піридину обумовлює перехід гідрозиду з амідної в імідольну таутомерну форму та додаткову координацію молекул Py з утворенням зв'язку Cu-N_{Py}. Однак, масивний S-метил-бензтіазольний фрагмент залишається не задіяним в координації до центрального іону металу. Кристалографічно незалежна комірка КС **119** складу $[CuL^{13}Py]_n$ містить одну мономерну одиницю комплексу (рис. 3.27). Атом купруму формує викривлене квадратно-пірамідальне координаційне оточення CuN_2O_3 , сильно видовжене в напрямку вершини, що є подібним до вище описаних димерних комплексів **116** та **118**. Молекули гідрозиду координовані тридентатно в бідепротонованій імідольній таутомерній формі (про що свідчать довжини зв'язків C⁴-O² 1.298(3), C⁴-N² 1.303(3), N¹-N² 1.405(3) Å та відсутність гідрогену біля N² гідрозогрупи) з утворенням спряжених шести- і п'ятичленних металоциклів (Додаток А, табл. А11). Плоско-квадратна основа координаційного поліедру побудована за рахунок координації молекули піридину з формуванням зв'язку Cu-N⁴ 1.999(2) Å. Довжини зв'язків Cu-O і Cu-N в даній структурі добре корелюють із структурою **118**.

Як і в попередніх КС, молекули H_2L^{13} координовані тридентатно, а підвищення концентрації реагентів сприяє полінуклеації іонів Cu(II) з утворенням зв'язку Cu-O-Cu. При цьому, середовище піридину обумовлює перехід гідрозиду з амідної в імідольну таутомерну форму та додаткову координацію молекул Py з утворенням зв'язку Cu-N_{Py}. Однак, масивний S-метил-бензтіазольний фрагмент залишається не задіяним в

Форма координаційного поліедру купруму є незначно викривленою з суміжними кутами в діапазоні $80.71(9)$ – $99.22(8)^\circ$. Відстань Cu–Cu між двома сусідніми атомами в полімерному ланцюжку складає $3.5640(5)$ Å.

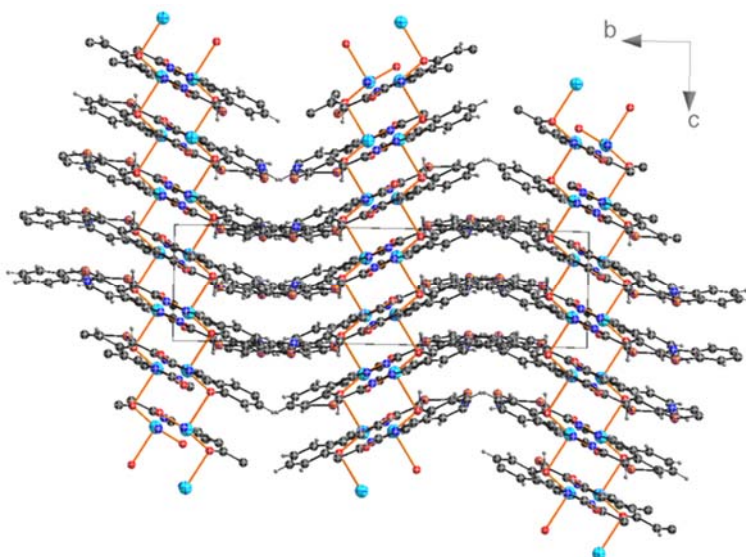


Рисунок 3.28 – Кристалічна упаковка полімерного комплексу **119**

П'ятичленний металоцикл $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{O}^2/\text{C}^4/\text{N}^2/\text{N}^1$ має плоску будову з відхиленням від середньоквадратичної площини 0.0327 Å. В свою чергу, шестичленний металоцикл має конформацію конверта з дієдричним кутом $22.60(15)^\circ$ між площинами $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{O}^1/\text{N}^1$ і $\text{O}^1/\text{C}^1/\text{C}^2/\text{C}^3/\text{N}^1$. Піридинове ядро є копланарним до плоско-квадратної основи поліедру. Міжплощинний кут між $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{O}^1/\text{O}^2/\text{N}^1/\text{N}^2$ і $\text{N}^2/\text{C}^{17}-\text{C}^{21}$ становить $11.02(14)^\circ$.

Кристалічна упаковка комплексу **119** містить 1D зигзагоподібні ланцюги (Cu–O–Cu) вздовж напрямку $[001]$ (рис. 3.28). Суміжні полімерні ланцюги в кристалі утворюють слабкі π – π стекінгові взаємодії між бензтіазольними кільцями.

3.6.1 Спектральні характеристики комплексів Cu(II) з N'-(2-гідроксибензиліден)-2-фенілацетогідразидом (H_2L^{10})

У короткохвильовій області ІЧ-спектру H_2L^{10} розміщено ряд смуг поглинання, що відповідають валентним коливанням кристалізаційної води (3463 см^{-1}), OH фенокиської групи (3207 см^{-1}), NH гідрозгрупи (3181 см^{-1}), $=\text{CH}$ бензольного і фенокиського ядер ($3065, 3039\text{ см}^{-1}$) та ν_{as} і ν_{s} $-\text{CH}_2-$ фенілацетоальдегідної групи при $2903, 2812\text{ см}^{-1}$ (рис. 3.29, крива 1).

На відміну від вільного від координації H_2L^{10} , у височастотній області ІЧ-спектрів комплексів **115**, **116** відсутні СП $\nu(\text{OH})$ фенокиського ядра, що пов'язано з його депротонуванням при комплексоутворенні (рис. 3.29, криві 2, 3). Валентні коливання NH даних сполук зміщені в

довгохвильову область на $\Delta\nu=15/45\text{ см}^{-1}$. Водночас з цим, батохромного зсуву зазнають також і СП $\nu(=\text{CH})$ та $\nu(-\text{CH}_2-)$ на $30\text{--}35\text{ см}^{-1}$.

ІЧ спектр комплексу **117** (крива 4) є подібним до спектру вільного

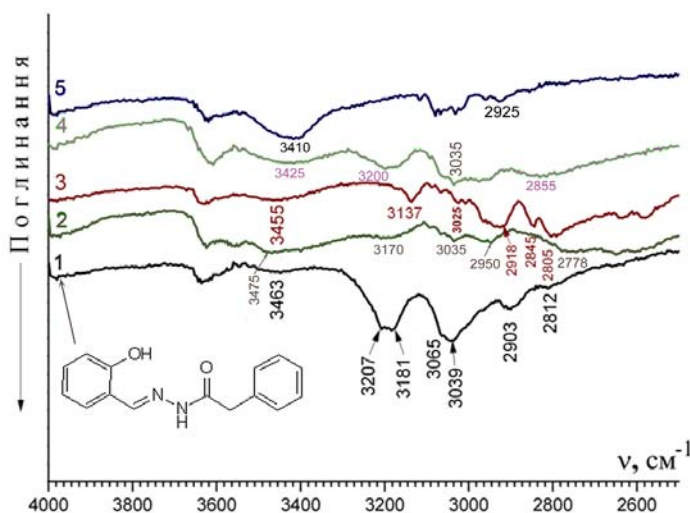


Рисунок 3.29 – Високочастотна область ІЧ- спектрів H_2L^{10} (крива 1) та КС **115–118** (криві 2–5)

$\nu(\text{OH})$ та $\nu(\text{NH})$, що характеризує перебування координованого гідрозиду в імідольній бідепротонованій таутомерній формі. СП валентних коливань $=\text{CH}$ ароматичних ядер КС **115–118** знаходяться в діапазоні $3080\text{--}2950\text{ см}^{-1}$. Асиметричні і симетричні валентні коливання $-\text{CH}_2-$ проявляються в області $2924\text{--}2778\text{ см}^{-1}$ (табл. 3.13).

Діапазон ІЧ-спектрів $1800\text{--}200\text{ см}^{-1}$ гідрозиду H_2L^{10} та його комплексів містить цілий ряд характеристичних смуг поглинання. При комплексоутворенні найбільших зміщень зазнають СП в діапазоні $1800\text{--}1200\text{ см}^{-1}$, тому в подальшому положення СП аналізували, перш за все, саме в цьому діапазоні частот. Широка СП $1668\text{--}1654\text{ см}^{-1}$ в ІЧ-спектрі H_2L^{10} належить валентним коливанням карбонільної ($\text{C}=\text{O}$) групи (табл. 3.13). Дублетна смуга $1617, 1602\text{ см}^{-1}$ обумовлена валентними коливаннями азометинового фрагменту ($\text{C}=\text{N}$). СП при $1560, 1485$ та 1452 см^{-1} зумовлені коливаннями ароматичних кілець (бензольного ядра та фенокиського фрагменту). СП при 1363 та 1273 см^{-1} належать коливанням зв'язку ($\text{C}-\text{O}$) фенокиського ядра та скелетному коливанню гідрозогрупи.

гідрозиду з незначними зміщеннями характеристичних смуг поглинання. Як і в спектрі H_2L^{10} , коливанням кристалізаційної води відповідає широка мало інтенсивна СП при 3425 см^{-1} . Валентним коливанням OH та NH відповідає розширена СП в діапазоні $3200\text{--}3165\text{ см}^{-1}$.

Високочастотна область ІЧ-спектру **118** не містить СП

В ІЧ-спектрах усіх комплексів присутні вузькі слабо виражені смуги поглинання деформаційних коливань (Н-О-Н) кристалізаційної води (за виключенням комплексу **117**, спектр якого містить більш інтенсивні СП, що пов'язане з великою кількістю кристалізаційної води).

Таблиця 3.13 – Положення характеристичних смуг поглинання в ІЧ спектрах H_2L^{10} та комплексних сполук **115-118** (ν , cm^{-1})

Сполука	$\nu(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O}}$	$\nu(\text{OH})_{\text{PhOH}}$	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{=CH})_{\text{Ar}}$	$\nu(\text{CH}_2)$	$\nu(\text{C=O})$ + $\delta(\text{NH})$	$\nu(\text{C=N})$	$\delta(\text{H}_2\text{O})$	$\nu(\text{M-N})$	$\nu(\text{M-Cl})$
H_2L^{10}	3463	3207	3181	3065, 3039	2903 _{as} , 2812 _s	1668, 1654	d 1617, 1602	—	—	—
115	3475	—	3170	3067, 3036, 2984	2855 _{as} , 2778 _s	br 1600	1621	1651	325	288
116	3455	—	3137	3065, 3025, 2967	2918 _{as} , 2845 _s	br 1595	1620	1655	321	275
117	3425	3200	3165	3065, 3036, 2953	2855 _{as} , 2790 _s	br 1600	1625	1655	324	—
118	3410	—	—	3080, 3067, 3034, 3017, 2960	2924 _{as} , 2855 _s	—	d 1615, 1603	1656	321	—

as, s – асиметричні та симетричні коливання; d – дублет; br – широка СП

В спектрах КС **115-117** СП валентних коливань карбонільної групи зміщені в низькочастотну область на 68 cm^{-1} , що обумовлено її координацією до іона металу, і, як наслідок, призводить до перекривання СП $\nu(\text{C=O})$ з $\delta(\text{NH})$. При цьому СП коливань вуглецевого скелету 2-ацетальдегідного фрагменту зазнають незначного гіпсохромного зсуву на $7\text{--}10 \text{ cm}^{-1}$, в той час як СП коливань феноксильного ядра – батохромного на $20\text{--}16 \text{ cm}^{-1}$, що зумовлено участю групи (PhO) у формуванні металоциклу. Крім того, в ІЧ-спектрах усіх координаційних сполук СП скелетних коливань (-C-N-N-C-) та $\nu(\text{C-O})_{\text{PhO}}$ зазнають гіпсохромного зсуву відповідно на $2/27/7/15$ та $20/27/20/12 \text{ cm}^{-1}$. На відміну від КС **115-117** в ІЧ спектрі **118** замість СП $\nu(\text{C=O})$ присутня смуга поглинання валентних коливань $(\text{C-O})_{\text{imidol}}$ при 1218 cm^{-1} , що свідчить про перебування гідразида в імідольній таутомерній формі.

Довгохвильова область усіх комплексів включає СП $\nu(\text{Cu-N})$, а у випадку КС **115**, **116** присутні ще і СП $\nu(\text{Cu-Cl})$, табл. 3.13.

Оглядовий ЕСП вільного від координації ліганду містить ряд смуг поглинання, що відповідають електронним переходам $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ в бензольному та ароматичному ядрах (при 45835, 43640 cm^{-1}), в азометиновій групі $\text{C}=\text{N}$ (37095, 35715, 34425 cm^{-1}) та карбонільній групі (31960–29900 cm^{-1}) (рис. 3.30, крива 1).

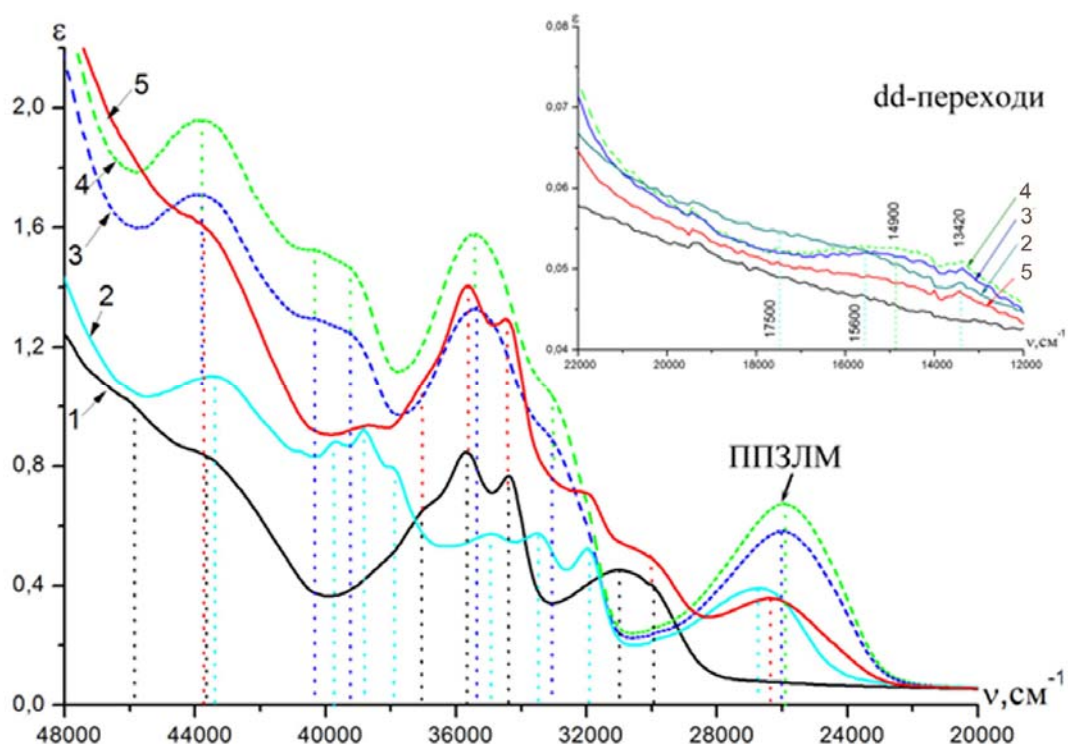


Рисунок 3.30 – Електронні спектри поглинання H_2L^{10} (крива 1) та КС **115-118** (криві 4, 3, 5, 2)

ЕСП комплексів **115**, **116** є схожими (рис. 3.30, криві 4, 3), що вказує на однакову їх будову в розчині, хоча в твердому стані вони є різними. В обох комплексах плечеподібні СП $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ переходів в ароматичних ядрах (43850 та 40321 cm^{-1}) зазнають зміщення в довгохвильову область на 1900 та 3100 cm^{-1} , в той час як СП $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ переходів в $\text{C}=\text{N}$ та $\text{C}=\text{O}$ групах зміщені в короткохвильову область, що опосередковано свідчить про формування в комплексах зв'язків Cu-O_{PhO} , $\text{Cu} \leftarrow \text{N}_{\text{C}=\text{N}}$ та $\text{Cu} \leftarrow \text{O}_{\text{C}=\text{O}}$. На відміну від вихідного гідразиду, спектри обох комплексів містять широкую СП переходів з переносом заряду з ліганду на метал (ППЗЛМ) при 25910 та

26017 cm^{-1} . Широка СП $d-d$ переходів даних комплексів спостерігаються в діапазоні частот 15500-14400 та 13420 cm^{-1} , що відповідають переходам $B_{1g} \rightarrow B_{2g}$ та $B_{1g} \rightarrow A_{1g}$.

Положення СП в спектрах ЕСП комплексу **117** (крива 5) подібне до вихідного гідразиду (крива 1). Відмінністю між ними є наявність в ЕСП КС **117** смуг поглинання ППЗЛМ при 26295 cm^{-1} та $d-d$ переходів при 14250 cm^{-1} . При цьому СП $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ переходів карбонільної групи $\text{C}=\text{O}$ має два максимуми при 29900 та 31890 cm^{-1} , що свідчить про їх нееквівалентність та вказує на можливу дисоціацію КС з вивільненням в розчин молекул ліганду.

Спектр комплексу **118** значно відрізняється від попередніх (рис. 3.30, крива 2) наявністю гебінковоподібної СП в діапазоні частот 39700-37900, яка відповідає $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ електронним переходам в піридиновому ядрі. На відміну від КС **115-117**, СП $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ переходів $\text{C}=\text{N}$ груп в спектрі КС **118** зазнають суттєвого зміщення в довгохвильову область на 780-920 cm^{-1} , що свідчить про формування спряженої системи зв'язків $-\text{C}=\text{N}-\text{C}=\text{N}-$, характерної для імідольної таутомерної форми гідразиду. СП dd -переходів спостерігаються в діапазоні частот 17500, 15600, 13420, що відповідають переходам $B_{1g} \rightarrow E_g$, $B_{1g} \rightarrow B_{2g}$ та $B_{1g} \rightarrow A_{1g}$. СП ППЗЛМ проявляються при 26725 cm^{-1} .

3.7 Висновки до розділу 3

1. Заміщені гідразиди H_2L^1 - H_2L^{12} вступають в реакцію з іонами рутенію(III) і родію(III) як дво-, або тридентантні ліганди з утворенням комплексів катіонного, аніонного або молекулярного типу та реалізацією в них п'яти- і шестичленних хелатних металоциклів, що залежить від рН.
2. Встановлено наступну закономірність:
 - для отримання комплексів з амідною формою гідразидів реакції слід проводити в кислому середовищі. При цьому ацилгідразиди реагують у

формі одноосновної кислоти, що призводить до утворення комплексів Ru(III) та Rh(III) переважно катіонного або молекулярного типу;

- в сильно кислому середовищі надлишок іонів H^+ обумовлює часткове «екранування» карбонільної групи, що знижує її нуклеофільність і призводить до утворення комплексів молекулярного типу з бідентатною координацією досліджуваних гідразидів без участі ($\text{C}=\text{O}$) в формуванні координаційного зв'язку;
 - в слаболужному середовищі домінує імідольна таутомерна форма гідразидів, внаслідок чого вони вступають в реакцію комплексоутворення з іонами Ru^{3+} і Rh^{3+} в ролі двохосновної кислоти. В результаті утворюються (в залежності від стехіометрії вихідних компонентів) комплексні сполуки переважно аніонного або молекулярного типу;
 - при збільшенні концентрації вихідних компонентів до сантимольного їх вмісту в розчині, відбувається утворення біядерних комплексних сполук Ru(III) з бідентатною координацією гідразидів. В залежності від рН, два атоми металу зв'язані між собою або через містковий кисень депротонованої гідроксильної групи фенольного ядра, або через містковий атом хлору вихідної солі металу;
 - більшість комплексів аніонного та катіонного типу є розчинними у воді, що робить їх перспективними для медико-біологічних досліджень.
3. Вивчено вплив донорних та акцепторних замісників в гідрازیдах на спосіб їх координації до іонів Ru^{3+} і Rh^{3+} . Показано, що кореляція $\nu(\text{C}=\text{N})$ азометинової групи з константами Гамета σ_R та параметром Ракá (**B**) є достовірним індикатором зміни відносної міцності зв'язку метал-ліганд. Встановлено, що в ряді лігандів із зміною замісників від донорного (CH_3) до акцепторного (NO_2), значення параметру **B** зменшується, що зумовлено домінуванням в комплексах з акцепторним замісником переважно дативного зв'язку $\text{M}-\text{O}_L$, який призводить до зміцнення зв'язку $\text{M}-\text{L}$ в цілому. Тому комплекси, які містять гідразиди з акцепторними замісниками є

найстійкішими, що підтверджено розрахунком констант нестійкості цих комплексів (методом Комаря та зсуву рівноваг).

4. Показано ефективність спектральних методів (ІЧ, ЕСП, РФС) в дослідженні відповідної таутомерної форми гідразидів. При цьому встановлено наступні закономірності:
 - формування спряженої системи зв'язків -C=N-N=C- імідольної таутомерної форми гідразидів супроводжується гіпсохромним зміщенням в ЕСП смуг поглинання $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ переходів C=N груп в комплексах;
 - координація амідної таутомерної форми гідразидів супроводжується низькочастотним зміщенням $\nu(\text{C=O})$ в ІЧ-спектрах на $\Delta\nu=20\text{-}45\text{ см}^{-1}$, в той час як імідольної - зникненням СП $\nu(\text{C=O})$ та появою коливання одинарного зв'язку $(\text{C-O})_{\text{imidol}}$;
 - амідна координувана таутомерна форма гідразидів з акцепторними замісниками в РФС обумовлює найбільше підвищення значень $E_{\text{зв. Ru3d}_{5/2}}$ (з 281.1 до 282.5 eV) та $\text{Rh3d}_{5/2}$ (з 309.6 до 312.0 eV). Найменшим значенням $E_{\text{зв. Ru3d}_{5/2}}$ та $\text{Rh3d}_{5/2}$ відповідають комплекси з бідентатною або імідольною формою координуваних лігандів. При координації ліганду до металу атомом азоту з утворенням зв'язку $(\text{M} \leftarrow \text{N}_{(\text{L})})$ значення $E_{\text{зв. N1s}}$ в комплексах зростають на $\Delta E_{\text{зв. N1s}} = 0.50\text{-}0.95\text{ eV}$.
5. При вивченні термічної поведінки комплексів Ru(III) та Rh(III) з ГСА виявлено наступну закономірність:
 - при нагріванні комплекси піддаються деструкції, яка проходить ступінчасто через поетапне відщеплення спочатку кристалізаційної води, фрагментів органічних лігандів, іонів хлору у формі молекул HCl , координаційної води з подальшим окисненням продуктів терморозкладу киснем повітря, що призводить до утворення кінцевих продуктів – твердого залишку оксидів металів.
6. Встановлено здатність аніонних комплексів Ru(III) та Rh(III) утворювати іонні асоціати з катіоновим барвником астрафлосином. Виявлено різну

швидкість та оптимальний проміжок рН їх утворення, що використано для розробки екстракційно-фотометричного методу вилучення та розділення цих металів як окремо, так і в сумісній їх присутності в модельних розчинах, а також в промислових електролітах (родіювання або рутеніювання). Найбільш перспективним аналітичним реагентом для цієї мети виявився гідразид H_2L^9 , який здатний переходити в імідольну форму та утворювати іонні асоціати при $pH > 5$, що є важливим, так як в діапазоні $pH = 5-7$ усувається вплив більшості сторонніх іонів. Розроблений метод дозволяє проводити визначення Ru(III) та Rh(III) в сумісній присутності, а також в присутності інших кольорових металів (кобальт, нікель, залізо, мідь), що є важливим для аналізу промислових об'єктів.

7. Аналогічно комплексам Ru(III) і Rh(III), гідразида реагують з іонами Cu(II) як тридентатні ліганди з характерною для них O,N,O хелатною координацією. Подібно до КС Ru(III), збільшення концентрації вихідної солі Cu(II) в розчині сприяє утворенню біядерних та полімерних КС. На відміну від іонів Ru^{3+} і Rh^{3+} , за рахунок сильного ефекту Яна-Теллера, іони Cu^{2+} формують комплекси з плоско-квадратною, квадратно-пірамідальною та октаедричною геометрією координаційних поліедрів з відповідним ступенем тетрагональності.
8. Встановлено, що комплекс Cu(II) з гідразидом, який містить додатковий бензтіазольний гетероцикл, є 1D полімерним за рахунок утворення слабких $\pi-\pi$ стекінгових взаємодій між гетероароматичними ядрами.

РОЗДІЛ 4

КОМПЛЕКСИ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ З ФУНКЦІОНАЛЬНО ЗАМІЩЕНИМИ ІМІНАМИ: САЛЦИЛАЛЬДІМІНОМ HL^{14} ТА $E(Z)$ -ІЗОМЕРАМИ ГІДРОКСИІМІНООЦТОВИХ КИСЛОТ $\text{H}_2\text{L}^{15,16}$

Спільним для лігандів HL^{14} та $\text{H}_2\text{L}^{15,16}$ є наявність азометинової групи ($-\text{C}=\text{N}-$), яка може відігравати роль хромофору та/або вступати в донорно-акцепторну взаємодію з іонами металів. Літературні дані, наведені в розділі 1.3 свідчать, що, в залежності від природи замісників, азометини можуть виступати в ролі моно-, бі-, чи полідентатних ациклічних або хелатних O,O-, O,N-, N,N-лігандів, що мають широке застосування в практиці препаративного синтезу.

Особливістю будови HL^{14} є розташування функціональної групи $\text{CH}=\text{N}$ в α -положенні відносно феноксильного ядра та β -положенні відносно атому нітрогену піридину, що обумовлює його здатність вступати в реакцію з іонами перехідних металів в ролі бідентатно-хелатуючого реагенту або N' -донорного монодентатного ліганду.

Поєднання $-\text{CH}=\text{N}$ з $-\text{OH}$ утворює гідроксиіміногрупу $-\text{CH}=\text{N}-\text{OH}$, яка є основою сполук класу оксимів, здатних координуватися до катіонів через O-, або N-донорний центр. Тому оксими з іонами перехідних металів утворюють стійкі комплекси хелатного і нехелатного типу, що обумовлює їх застосування як реагентів або екстрагентів в аналітичній хімії і гідрометалургії. Аналіз літературних даних розділу 1.6 показав, що для комплексних сполук поліфункціональних оксимів характерна висока протипухлинна, антимікробна та фунгіцидна активність. Тому такі комплекси є перспективними об'єктами для розробки нових лікарських засобів.

Особливістю будови використаних в роботі ізомерів $\text{H}_2\text{L}^{15,16}$ є поєднання в складі їх молекул трьох функціональних фрагментів: оксимної ($-\text{CH}=\text{N}-\text{OH}$) і карбоксильної ($-\text{COOH}$) груп та 2-амінотіазольного ядра, геометрія розташування яких обумовлює можливість формування стійких п'яти- і шестичленних хелатних металоциклів. Подібно іншим амбідентатним

сполукам, для досліджуваних лігандів характерна конкурентна координація, що визначає можливість одержання моно-, бі-, або поліядерних комплексів різної будови з широким спектром фізико-хімічних властивостей, необхідних для їх практичного застосування.

4.1 Вплив рН середовища на спосіб координації саліцилальдіміну HL^{14} та будову різнотипних комплексів Rh(III) і Pd(II)

Як і для заміщених гідразидів, ключовим фактором, що впливає на будову комплексів перехідних металів з саліцилальдіміном HL^{14} є рН середовища. Взаємодія Pd(II) з HL^{14} в кислому середовищі (рН=2.0-2.5) при нагріванні $t=45\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводить до утворення комплексу **120** з монодентатною координацією ліганду тільки атомом нітрогену піридинового кільця (сх. 4.1).

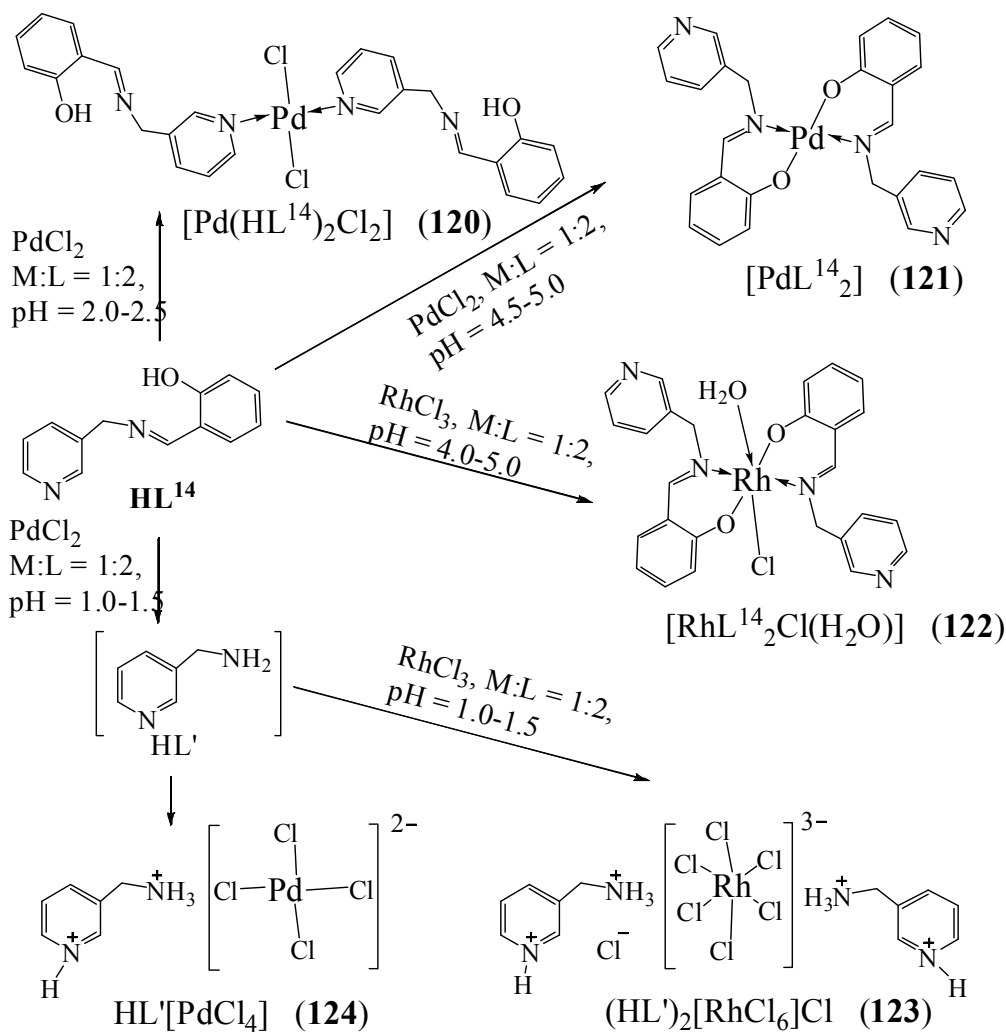


Схема 4.1 – Схема синтезу комплексів **120–123**

Інші вакантні координаційні місця в оточенні металу займають хлорид-аніони вихідної солі металу. N,O-Донорні атоми азометинової та феноксильної груп залишаються незадіяними в координації, що може бути пояснено конкурентною координацією «м'якого» атому паладію до «м'якого» піридинового нітрогену та проведенням реакції в кислому середовищі, при якому депротонування $(\text{OH})_{\text{PhOH}}$ є ускладненим.

Підвищення рН середовища до 4.5-5.0 та нагрівання (80 °C) реакційної суміші протягом 30 хв призводить до утворення ВКС **121**, **122** з бідентатною координацією ліганду та реалізацією шестичленного хелатного металоциклу в координаційному вузлі (схема 4.1). На відміну від КС Pd(II), вакантні координаційні місця в оточенні Rh(III) займають хлорид-аніон та молекула води, що пов'язано з відмінністю електронної будови даних іонів.

Особливістю азометинів є їх здатність в сильно кислому середовищі піддаватися гідролізу з розкладом на вихідні компоненти: амін і альдегід. Тому взаємодія вихідних компонентів в таких умовах без нагрівання протягом декількох діб (8-10) призводить до гідролізу **HL**¹⁴ з утворенням піридин-3-іл-метанаміну **HL'** з подальшим його протонуванням по двом атомам нітрогену. В результаті утворюються іонні асоціати **123**, **124**. Методом РСА встановлено, що в якості катіону в них виступає протонований амін, загальний позитивний заряд якого компенсують комплексні аніони $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ та $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ (схема 4.1). Такого типу сполуки відіграють важливу роль в біохімії, так як проявляють високу біологічну активність, зокрема протипухлинну [79, 80].

4.1.1 Структура іонних асоціатів $(\text{HL}')_2[\text{RhCl}_6]\text{Cl} \times 2\text{CHCl}_3$ (**123**) та $\text{HL}'[\text{PdCl}_4]$ (**124**) за даними РСА

Асиметрична комірка асоціату **123** складу $(\text{HL}')_2[\text{RhCl}_6]\text{Cl} \times 2\text{CHCl}_3$ містить катіон піридин-3-іл-метанаміну $[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2]^{2+}$, молекулу сольвенту CHCl_3 , аніони хлору та комплексного гексахлорородіату(III) $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ (рис. 4.1 а), які займають відповідні положення на спарених осях. Центральний атом металу формує координаційний вузол характерної для нього октаедричної будови, у вершинах якого розташовані шість еквівалентних

аніонів Cl^- з довжиною зв'язків $\text{Rh-Cl}^1/\text{Rh-Cl}^2/\text{Rh-Cl}^3$ 2.3508(11)/2.3571(10)/2.3607(11) Å (Додаток Б, табл. Б2). Відхилення Cl-Rh-Cl кутів від ідеальних (90 і 180°) складає 1.5° . Піридинові ядра мають плоску будову з середнім відхиленням 0.005 Å. Всі катіони і аніони об'єднані в єдину структуру. Відстані між атомами хлору гексахлорородіату(III) та атомами гідрогену амінного та піридинового нітрогенів знаходяться в межах $3.105(4)$ - $3.338(4)$ Å, характерних для водневих зв'язків (Додаток Б, табл. Б3). Лінійні та кутові характеристики для **144** наведено в додатку Б (табл. Б2).

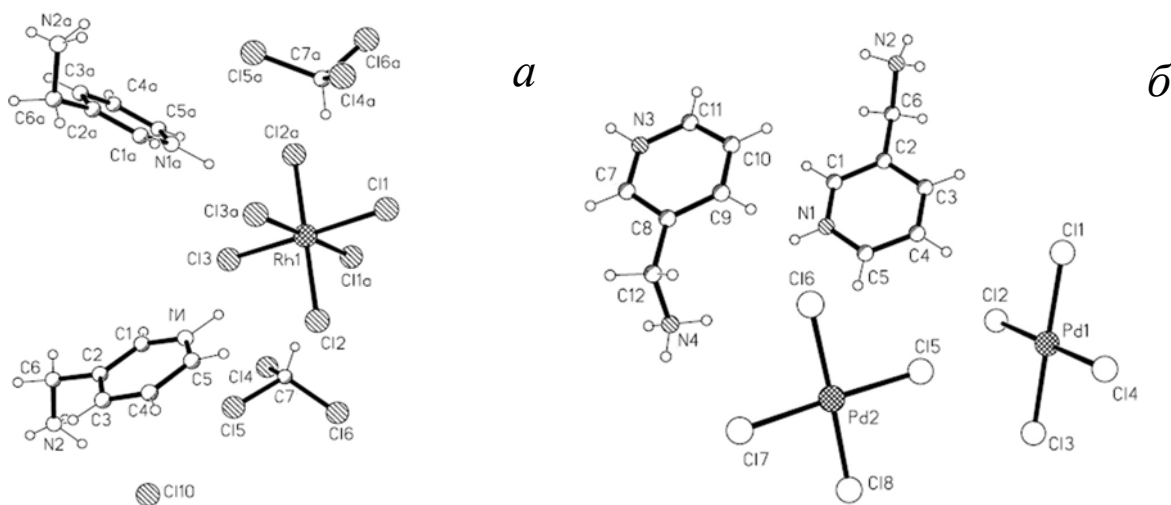


Рисунок 4.1 – Структура комплексів **123** (а) і **124** (б)

Асиметрична комірка асоціату **124** складу $\text{HL}'[\text{PdCl}_4]$ містить дві незалежні молекули іонного асоціату, що складаються з дикатіону піридин-3-іл-метанаміну $[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2]^{2+}$ та аніону $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ (рис. 4.1 б). Обидва атоми металу в комплексних аніонах $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ формують характерні для нього координаційні поліедри плоско-квадратної будови. Середнє відхилення від абсолютно плоскої конфігурації не перевищує 0.0117 для $\text{Pd}^1\text{Cl}^1\text{Cl}^2\text{Cl}^3\text{Cl}^4$ та 0.0265 Å для $\text{Pd}^2\text{Cl}^5\text{Cl}^6\text{Cl}^7\text{Cl}^8$. Довжини зв'язків Pd-Cl для обох комплексних аніонів знаходяться в межах 2.301 - 2.321 Å (Додаток Б, табл. Б2). Піридинові ядра мають також плоску будову з середнім відхиленням від плоскої конфігурації 0.005 та 0.069 Å. Аніони та катіони з'єднані між собою в 3-D структуру кристалу. Як і в попередній КС **123**, відстані між атомами хлору тетрачлоропаладату $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ та атомами гідрогену протонованих аміногрупи і нітрогену піридинового ядра знаходяться в межах $3.153(4)$ - $3.368(4)$ Å,

характерних для водневих зв'язків (Додаток Б, табл. Б4). Лінійні та кутові характеристики для **145** наведено в додатку Б (табл. Б2).

4.1.2 Спектральні характеристики координаційних сполук Rh(III) та Pd(II) на основі саліцилальдіміну HL¹⁴

Електронні спектри поглинання сполук. До складу HL¹⁴ входять три хромофорні групи: фенокисьне і піридинове ядра та азометинова HC=N група, що однозначно має вплив на характер спектру сполук.

Оглядовий спектр ЕСП вільного ліганду містить смуги поглинання з максимумами при 46500, 38660, 37000 та 31500 см⁻¹, які відповідають $\pi \rightarrow \pi^*$ і $n \rightarrow \pi$ електронним переходам фенокисьного і піридинового ядер та (C=N) азометинового угруповання (рис. 4.2 а), що повністю узгоджується з літературними даними [415].

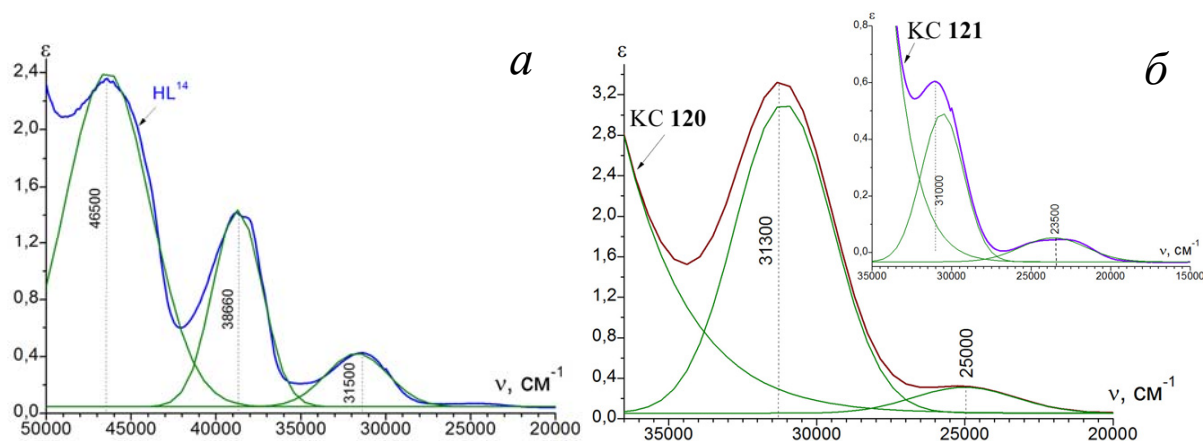


Рисунок 4.2 – Електронні спектри поглинання HL¹⁴ (а) та KC **120** і **121** (б)

В спектрі комплексу **120** смуга, що характеризує $n \rightarrow \pi$ переходи C=N-групи, не зазнає суттєвого зміщення, що може опосередковано свідчити про відсутність участі азометинового угруповання в координації до металу (рис 4.2 б). На відміну від KC **120**, в спектрі комплексів **121**, **122** смуга поглинання $n \rightarrow \pi$ переходів C=N групи зазнає зміщення в довгохвильову область на ~300-500 см⁻¹, що вказує на її участь в координації до іона металу (рис 4.2 б) та опосередковано свідчить про утворення зв'язку $M \leftarrow N_{C=N}$. В короткохвильовій області спектру (>34000 см⁻¹) даних KC СП переходів $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ ароматичних ядер перекриваються з СП розчинника ДМФА, що робить її неінформативною для інтерпретації. Смуги поглинання в діапазоні 25000-24800 (KC **120**, **121**) та 23500 см⁻¹ (KC **122**) відповідають d-d-переходам

в іонах Pd^{2+} та Rh^{3+} , що свідчить про плоско-квадратну (для іонів Pd^{2+}) та псевдооктаедричну (для Rh^{3+}) форму координаційних поліедрів [29, 58].

В ЕСП іонних асоціатів **123**, **124** СП d-d електронних переходів в іонах Rh^{3+} та Pd^{2+} проявляються при 21200 см^{-1} і 24300 см^{-1} , що є характерним для сполук, які містять комплексні аніони $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ та $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ з октаедричною і плоско-квадратною формою координаційного вузла [29].

Інфрачервоні спектри поглинання сполук. В спектрах комплексів **121**, **122** смуга поглинання азометинового зв'язку (при 1630 см^{-1} в ліганді **HL**¹⁴) зміщена в низькочастотну область на 20 см^{-1} , що свідчить про участь атому нітрогену (C=N)-групи в донорно-акцепторній взаємодії при координації

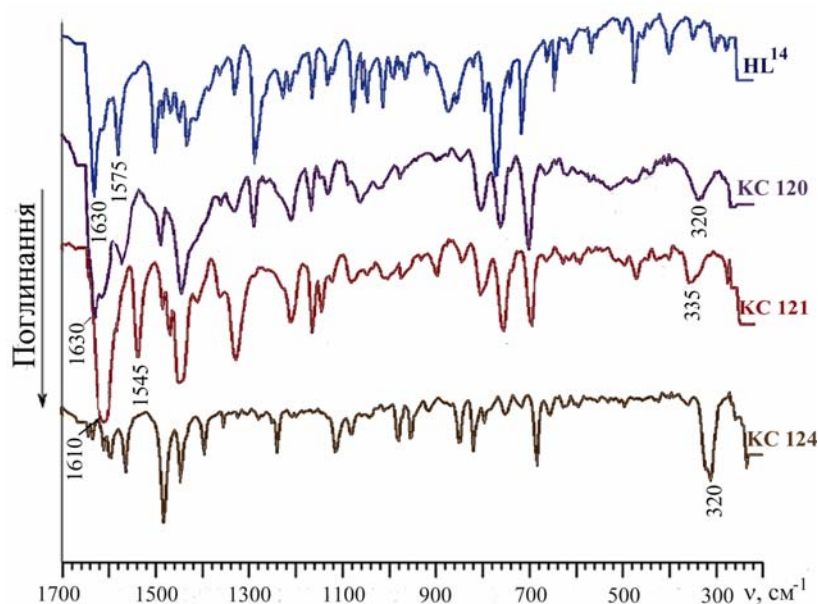


Рисунок 4.3 – ІЧ-спектри **HL**¹⁴ та комплексів **120**, **121**, **124**

ліганду до металу (рис. 4.3). Смуги валентних коливань ароматичного кільця в спектрах даних КС зміщені у низькочастотну область на 30 см^{-1} , в той час як СП піридину не зазнають яких-небудь змін, що вказує на участь тільки фенокиського фрагменту в комплексоутворенні.

В ІЧ спектрі КС **120** положення СП $\nu(\text{C}=\text{N})$ є аналогічним до некоординованої молекули ліганду, що виключає участь азометинового угруповання в утворенні координаційного зв'язку. Разом з тим, про утворення зв'язку $\text{Pd} \leftarrow \text{N}_{\text{py}}$ свідчить пониження частоти $\nu(\text{Py})$ на 20 см^{-1} . В низькочастотній області даних комплексів присутні чітко виражені СП $\nu(\text{M}-\text{Cl}_{\text{к}})$ в діапазоні $320\text{--}335\text{ см}^{-1}$.

На відміну від комплексів **120-122**, в ІЧ-спектрах іонних асоціатів **123**, **124** відсутні характерні смуги поглинання $\nu(\text{C}=\text{N})$ азометинової групи та $\nu(\text{C}-\text{C})$ фенокиського ядра. Натомість, спектр містить слабо інтенсивні дублетні СП, характерні для деформаційних коливань $\delta(\text{NH})$ при 1600 см^{-1} . Останнє

свідчить про відсутність в складі сполук азометинового угруповання. Разом з тим, смуга поглинання піридинового ядра зміщена в довгохвильову область на 30 см^{-1} , що може бути обумовлено протонуванням наявного в сполуках піридинового фрагменту. Низькочастотна область спектрів містить інтенсивні СП $\nu(\text{M}-\text{Cl}_k)$ при 320 см^{-1} .

Рентгенофотоелектронна спектроскопія сполук. Положення максимумів $\text{Pd}3d_{5/2}$ (338.6 еВ для КС **121**) та $\text{Rh}3d_{5/2}$ (311.9 еВ для **122** і 311.4 еВ для **123**) ліній в РФС комплексів свідчить про двохвалентний стан Pd(II) та трьохвалентний стан Rh(III) [417, 458, 459, 377]. Відмінність значень $E_{3\text{В}}$ $\text{Rh}3d_{5/2}$ в комплексах родію обумовлена гетероатомним координаційним оточенням металу та різним способом локалізації координаційного зв'язку. Адже іон Rh^{3+} в комплексі **122** оточений атомами хлору, нітрогену та кисню молекул саліцилальдіміну та води, яка (як уже зазначалось в розділі 3.2) відіграє роль акцептору, що підвищує $E_{3\text{В}}$ металу.

При розкладанні лінії $\text{N}1s$ ліганду HL^{14} на гаусові компоненти отримано дві складові з $E_{3\text{В}}$ $\text{N}1s$ – 399.1 та 400.1 еВ, які відповідають двом нееквівалентним атомам нітрогену в молекулі саліцилальдіміну, що входять до складу піридинового та азометинового угруповання (рис. 4.4 а).

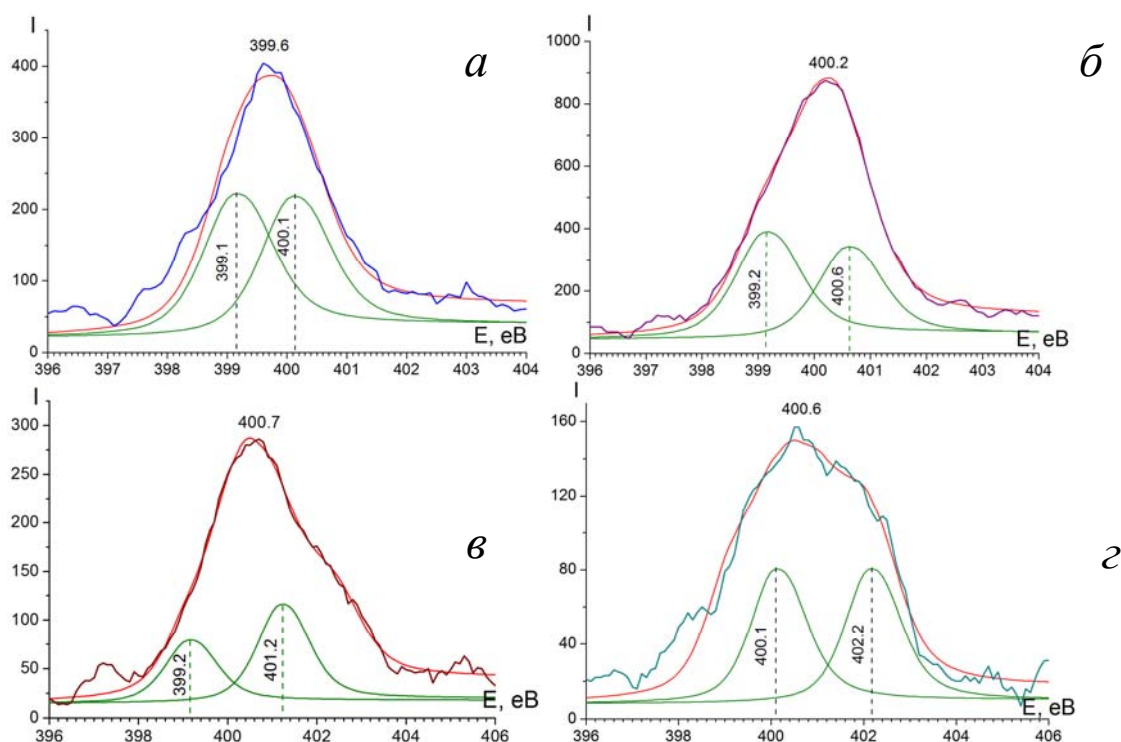


Рисунок 4.4 – $\text{N}1s$ -лінії в РФС HL^{14} (а) та комплексів **121-123** (б-г)

В РФС комплексів **121**, **122** спостерігається значне зміщення максимуму основної лінії N1s на $\Delta E_{зв}$ 0.6 та 1.1 eV, що пов'язано з особливістю природи центрального атому та способу координації лігандів. Аналогічного зміщення зазнає компонента, яка відповідає азометиновому атому нітрогену, що підтверджує участь його в формуванні донорно-акцепторного зв'язку ($M \leftarrow N$) (рис. 4.4 б, в).

Значне зміщення ($\Delta E_{зв} N1s = 1.0$ eV) загальної N1s-лінії (яка складається з двох компонент при 400.1 та 402.2 eV) спостерігається також і в РФС КС **144**, що обумовлено протонуванням атомів нітрогену аміногрупи і піридинового ядра при комплексоутворенні (рис. 4.4 з).

Спектроскопія ЯМР ^1H та ^{13}C досліджуваних сполук. Положення відповідних сигналів ядер протонів та карбонів в спектрах ЯМР ^1H та ^{13}C знаходяться у відповідності із запропонованим вище способом координації саліцилальдіміну HL^{14} до Rh(III) та Pd(II) (табл. 4.1).

У спектрі ЯМР ^1H комплексу **120** (табл. 4.1) синглет протону групи OH ліганду зберігається, а сигнали протонів піридинового кільця, які знаходяться біля атому нітрогену, зазнають суттєвого слабопольного зміщення на $\Delta\delta = +(0.597 - 0.382)$ м.ч., що вказує на координацію даного нітрогену до центрального атома металу та опосередковано свідчить про утворення зв'язку $Pd \leftarrow N_{py}$. Незначне зміщення ($\Delta\delta = 0.022 - 0.049$ м.ч.) сигналів протонів фенокиської групи виключає участь її у формуванні координаційного зв'язку.

Спектри ЯМР ^1H комплексів **121**, **122** є подібними з практично таким же характером зміщення протонних сигналів, що вказує на аналогічну координацію в них молекул ліганду HL^{14} . На відміну від КС **120**, в спектрі даних координаційних сполук синглет OH групи відсутній, що викликано її депротонуванням внаслідок координації HL^{14} до металу. Водночас з цим, суттєвого зміщення ($\Delta\delta = +0.694 - 0.56$, м.ч.) в слабе поле зазнають сигнали протонів фенокиської групи, що опосередковано свідчить про утворення зв'язку $Pd-O_{PhO}$. При цьому, синглет ($=CH$) азометинової групи зміщується на 0.255-0.247 м.ч. в слабе поле спектру, що підтверджує участь її в формуванні металоциклу [377].

Таблиця 4.1 – Дані ЯМР ^1H для HL^{14} та комплексів **120-124**

Сполука	δ , м. ч			
	-OH	-CH=	$\text{PyH}+\text{ArH}$	-CH ₂ -
HL^{14}	13.243 с	8.784 с	8.624 д, J=1.9 Гц, 1H; 8.526 д, J=5.1 Гц, 1H; 7.790 д, J=8.1 Гц, 1H; 7.525 д, J=7.5 Гц, 1H; 7.438-7.335 м, 2H; 6.984-6.896 м, 2H	4.881 с
120	12.243 с	8.939 с	9.221 д, J=1.9 Гц, 1H; 8.854 д, J=5.4 Гц, 1H; 8.755 д, J=8.1 Гц, 1H; 7.868 д, 8.4 Гц, 1H; 7.460-7.522 м, 2H; 6.935-7.023 м, 2H	4.232 р. с
121	—	9.039 с	8.865 д, J=1.9 Гц, 1H; 8.755 д, J=5.2 Гц, 1H; 8.459, д, J=8.1 Гц, 1H; 8.186 д, 8.4 Гц, 1H; 8.074-8.039 м, 2H; 7.678-7.631 м, 2H	4.155 р. с
122	—	9.031 с	8.874 д, J=1.9 Гц, 1H; 8.655 д, J=5.2 Гц, 1H; 8.553 д, J=8.4 Гц, 1H; 8.195 д, J=8.4 Гц, 1H; 7.998-7.952 м, 2H; 7.592-7.664 м, 2H	4.249 р. с
123	—	—	8.999 д, J=1.9 Гц, 1H; 8.874 д, J=5.4 Гц, 1H; 8.657 м, 1H; 8.551 м, 1H	4.271-4.214 м
124	—	—	8.857 д, J=1.9 Гц, 1H; 8.777 д, J=5.4 Гц, 1H; 8.459 м, 1H, 8.186 м 1H	4.175-4.114 м

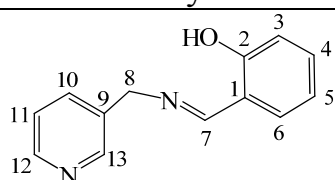
с – синглет, р. с. – розширений синглет, д – дублет, м – мультиплет.

В спектрах ЯМР ^1H іонних асоціатів **123**, **124** присутні сигнали протонів піридинового ядра (табл. 4.1) та протонованої аміногрупи $(\text{NH}_3)^+$ при 8.45/8.65 м.ч. Крім того, спектр КС **123** містить синглет сольватованих молекул хлороформу при 7.28 м.ч.. На відміну від комплексів хелатного типу, в спектри даних КС відсутні сигнали протонів фенокиської групи, а сигнали протонів -CH₂- мають вид мультиплету при $\delta=4.271\text{-}4.114$ м.ч, що є наслідком спин-спінової взаємодії між протонами груп NH_3 та -CH₂-.

У спектрі ЯМР ^{13}C комплексу **122** відбувається суттєве зміщення сигналів карбону фенокиської групи (табл. 4.2), що опосередковано свідчить про утворення зв'язку $(\text{Rh}-\text{O})_{\text{PhO}}$. Крім того, суттєвий слабопольний зсув сигналів C^7 ($\Delta\delta= -11.758$ м.ч.) та C^8 ($\Delta\delta= -19.778$ м.ч.) вказує на формування зв'язку $\text{Rh}\rightarrow\text{N}_{(\text{C}=\text{N})}$ (табл. 4.2). При цьому, сигнали карбонів

піридинового кільця значних зміщень не зазнають, що виключає участь атому нітрогену у формуванні донорно-акцепторного зв'язку [423].

Таблиця 4.2 – Дані ЯМР ^{13}C для HL^{14} та комплексу **122**

Сполука	δ , м. ч.
	59.427 C ⁸ ; 116.403 C ³ ; 118.678 C ¹ ; 123.602 C ⁶ ; 124.545 C ⁵ ; 131.736 C ⁴ ; 132.456 C ¹⁰ ; 134.198 C ⁹ ; 135.455 C ¹¹ ; 148.449 C ¹² ; 149.023 C ¹³ ; 160.310 C ² ; 167.019 C ⁷
122	39.649 C ⁸ ; 122.970 C ³ ; 126.356 C ¹ ; 129.498 C ⁶ ; 130.550 C ⁵ ; 131.489 C ⁴ ; 133.472 C ¹⁰ ; 136.354 C ⁹ ; 135.553 C ¹¹ ; 149.152 C ¹² ; 149.796 C ¹³ ; 154.726 C ² ; 155.261 C ⁷ .
$\Delta\delta$	+7.678 C ¹ , -5.584 C ² , +6.567 C ³ , -0.247 C ⁴ , +6.005 C ⁵ , +5.896 C ⁶ , -11.758 C ⁷ , -19.778 C ⁸ , +2.156 C ⁹ , +1.016 C ¹⁰ , +0.098 C ¹¹ , +0.703 C ¹² , +0.773 C ¹³

Таким чином, характер спектрів ЯМР ^1H та ^{13}C досліджуваних КС повністю узгоджується з висновками про монодентатну координацію HL^{14} в КС **120** та бідентатно-циклічну – в КС **121**, **122**, зроблених на основі спектрів ІЧ, ЕСП та РФС.

Отже, результати розділу 4.1 показали, що, аналогічно заміщеним гідрازیдам $\text{H}_2\text{L}^{1-13}$, саліцилальдімін HL^{14} здатний вступати у взаємодію з іонами перехідних металів як моно- або бідентатний ліганд, що залежить від умов синтезу (особливо рН) та природи металу. В сильно кислому середовищі проходить гідроліз HL^{14} з утворенням піридин-3-іл-метанаміну з подальшим його протонуванням по двом атомам нітрогену. В результаті утворюються іонні асоціати, в яких заряд комплексного аніону компенсується катіоном, в ролі якого виступає протонований амін.

4.2 Вплив ізомерії гідроксиімінооцтових кислот H_2L^{15} , H_2L^{16} на спосіб їх координації з іонами Co(II) , Ni(II) , Cu(II) , Ru(III) , Rh(III) , Pd(II) та будову комплексів

Двоїста кислотно-основна природа амініотіазольного фрагменту в поєднанні з різним його положенням по відношенню до гідроксиімінооцтової групи в *Z*- і *E*-ізомерах сполук $Z\text{-H}_2\text{L}^{15}$, $E\text{-H}_2\text{L}^{16}$ сприяють утворенню комплексів з різною координацією лігандів і зумовлюють можливість

взаємодії останніх з іонами перехідних металів як в протонованому, так і в депротонованому станах та створюють додаткові передумови для одержання комплексів з різнотипною будовою та властивостями.

Комплекси **125–137** (схеми 4.2, 4.3) синтезували взаємодією відповідного ізомера ($Z\text{-H}_2\text{L}^{15}$ або $E\text{-H}_2\text{L}^{16}$) з солями металів PdCl_2 , $\text{CuCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times \text{H}_2\text{O}$, $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O})$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{RuCl}_3 \times \text{H}_2\text{O}$, $\text{RhCl}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$) при нагріванні в кислих водно-етанольних розчинах при рН 3–4, що запобігає гідролізу солей металів. Крім того, такі умови сприяють підвищенню розчинності $Z\text{-H}_2\text{L}^{15}$ та $E\text{-H}_2\text{L}^{16}$. Різне співвідношення вихідних компонентів застосовували для з'ясування здатності даних лігандів витіснити інші аніони з координаційної сфери центральних катіонів вихідних солей, а також впливу надлишку ліганду на склад комплексів.

В середовищі 2n HCl при співвідношенні $\text{M:L}=1:1$ виділено комплекси Pd(II) та Cu(II) складу $[\text{M}(Z\text{-H}_2\text{L}^{15})\text{Cl}_2]$ (**125**, **126**) з плоскочватратною будовою координаційного вузла, сформованого атомами нітрогену бідентатно координованої молекули Z -ізомеру і аніонами хлору (схема 4.2).

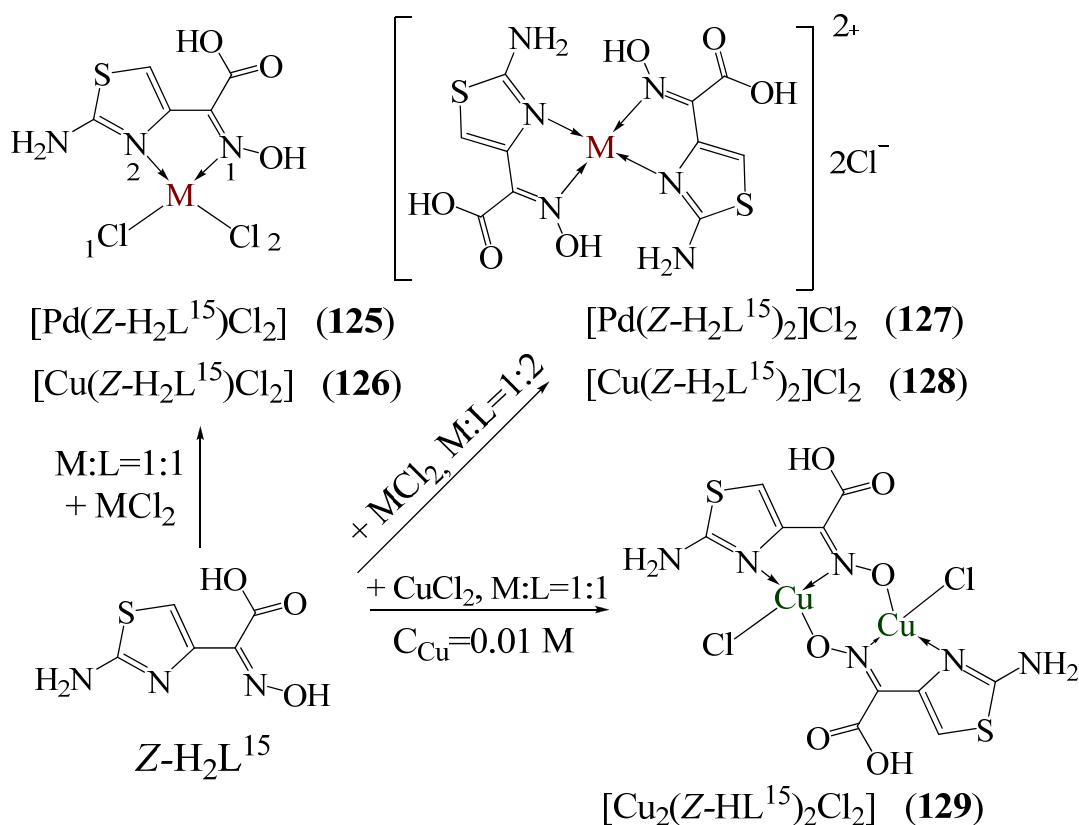


Схема 4.2 – Схема синтезу комплексів Pd(II) та Cu(II) (**125–129**) з $Z\text{-H}_2\text{L}^{15}$

При цьому молекула ліганду $Z\text{-H}_2\text{L}^{15}$ координована атомами нітрогену гідроксиіміногрупи і тiazольного ядра, що є очевидним, так як нітроген є більш «м'яким» нуклеофільним центром за класифікацією Пірсона, ніж атом кисню, що забезпечує зв'язування «м'якої кислоти» (іонів Pd^{2+}) з «м'якою основою» (атомом нітрогену). Крім того, $Z\text{-H}_2\text{L}^{15}$ відноситься до лігандів сильного поля, що є передумовою формування іонами Cu(II) плоскоквадратних координаційних поліедрів.

В реакції $Z\text{-H}_2\text{L}^{15}$ з солями Cu(II) та Pd(II) у співвідношенні $\text{M:L } 1:2$ отримано комплекси **127**, **128** складу $[\text{M}(Z\text{-H}_2\text{L}^{15})_2]\text{Cl}_2$, в яких плоскоквадратний координаційний вузол центрального атома металу сформовано атомами нітрогену двох молекул ліганду, координованих аналогічно попереднім КС. Вони належать до комплексів катіонного характеру, в яких два хлор-аніони розміщені в зовнішній сфері. Сполуки такого типу розчинні у воді.

Як і в реакції солей Cu(II) з гідрازیдами (розділ 3.6), збільшення концентрації реагентів до 0.01 моль/л обумовлює полінуклеацію іонів Cu(II) , що призводить до утворення біядерного комплексу **129** складу $[\text{Cu}_2(Z\text{-HL}^{15})_2]\text{Cl}_2$, в якому $Z\text{-H}_2\text{L}^{15}$ координований аналогічно попереднім КС, а N-O депротонованої гідроксиіміногрупи виконує роль містка, що зв'язує два атоми купруму та обумовлює формування шестичленного металоциклу. Аніони хлору доповнюють вакантні місця в плоскоквадратному поліедрі центрального іона металу.

Взаємодією $E\text{-H}_2\text{L}^{16}$ з іонами Co^{2+} , Ni^{2+} , Ru^{3+} , Rh^{3+} і Pd^{2+} в твердому стані виділено комплекси **130–137** (схема 4.3). Встановлено, що, на відміну від Z -ізомерної форми, $E\text{-H}_2\text{L}^{16}$ координується бідентатно атомами кисню депротонованої карбоксильної групи та нітрогену гідроксиіміногрупи. Дані рентгеноструктурного аналізу свідчать про ізоструктурний склад КС **130**, **131** $[\text{M}(E\text{-H}_2\text{L}^{16})(\text{H}_2\text{O})_3\text{SO}_4]$, в яких іони Co^{2+} , Ni^{2+} утворюють октаедричний координаційний поліедр, вершини якого сформовано атомами нітрогену та кисню молекул досліджуваного ліганду $E\text{-H}_2\text{L}^{16}$, координованої води і сульфат-аніону. При цьому тiazольне кільце є протонуваним та бере участь у формуванні відповідного псевдогетероциклу за рахунок утворення водневого

зв'язку між NH гетерокільця та карбоксильною групою. Координований сульфат-аніон також приймає участь у формуванні водневих зв'язків, які додатково стабілізують молекули даних КС (див. далі рис. 4.7, 4.8).

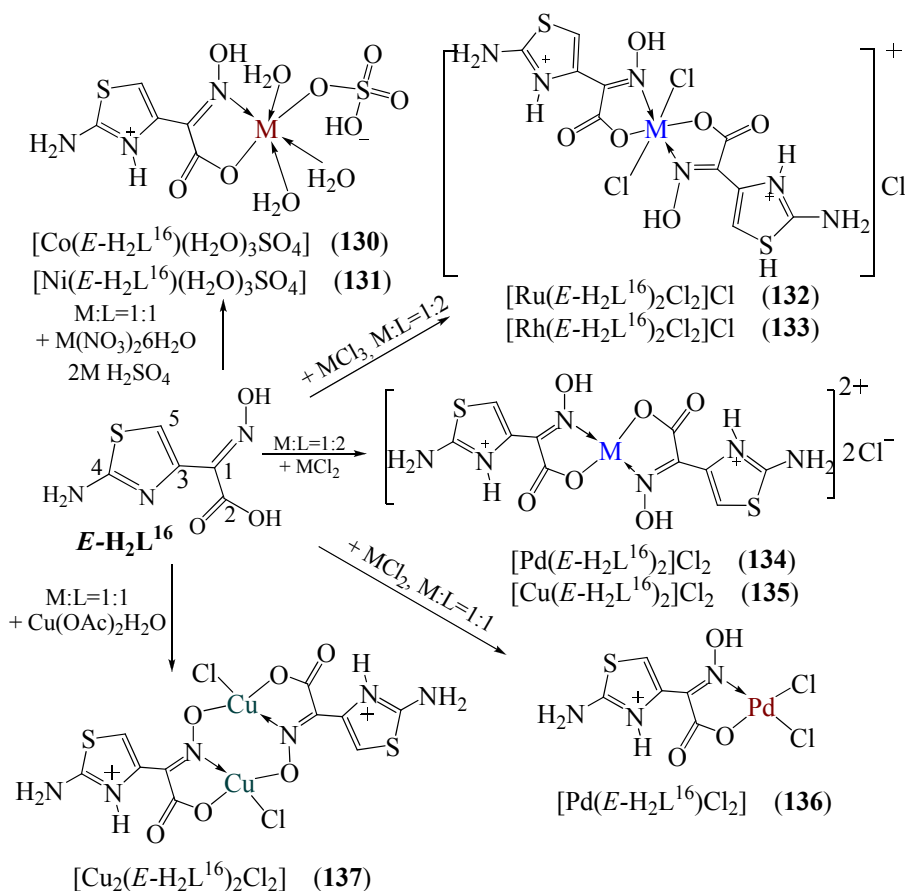


Схема 4.3 – Схема синтезу комплексів **130-137** на основі $E-H_2L^{16}$

Реакцією E -ізомеру з хлоридами Ru(III), Rh(III), Pd(II) та Cu(II) у співвідношенні M:L 1:2 одержано КС **132-137** з октаедричною (для іонів Ru^{3+} і Rh^{3+}) та плоскочватратною (для іонів Pd^{2+} і Cu^{2+}) будовою координаційного вузла. При цьому ліганд координується аналогічно попереднім КС з протонуванням атома нітрогену тіазольного ядра. Вільне координаційне місце у вершинах октаєдрів займають два аніони хлору (КС **132, 133**). Крім того один (КС **132, 133**) та два іони хлору (в КС **134, 135**) знаходиться у зовнішній координаційній сфері, що надає даним комплексам катіонного характеру та сприяє розчиненню їх у воді.

Взаємодія $E-H_2L^{16}$ з $PdCl_2$ при їх еквімолярному співвідношенні приводить до утворення комплексу **136** молекулярного типу $[Pd(E-H_2L^{16})Cl_2]$ з двома внутрішньосферними аніонами хлору. Як і при синтезі КС **129**,

підвищення концентрації іонів Cu(II) в розчині обумовлює їх полінуклеацію з утворенням біядерного комплексу **137** $[\text{Cu}_2(\text{E-H}_2\text{L}^{16})_2\text{Cl}_2]$, в якому два іона металу зв'язані $\mu_2(\text{N-O})$ депротонованої гідроксиіміногрупи подібно КС **129**.

Таким чином, показано, що хлорид, нітрат або ацетат аніони вихідної солі металу при комплексоутворенні можуть повністю витіснятися молекулами *Z*- чи *E*-ізомерів 2-(2-амінотіазол-4-іл)-2-гідроксиоцтової кислоти або іншими молекулами чи аніонами з середовища синтезу (наприклад сульфат аніонами чи молекулами води), що залежить від умов проведення синтезу.

Доведено, що ізомерія $\text{H}_2\text{L}^{15,16}$ впливає на різнотипну їх координацію до центрального іона металу. *Z*-Ізомер координується до іонів металів бідентатно атомами нітрогену гідроксиіміногрупи та тіазольного кільця. На відміну від нього, координація *E*-ізомерної форми ліганду здійснюється атомами нітрогену гідроксиіміногрупи та кисню депротонованої карбоксильної групи. Тіазольне кільце не приймає участі в комплексоутворенні, що пов'язано саме з природою ліганду. А під дією кислот (2-4 М HCl та H_2SO_4) відбувається протонування нітрогену даного гетероциклу.

Встановлено, що збільшення концентрації іонів Cu^{2+} в розчині (≥ 0.02 М) призводить до утворення біядерних сполук з містковою депротонованою оксимною групою та плоскочватратною формою поліедрів не залежно від ізомерних форм ліганду. В моноядерних комплексах на основі *Z*- H_2L^{15} і *E*- H_2L^{16} реалізується плоскочватратна будова координаційних поліедрів іонів Cu^{2+} і Pd^{2+} та октаедрична – іонів Co^{2+} , Ni^{2+} , Ru^{3+} , Rh^{3+} , що обумовлено різною електронною конфігурацією центрального іона металу та природою ліганда.

4.2.1 Кристалічна будова *E*- H_2L^{16} та комплексів **125**, **130**, **131**

Для рентгеноструктурних досліджень молекул лігандів було здійснено спробу виростити монокристали *Z*- H_2L^{15} та *E*- H_2L^{16} , однак, тільки для *E*-ізомерної форми ліганду отримано монокристал сульфатної солі *E*- H_2L^{16} із середовища 4 М розчину H_2SO_4 . Кристалографічно незалежна комірка

містить дві молекули *E*-ізомерної форми ліганду H_2L^{16} з протонованим нітрогеном N^1 амініотіазольного кільця, сульфат-аніон і молекулу води (рис. 4.5), Додаток Б, табл. Б5.

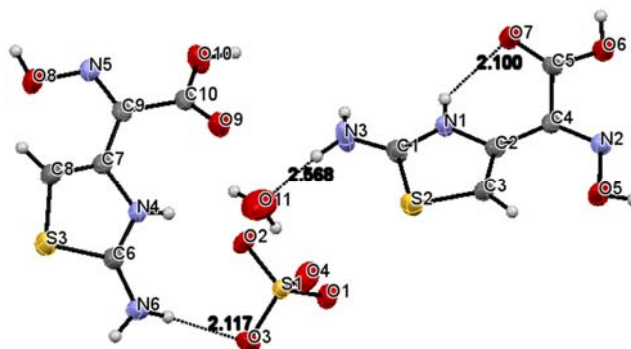


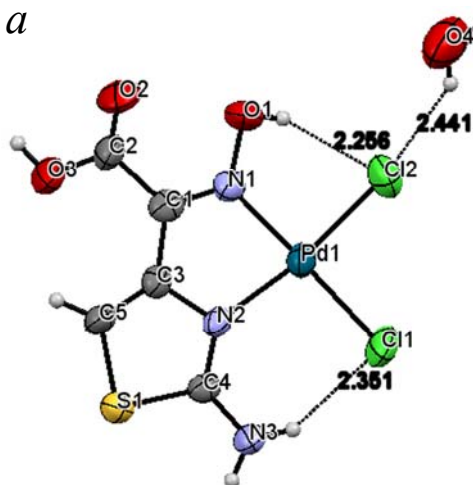
Рисунок 4.5 – Асиметрична комірка сульфатної солі *E*- H_2L^{16}

Тіазольні кільця обох органічних катіонів є планарними з середнім відхиленням від абсолютної плоскої конфігурації 0.008 Å для $\text{S}^3/\text{C}^6/\text{N}^4/\text{C}^7/\text{C}^8$ і 0.003 Å для $\text{S}^2/\text{C}^3/\text{C}^2/\text{N}^1/\text{C}^1$. Гідроксиіміноацетатні групи обох катіонів відповідають *E*-конформації, про що свідчать значення торсійних кутів -174.8° (для $\text{O}^8\text{N}^5\text{C}^9\text{C}^{10}$) і -176.7° (для $\text{O}^5\text{N}^2\text{C}^4\text{C}^5$) (додаток Б, табл. Б6). Значення довжин зв'язків $\text{C}^{10}-\text{O}^{10}/\text{C}^5-\text{O}^6$ 3.323(3)/1.311(3) Å вказують на протонований стан карбоксильної групи обох молекул ліганду. Двогранний кут між $\text{S}^2/\text{C}^3/\text{C}^2/\text{N}^1/\text{C}^1$ і $\text{O}^5/\text{N}^2/\text{C}^4/\text{C}^5/\text{O}^7/\text{O}^6$ становить 15.7° , в той час як друга молекула відрізняється ще більшим значенням торсіонного кута 31.9° між площинами $\text{S}^3/\text{C}^8/\text{C}^7/\text{N}^4/\text{C}^6$ і $\text{O}^8/\text{N}^5/\text{O}^{10}/\text{O}^9/\text{C}^{10}/\text{C}^9$. Атоми гідрогену $\text{N}^4\text{H}/\text{N}^1\text{H}$ тіазольного кільця, які беруть участь у формуванні водневого зв'язку з карбонільною групою, що призводить до утворення псевдогетероциклів $\text{O}^9/\text{N}^4/\text{N}^4/\text{C}^7/\text{C}^9/\text{C}^{10}$ і $\text{O}^7/\text{N}^1/\text{N}^1/\text{C}^2/\text{C}^4/\text{C}^5$, виявлено з різниці Фур'є (додаток Б, табл. Б6). Молекули поєднані розгалуженою системою міжмолекулярних водневих зв'язків $\text{O}(5)-\text{H}(5\text{O})\dots\text{O}(1)\#1$, $\text{O}(6)-\text{H}(6\text{O})\dots\text{O}(3)$, $\text{N}(1)-\text{H}(1)\dots\text{O}(7)$, $\text{N}(3)-\text{H}(3\text{A})\dots\text{O}(1)\#6$ (додаток Б, табл. Б7).

Координаційна сполука **125** складу $[\text{Pd}(\text{Z}-\text{H}_2\text{L}^{15})\text{Cl}_2]$ кристалізується в орторомбічній сингонії (додаток Б, табл. Б5). Кристалографічно незалежна комірка містить одну молекулу комплексу та сольватну молекулу води, (рис. 4.6). Іон паладію утворює характерний для нього плоскочватратний координаційний вузол з середнім відхилення від абсолютної площини 0.0104

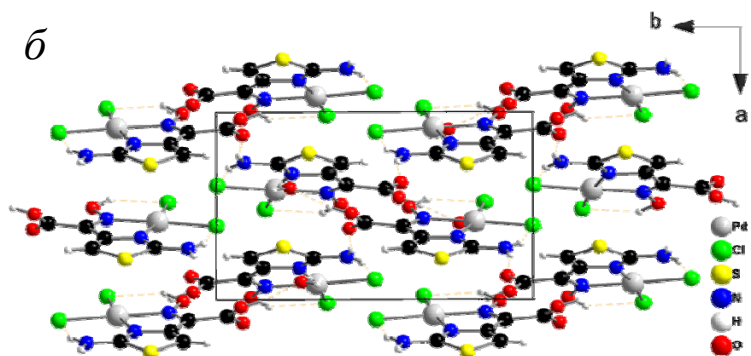
Å. Торсійний кут $O^1/N^1/C^1/C^2$ становить 0.49° . Молекула *Z*-ізомеру 2-(2-амінотіазол-4-іл)-2-гідроксиімінооцтової кислоти координована бідентатно атомами нітрогену гідроксиіміногрупи та тіазольного кільця з формуванням

a



п'ятичленного металоциклу, результатом якого є видовження зв'язку Pd^I-N^2 на 0.019 Å (додаток Б, табл. Б8), в той час як зв'язки Pd^I-Cl^1 і Pd^I-Cl^2 є майже рівноцінними ($\Delta = 0.005$ Å). При цьому хлор аніони приймають участь у формуванні псевдогетероциклів за допомогою внутрішньолігандних водневих зв'язків $O^1-H1O...Cl^2$, $N^3-H(32N)...Cl^1$ і т.п

б



(Додаток Б, табл. Б9). В кристалічній упаковці молекули комплексу поєднані між собою розгалуженою системою водневих зв'язків, рис. 4.6 б (додаток Б, табл. Б9).

Рисунок 4.6 – Асиметрична комірка (*a*) та упаковка (*б*) комплексу **125**

Однаковий склад та схожі параметри

елементарної комірки КС **130**, **131** свідчать про їх ізоструктурну будову (додаток Б, табл. Б5). Як і в попередньому КС кристалографічна незалежна комірка містить одну молекулу комплексу. Іони металів координують три

молекули води, сульфат-аніон та одну молекулу ліганду $E-H_2L^{16}$ з утворенням координаційного вузла октаедричної будови. При цьому гідроксиіміноацетатна група перебуває в *E*-конформації, про що свідчать значення торсіонних кутів $O^7/N^1/C^2/C^1$ -177.43° для **130** і -

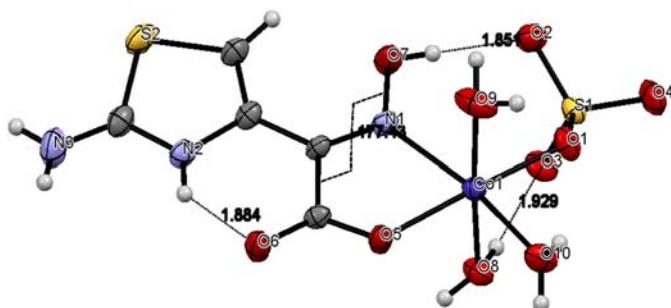


Рисунок 4.7 – Асиметрична комірка комплексу **130**

176.76° для **131** (рис. 4.7, 4.8). Відхилення металоциклів $M^1/O^5/C^1/C^2/N^1$ від площини складає 0.0247 та 0.0212 Å, що характеризує їх планарну геометрію. Довжини зв'язків $M-O^{5,9,10,8,2}$, атоми кисню яких належать різним

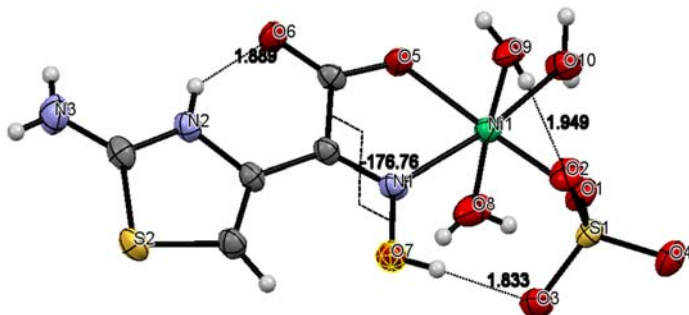


Рисунок 4.8 – Асиметрична комірка комплексу **131**

молекулам та займають відповідне місце у вершинах октаедрів, є різними. Так, значення довжин зв'язків $M-O^{9,10,8}$, сформованих координованими молекулами води, лежать в діапазоні 2.071-2.126 Å (для іонів Co^{2+}) та 2.036-

2.094 Å (для іонів Ni^{2+}), в той час як довжини в'язків $M-O^2$ та $M-O^5$, сформованих координованими сульфат-аніонами та карбоксильною групою, не перевищують 2.058/2.045 і 2.023/2.000 Å відповідно. На відміну від КС **125**, в КС **130**, **131** тiazольне кільце є протонованим та бере участь у формуванні внутрішньолігандних водневих зв'язків $N^2-H(2N)...O^6$ з $d(H...A)$ 1.884 Å (в КС **130**) та 1.889 Å (в КС **131**), за допомогою яких утворюються псевдогегетроцикли $O^6/H^2/N^2/C^2/C^1/C^3$ (рис. 4.7, 4.8, Додаток Б, табл. Б11). При цьому, сульфат-аніони також беруть участь в утворенні водневих зв'язків та відповідних псевдогетероциклів (рис. 4.7, 4.8), які додатково стабілізують молекули комплексів.

4.2.2 Спектральні характеристики *Z(E)*-ізомерів 2-(2-амінотіазол-4-іл)-2-гідроксиімінооцтової кислоти (*Z-H₂L*¹⁵, *E-H₂L*¹⁶) та їх комплексів з іонами Co(II), Ni(II), Cu(II), Ru(III), Rh(III), Pd(II)

Аналіз ЕСП гідроксиімінооцтових кислот (*Z-H₂L*¹⁵, *E-H₂L*¹⁶) показав, що *Z(E)*-ізомерні форми впливають не тільки на різний спосіб їх координації до центрального іона металу, але і на положення в спектрах смуг поглинання, які відповідають за внутрілігандні електронні переходи функціональних груп. Так, ЕСП водного розчину *Z-H₂L*¹⁵ містить дві широкі СП в ультрафіолетовій області (рис. 4.9 а). Однак, розклад їх на Гаусові

компоненти виявив чотири складові з 32200, 35000, 38300 та 44250 cm^{-1} , які відповідають внутрішньолігандним електронним переходам: $\pi \rightarrow \pi^*/n \rightarrow \pi^*(\text{C}=\text{O})$ карбоксильної, $\pi \rightarrow \pi^*(\text{C}=\text{N})$ гідроксиіміногрупи та $\pi \rightarrow \pi^*(\text{C}=\text{N})$ тіазольного кільця.

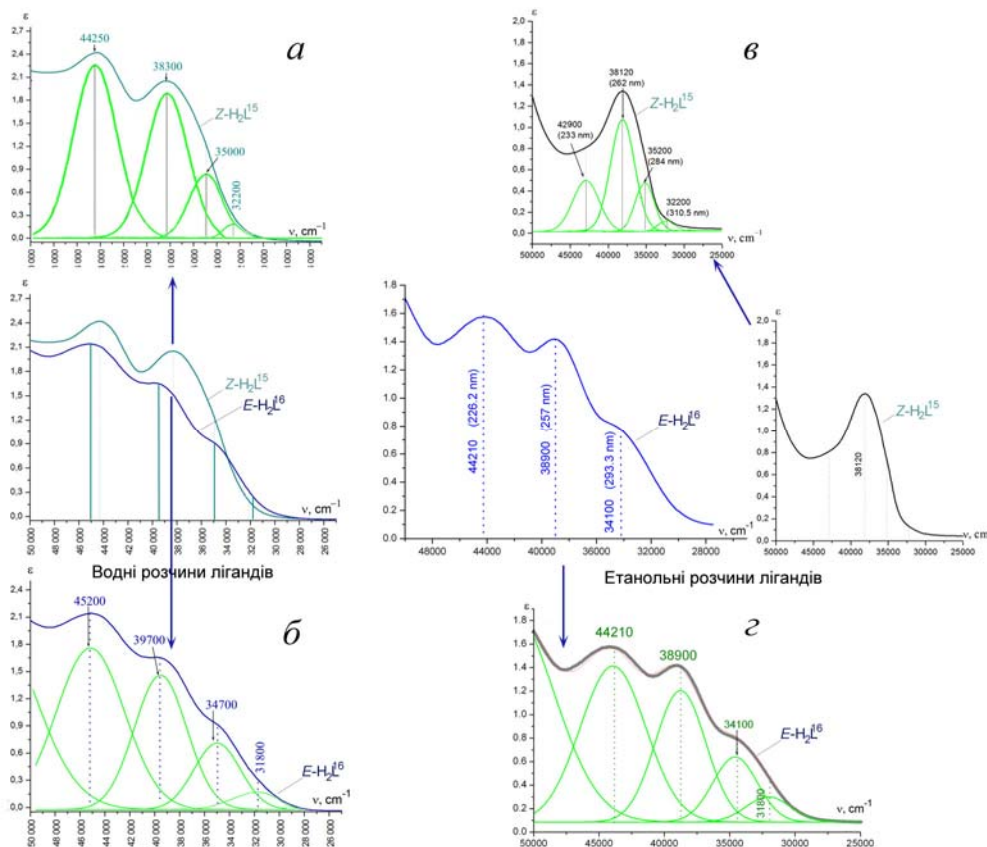


Рисунок 4.9 – Електронні спектри поглинання водних (а, б) та етанольних (в, г) розчинів $Z\text{-H}_2\text{L}^{15}$ та $E\text{-H}_2\text{L}^{16}$ (з розкладом на гаусові компоненти)

На відміну від Z -ізомерної форми ліганду, спектр водного розчину $E\text{-H}_2\text{L}^{16}$ містить три широкі СП (рис. 4.9 б). Однак розклад їх на Гаусові компоненти також виявив чотири складові, які відповідають електронним переходам: $\pi \rightarrow \pi^*/n \rightarrow \pi^*$ карбоксильної, гідроксиіміногрупи та тіазольного кільця відповідно при 31800, 34700, 39700 та 45200 cm^{-1} , аналогічно $Z\text{-H}_2\text{L}^{15}$. По відношенню до $Z\text{-H}_2\text{L}^{15}$, зазначені складові E -ізомерної форми ліганду зазнають одночасно батохромного на -400, -300 cm^{-1} та гіпсохромного зсуву на +1400 і +950 cm^{-1} . Така їх відмінність обумовлена розташуванням хромофорів $\text{C}=\text{N}$ і $\text{C}=\text{O}$ гідроксиіміногрупи, тіазольного кільця та карбоксилату в різних площинах.

Крім водних розчинів в роботі вивчено також ЕСП етанольних розчинів ізомерних форм даних лігандів, оскільки в багатьох випадках синтез комплексів проводили у етанольному або водно-етанольному середовищі. Результати показали, що спектри етанольних розчини лігандів відрізняються не тільки різним положенням СП, обумовленим ізомерною природою даних реагентів, але і фактором впливу природи розчинника. Вода, як більш полярний розчинник, порівняно з етанолом, призводить до підвищення енергії збудженого стану та пониження основного [415], що також відображається на спектральних даних. Як наслідок, чотири складові СП, обумовлених електронними переходами $\pi \rightarrow \pi^*/n \rightarrow \pi^*$ C=N і C=O гідроксиіміногрупи, тіазольного кільця та карбоксильної групи молекул $Z\text{-H}_2\text{L}^{15}$, $E\text{-H}_2\text{L}^{16}$ в діапазоні 32200-42900 та 31800-44210 cm^{-1} зазнають низькочастотного зсуву відносно водного розчину на 200/180/1350 cm^{-1} та 600/800/990 cm^{-1} відповідно (рис. 4.9 в, з).

Явище ізомерії впливає також і на значення хімічних зсувів відповідних сигналів протонів та карбону в ЯМР ^1H спектрах ізомерних сполук $Z\text{-H}_2\text{L}^{15}$ та $E\text{-H}_2\text{L}^{16}$. Так, сигнал протону тіазольного кільця Z -ізомерної форми ліганду знаходиться в більш сильному полі по відношенню до $E\text{-H}_2\text{L}^{16}$ на 0.718 м.ч. (табл. 4.3). Сигнали протонів інших функціональних груп знаходяться в однаковому діапазоні хімічних зсувів при 7.30 (NH_2) та 12.907-12.429 м.ч. (групи C=N–OH та COOH). Сигнали п'яти атомів карбону в спектрах ЯМР ^{13}C також відрізняються хімічними зсувами на 3.57(C^1) $_{\text{C=N-OH}}$, 0.13 (C^2) $_{\text{COOH}}$, 3.85 (C^3) $_{\text{thiaz}}$, 1.79 (C^4) $_{\text{thiaz}}$, 8.45 (C^5) $_{\text{thiaz}}$ (табл. 4.3).

Таблиця 4.3 – Дані ЯМР ^1H , ^{13}C $Z\text{-H}_2\text{L}^{15}$ та $E\text{-H}_2\text{L}^{16}$

Сполука	δ , м.ч.
$Z\text{-H}_2\text{L}^{15}$	6.840 с (1H, $\text{CH}_{\text{thiazole}}$) 7.294 ш. с. (2H, NH_2); ~12.429 ш. с. (OH + COOH). 106.03 (C^5); 141.89 (C^3); 147.58 (C^1); 164.72 (C^2); 168.61 (C^4).
$E\text{-H}_2\text{L}^{16}$	7.298 ш. с. (2H, NH_2); 7.558 с (1H, $\text{CH}_{\text{thiazole}}$); ~12.907 ш. с. (OH + COOH). 114.48 (C^5); 138.04 (C^3); 144.01 (C^1); 164.85 (C^2); 166.82 (C^4).

Методи інфрачервоної (ІЧ) та рентгенофотоелектронної (РФС) спектроскопії застосовано для дослідження $Z\text{-H}_2\text{L}^{15}$ та $E\text{-H}_2\text{L}^{16}$ у твердому стані.

Як і в попередніх саліцилальдімінах, високочастотний діапазон ІЧ-спектрів ($2000\text{--}4000\text{ см}^{-1}$) гідроксиімінів $Z\text{-H}_2\text{L}^{15}$ та $E\text{-H}_2\text{L}^{16}$ містить ряд СП валентних коливань $\nu(\text{C--H})$ тіазольного кільця ($3025/2935\text{ см}^{-1}$), $\nu(\text{OH})$ карбоксильної ($2785/2780\text{ см}^{-1}$) та гідроксиіміногрупи ($3150/3180\text{ см}^{-1}$), а також $\nu(\text{NH})$ та внутрішньомолекулярного водневого зв'язку при $3300/3250$ і 3620 см^{-1} [364, 415, 490]. При цьому ряд смуг поглинання характеристичних груп розміщені і в області $900\text{--}1700\text{ см}^{-1}$: $1025/1020\text{ см}^{-1}$ $\nu(\text{N--O})$, $1165/1190\text{ см}^{-1}$ $\nu(\text{C--OH})$, 1275 см^{-1} $\nu(\text{C--N})$, $1350/1367\text{ см}^{-1}$ $\nu(\text{C=C})$, $1400/1435\text{ см}^{-1}$ $\nu(\text{CH--S})_{\text{thiazole}}$, 1575 , $1525/1530\text{ см}^{-1}$ $\nu(\text{C=N})$, $\delta(\text{NH})$, $1615/1635\text{ см}^{-1}$ $\nu(\text{C=N})$ та $1665/1654\text{ см}^{-1}$ $\nu(\text{C=O})$, зміна положення яких в комплексах вказує на локалізацію координаційного зв'язку. Низькочастотний діапазон ($200\text{--}900\text{ см}^{-1}$) містить ряд СП переважно деформаційних коливань вуглецевого скелету, зміна положень яких не несе інформації щодо комплексоутворення, а тому в обговоренні увагу на них не акцентовано.

В подальшому, для з'ясування координації $Z\text{-H}_2\text{L}^{15}$ та $E\text{-H}_2\text{L}^{16}$ до іонів металу вивчали положення $N1s$ лінії досліджуваних сполук за даними **рентгено-фотоелектронних спектрів** (рис. 4.10), оскільки саме атоми нітрогену відіграють ключову роль в локалізації координаційного зв'язку. Встановлено, що сумарна лінія $N1s$ двох ізомерних форм $Z\text{-H}_2\text{L}^{15}$ та $E\text{-H}_2\text{L}^{16}$

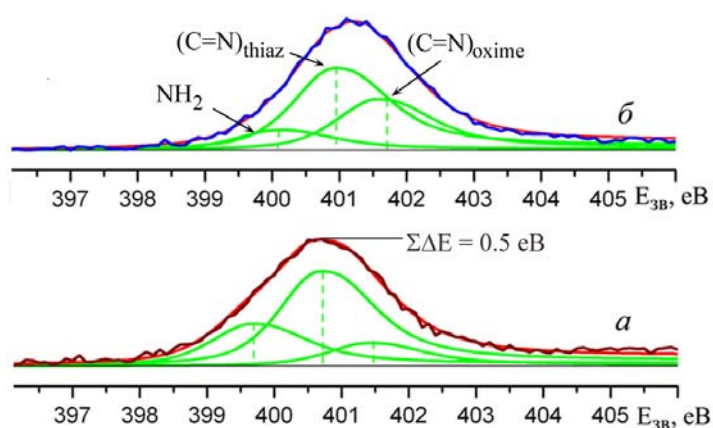


Рисунок 4.10 – Положення $N1s$ лінії в РФС $Z\text{-H}_2\text{L}^{15}$ (а) та $E\text{-H}_2\text{L}^{16}$ (б).

відрізняється на 0.5 eV , що обумовлено різним взаємним розташуванням функціональних груп $\text{C=N}_{\text{imine}}$, $\text{C=N}_{\text{thiazole}}$ та NH_2 , яким відповідають три складові спектру (Гаусові компоненти з $401.71/401.50$, $400.95/400.60$ та $400.10/399.71\text{ eV}$) [416, 417, 383, 388].

Зазначені компоненти в

спектрі РФС комплексу **125** зазнають зсуву на 0.77 (C=N_{imine}), 0.30 (C=N_{thiazole}) та 0.06 eV (NH₂) (рис. 4.11 а), що є показовим для N,N-координації ліганду Z-H₂L¹⁵ атомами нітрогену саме іміногрупи та тіазольного кільця (рис. 4.11 а), енергія зв'язку яких збільшується найбільше.

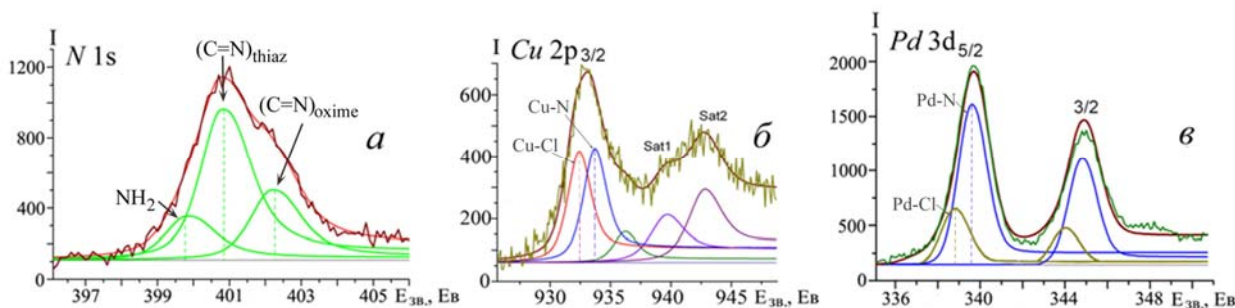


Рисунок 4.11 – Положення $N1s$ (а), $Cu\ 2p_{3/2}$ (б) та $Pd3d_{5/2}$ (в) ліній в РФС комплексів **125**, **126**

Сумарна енергія зв'язку $Pd3d_{5/2}$ ($E_{зв.}=339.7$ eV) та $Cu2p_{3/2}$ ($E_{зв.}=932.5$ eV) характеризує двовалентний стан іонів металів в комплексах (рис. 4.11 б, в). Дві гаусові компоненти з 932.1, 933.4 eV (КС **126**) та $E_{зв}$ 338.67, 339.60 (КС **125**) відповідають за наявність зв'язків M–Cl і M–N. Сателіти з $E_{зв}$ 939.72/942.85 eV в КС **126** характеризують парамагнітний стан іонів купруму.

Сигнали протонів СН тіазольного кільця в ЯМР ¹H спектрах комплексів Pd(II) **125**, **127** (табл. 4.4) зазнають суттєвого зміщення в слабе поле ($\Delta\delta = +0.52/0.49$ м.ч.), що обумовлено участю гетероциклу в координації до центрального іона металу. Крім того, широкі синглети протонів гідроксиіміно- (C=N–OH) та карбоксильної (COOH) груп зазнають зсуву в сильне поле на $\Delta\delta=-(3.15/3.17)$ м.ч., що пов'язано з координацією оксимного атома нітрогену до іона паладію та формуванням внутрішньолігандних водневих зв'язків [423, 490].

Таблиця 4.4 – Спектри ЯМР ¹H комплексів **125**, **127** (δ , м.ч.)

Сполука	δ , м.ч.
[Pd(Z-H ₂ L ¹⁵)Cl ₂] (125)	7.36 с (1H, CH _{thiazole}); 8.64 ш. с (2H, NH ₂); 9.28 ш. м (2H, OH, COOH)
[Pd(Z-H ₂ L ¹⁵) ₂]Cl ₂ (127)	7.33 с (1H, CH _{thiazole}); 8.62 ш. с (2H, NH ₂); 9.26 ш. с (2H, COOH)

ЕСП водних розчинів комплексів **125**, **127** є подібними з однаковим набором СП (32500, 36160, 39300, 44700 cm^{-1}), зумовлених електронними переходами $\pi \rightarrow \pi^*$ C=O, C=N_{imine}, C=N_{thiazole} груп (табл. 4.5).

Таблиця 4.5 – Дані ЕСП (ν , cm^{-1}) Z-H₂L¹⁵ та комплексів **125-129**

Сполука	d-d	ППЗЛМ	$\pi \rightarrow \pi^*/n \rightarrow \pi^*$ (C=O)	$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=N) _{imine}	$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=N) _{thiazole}	$\pi \rightarrow \pi^*$ thiazole
Z-H ₂ L ¹⁵	—	—	32200	35000	38300	44250
125	25800, 24500	28800	32500	36160	39300	44700, 43000
126	14300	29100	32100	36160	39500	44720 43150
127	24300	28800	32500	36160	39300	44700 43000
128	16342	29100	32100	36160	39500	44720 _п , 43150
129	21300 ^[1] , 19273	30800	32100	36160	39500	44720 43150

п – плечеподібні СП; ^[1] – СП (O→Cu)

Відносно некоординованого ліганду Z-H₂L¹⁵ дані СП зазнають гіпсохромного зсуву на +450, 1160, 1000 cm^{-1} . Крім того, в спектрах комплексів присутні СП *d-d*-переходів в іоні Pd²⁺ при 24500/25800 і 24300 cm^{-1} та ППЗЛМ при 28800 cm^{-1} . Положення СП *d-d*-переходів в комплексах **125**, **127** характеризує плоскоквадратну будову координаційного поліедру, а різне оточення центрального іона металу обумовлює відмінність їх значень. Крім атомів нітрогену, наявність в оточенні металу ще і електронегативних іонів хлору зумовлює появу компоненти при 25800 cm^{-1} .

В ЕСП водних розчинів КС **126**, **128**, **129** СП *d-d* переходів спостерігаються при 14300, 16342 та 19273 cm^{-1} , що пов'язано з різним

координаційним оточенням центрального іона металу (N_2Cl_2Cu , N_4Cu , N_2OClCu), а в комплексі **129** електронний перехід з переносом заряду $O \rightarrow Cu$ зумовлює появу плечеподібної смуги поглинання при 21300 см^{-1} . Про однаковий спосіб координації $Z-H_2L^{15}$ до іона металу в КС **125–128** свідчить подібність положення СП в ультрафіолетовій області спектрів даних сполук. СП електронних переходів $\pi \rightarrow \pi^*$ ($C=O$) зазнають низькочастотного зсуву на 100 см^{-1} , в той час як СП $\pi \rightarrow \pi^*$ ($C=N$)_{imine}, ($C=C$), ($C=N$)_{thiazole} – високочастотного на 1160 та 1200 см^{-1} (табл. 4.5), що вказує на участь даних функціональних груп у формуванні координаційного зв'язку з центральним іоном металу. Водночас з цим, в спектрах даних комплексів присутні СП, зумовлені ППЗЛМ при 29100 і 30800 см^{-1} .

Оскільки ОН-група карбоксильного фрагмента Z -ізомерної форми ліганду H_2L^{15} не приймає участі у формуванні координаційного зв'язку, в ІЧ-спектрах комплексів на його основі СП $\nu(C=O)$ зазнає незначного гіпсохромного зсуву на $2\text{--}6\text{ см}^{-1}$. Найхарактернішим для ІЧ спектрів КС **125–129** є збільшення частоти коливань $\nu(N-O)$ оксимного фрагменту на $25/40/38/38/91\text{ см}^{-1}$. При цьому, в біядерному комплексі **129** СП $\nu(N-O)$ зазнає найбільшого гіпсохромного зсуву (на 91 см^{-1}), що зумовлено видовженням даного зв'язку внаслідок місткової координації оксимного фрагменту (табл. 4.6).

Таблиця 4.6 – Дані ІЧ (ν , см^{-1}) $Z-H_2L^{15}$ та комплексів **125–129**

Сполука	$\nu(NH)$ NH_2	$\nu(OH)$ $N-OH$	$\nu(CH)$ thiazole	$\nu(C=O)$	$\nu(C=N)$ imine	$\nu(N-O)$ oxime	$\nu(M-N)$	$\nu(M-Cl)$
$Z-H_2L^{15}$	3300	3150	3025	1665	1615	1025	—	—
125	3200	3149	2980	1667	1628	1050	395	310
126	3226	3170	3070	1667	1630	1065	405	315
127	3205	3150	2985	1669	1629	1063	395	—
128	3285	3155	3070	1671	1630	1063	404	—
129	3235	—	3070	1671	1625	1116	445	311

Схоже положення смуг поглинання в *ІЧ спектрах* КС **130**, **131** свідчить про однакову координацію $E-H_2L^{16}$ до іонів Co^{2+} та Ni^{2+} . Як і в

спектрі ліганду, у високочастотному діапазоні ІЧ-спектрів КС **130**, **131** присутні СП валентних коливань $\nu(\text{C-H})_{\text{thiazole}}$, $\nu(\text{OH})_{\text{CN-OH}}$, та $\nu(\text{NH})_{\text{NH}_2}$, при 3005/3000 cm^{-1} , 3130/3185 та 3200/3312 відповідно (табл. 4.7).

Таблиця 4.7 – Дані ІЧ-спектроскопії (ν , cm^{-1}) $E\text{-H}_2\text{L}^{16}$ та комплексів **130-137**

Сполука	$\nu(\text{NH})_{\text{NH}_2}$	$\nu(\text{OH})_{\text{N-OH}}$	$\nu(\text{CH})_{\text{thiazole}}$	$\nu(\text{NH}^+)_{\text{thiazole}}$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C=N})_{\text{imine}}$	$\nu(\text{N-O})_{\text{oxime}}$	$\nu(\text{M-O})$	$\nu(\text{M-N})$	$\nu(\text{M-Cl})$
$E\text{-H}_2\text{L}^{16}$	3250	3180	2935	–	1650	1635	1021	–	–	–
130	3200	3130	3005	2617	1640 $\Delta\nu=10$	1610 $\Delta\nu=25$	1060 $\Delta\nu=39$	535	450	–
131	3312	3185	3000	2650	1630 $\Delta\nu=20$	1620 $\Delta\nu=15$	1065 $\Delta\nu=44$	505	438	–
132	3346	3153	3020	2690	1640 $\Delta\nu=10$	1610 $\Delta\nu=25$	1071 $\Delta\nu=50$	515	410	310
133	3320	3155	3020	2675	1645 $\Delta\nu=5$	1608 $\Delta\nu=27$	1075 $\Delta\nu=54$	520	415	315
134	3342	3154	2994	2690	1645 $\Delta\nu=5$	1615 $\Delta\nu=20$	1075 $\Delta\nu=54$	530	404	–
135	3346	3153	3020	2680	1641 $\Delta\nu=9$	1610 $\Delta\nu=25$	1071 $\Delta\nu=50$	515	410	–
136	3347	3157	3040	2714	1640 $\Delta\nu=10$	1612 $\Delta\nu=23$	1071 $\Delta\nu=50$	498	425	320
137	3280	–	3080	2706	1643 $\Delta\nu=7$	1609 $\Delta\nu=26$	1112 $\Delta\nu=91$	505	424	315

Крім того, в даному діапазоні розміщені нові СП при 2617/2650 cm^{-1} , 2755/2750 та 3420/3400, що відповідають валентним коливанням (NH^+) протонowanego нітрогену тiazольного кільця, $\nu(\text{OH})$ внутрішньолігандного водневого зв'язку та $\nu(\text{OH})$ координованої води. Батохромне зміщення СП $\nu(\text{C=O})$ та $\nu(\text{C=N})_{\text{imine}}$ в даних комплексах 10/20 та 25/15 cm^{-1} обумовлене координацією $E\text{-H}_2\text{L}^{16}$ до іонів металу атомами кисню карбоксильної групи та нітрогену (C=N) гідроксиіміногрупи. Разом з тим, в більш низькочастотній області присутні нові СП $\nu_3(\text{F}_2)$ та $\nu_4(\text{F}_2)$ при 1100/1085 та 618/632 cm^{-1} , зумовлені координацією сульфатного аніону, що добре узгоджується з літ. даними [491]. Малоінтенсивні смуги поглинання в низькочастотній області при 535/505 та 450/438 cm^{-1} можуть відповідати $\nu \text{M-O}$ та $\nu(\text{M-N})$.

ІЧ-спектри комплексів **132-136** є ідентичними, за винятком наявності в спектрі КС **132**, **133** та **136** СП $\nu(\text{M-Cl})$. Високочастотна область спектрів даних сполук містить СП, обумовлені валентними коливаннями зв'язків

NH_{NH_2} , $\text{OH}_{\text{C=N-OH}}$, $\text{CH}_{\text{thiazole}}$ та $\nu(\text{NH}^+)_{\text{thiazole}}$ (табл. 4.7). СП $\nu(\text{C=O})$ та $\nu(\text{C=N}_{\text{imine}})$ зазнають низькочастотного зсуву на $\Delta\nu = -10/5/5/9/10/7$ та $-25/27/20/25/23 \text{ см}^{-1}$, а $\text{N-O}_{\text{oxime}}$ – високочастотного на $\Delta\nu = +50/54/54/50/50 \text{ см}^{-1}$. У низькочастотній області ІЧ-спектрів наявні СП зв'язків М-О, М-Н і М-Cl.

Спільним в ІЧ-спектрі біядерного комплексу **137** з попередніми спектрами є наявність СП, що відповідає валентним коливанням $\nu(\text{NH}^+)_{\text{thiazole}}$. Відмінним є відсутність в спектрі даного комплексу СП $\nu(\text{OH})$ оксимного фрагменту (C=N-OH) внаслідок його депротонування при утворенні ковалентного зв'язку з іоном Cu^{2+} . Як і в комплексі **129**, найбільшого високочастотного зсуву зазнають СП $\nu(\text{N-O})_{\text{oxime}}$ на 91 см^{-1} , що зумовлено видовженням даного зв'язку внаслідок місткової координації до іона металу.

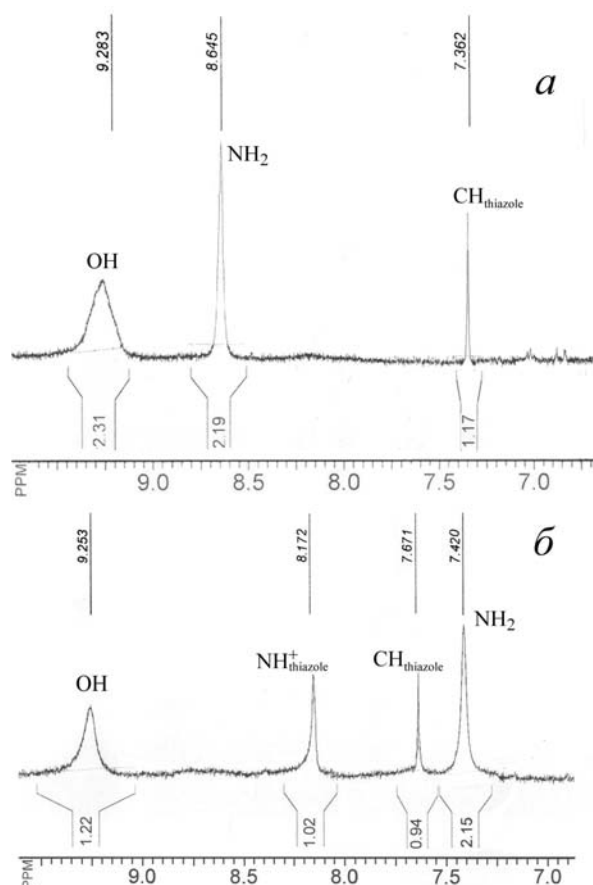


Рисунок 4.12 – Спектри ЯМР ^1H комплексів **125** (а) та **134** (б)

іоном металу.

В спектрах ЯМР ^{13}C комплексів **134**, **136** значного зсуву відносно *E*-ізомерної форми ліганду H_2L^{16} зазнають сигнали ядер карбону C^2 в сильне

На відміну від КС **125**, **127** (рис. 4.12а), в спектрах ЯМР ^1H комплексів **134**, **136**, сигнали протонів NH_2 і $\text{CH}_{\text{thiazole}}$ зазнають незначного слабопольного зсуву на $\Delta\delta = +(0.23/0.12)$ та $+(0.01/0.11)$ м.ч., що вказує на відсутність в координації до іона металу амініотіазольного кільця. Крім того, в ЯМР ^1H сполук **134**, **136** присутній додатковий розширений синглет при 8.17/8.25 м.ч., який, ймовірно, відповідає $\text{NH}^+_{\text{thiazole}}$ (рис. 4.12б). Разом з тим, значного зсуву в сильне поле на $\Delta\delta = 3.66$ м.ч. зазнають сигнали протонів (C=N-OH), що обумовлено формуванням зв'язку гідроксиіміногрупи з центральним

поле на $\Delta\delta = -4.68/4.36$ м.ч. та C^4 в слабке поле на $\Delta\delta = +5.8/3.94$ м.ч, що обумовлено координацією карбоксильної групи і протонуванням $NH_{thiazole}$. Інші сигнали зазнають зсуву на $\Delta\delta = -1.6/0.67$ (C^1), $+2.28/1.19$ (C^3), $+1.57/3.01$ (C^5) м.ч. (рис. 4.13 а, б).

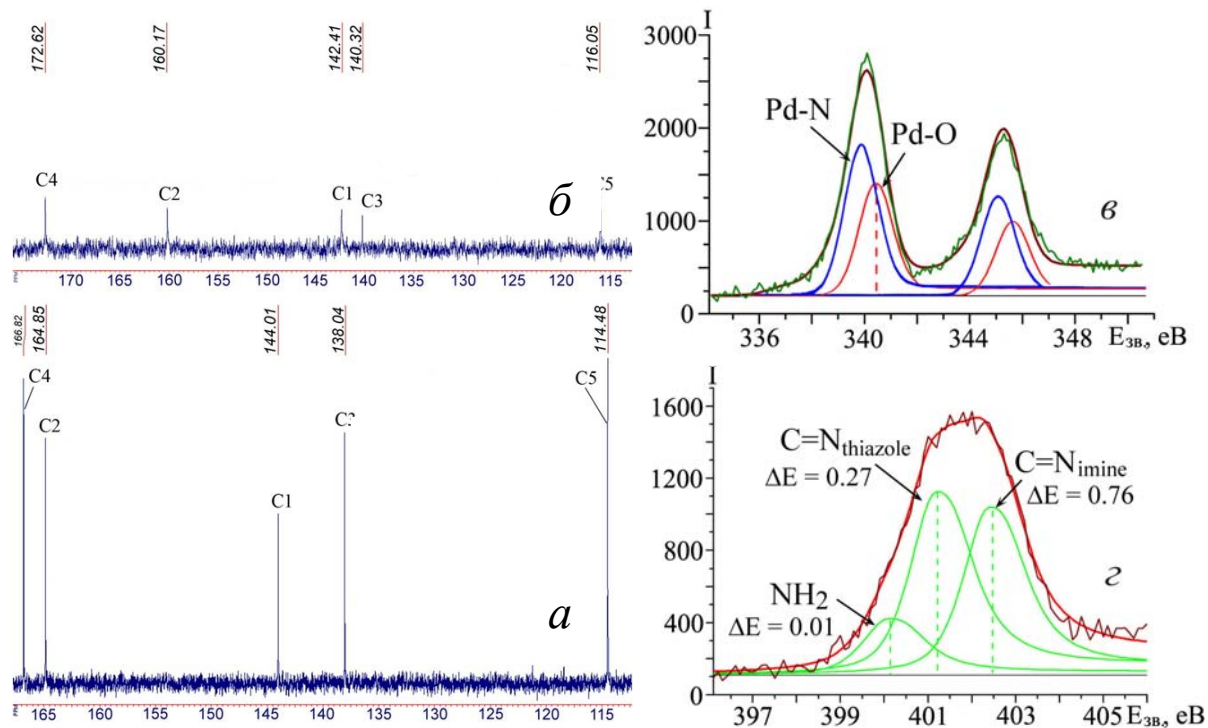


Рисунок 4.13 – Спектр ЯМР ^{13}C $E-H_2L^{16}$ (а) і комплексу **134** (б) та положення ліній $Pd3d_{5/2}$ (в) і $N 1s$ (г) в РФС КС **134**

Енергія зв'язку $Pd3d_{5/2}$ (340.0/340.1 eV) та $Cu2p_{3/2}$ (932.65/932.72 eV) в спектрах РФС КС **134**, **136** та **135**, **137** відповідає двовалентному стану іонів паладію та купруму. При цьому, Гаусові компоненти в спектрі біядерного комплексу **137** з $E_{зв}$ 932.0, 933.37, 934.5 eV характеризують наявність зв'язків $Cu-N$, $Cu-Cl$, $Cu-O$ аналогічно комплексу **129**. А компоненти з $E_{зв}$ $Pd3d_{5/2}$ 339.65, 340.32 eV є характерними для зв'язків $Pd-N$, $Pd-O$ (рис. 4.13 в). В спектрі РФС комплексу **134** компоненти лінії $N 1s$, що відповідають групам NH_2 , $C=N_{thiazole}$ і $C=N_{imine}$ з $E_{зв}$ 400.11, 401.22 і 402.47 eV зсуваються відносно некоординованого $E-H_2L^{16}$ на ΔE 0.01, 0.27 і 0.76 eV (рис. 4.13 г). На відміну від комплексу **125**, в КС **134** збільшення $E_{зв}$ компоненти $C=N_{thiazole}$ пов'язано з протонуванням атома нітрогену тіазольного ядра.

В ЕСП водних розчинів синтезованих КС, які суттєво відрізняються координаційним оточенням та природою центрального іона металу, СП d-d переходів спостерігаються в діапазоні частот 15450–25350 cm^{-1} , а в біядерній

КС **137** (аналогічно до КС **129** на основі $Z\text{-H}_2\text{L}^{15}$) присутня ще і плечеподібна СП при 21100 см^{-1} , зумовлена переносом заряду $\text{O}\rightarrow\text{Cu}$ (табл. 4.8).

Таблиця 4.8 – Дані ЕСП (ν , см^{-1}) $E\text{-H}_2\text{L}^{16}$ та комплексів **130-137**

Сполука	d-d	ППЗЛМ	$\pi\rightarrow\pi^*/n\rightarrow\pi^*$ (C=O)	$\pi\rightarrow\pi^*$ (C=N) imine	$\pi\rightarrow\pi^*$ (C=N) thiazole	$\pi\rightarrow\pi^*$ thiazole
$E\text{-H}_2\text{L}^{16}$	—	—	31800	34700	39700	45200
130	20030	28100	— ^[2]	34770	39400	44580, 42970
131	25300		31225	34450	39400	44580, 42970
132	24000	30050	— ^[2]	35100	40720	47320
133	21520, 25350	30400	— ^[2]	35100	40720	47320
134	24700- 23300	29000	33000	35700	— ^[2]	44500, 42800
135	15450–1 7500	28900	33300	35400	39500	47900, 42000
136	23300	28720	33000	35700	— ^[2]	44500, 42800
137	21100 ^[1] 19200	29100	33500	35700	39500	47900, 42000

^[1] – СП ($\text{O}\rightarrow\text{Cu}$), ^[2] – СП не візуалізуються

Таким чином, сукупність спектральних методів ІЧ, ЯМР ^1H , ^{13}C , ЕСП, РФС забезпечує достовірність визначення способу координації Z - та E -ізомерів 2-амінотіазолілгідроксиімінооцтової кислоти. Ключовим в ІЧ спектроскопії є наявність СП $\nu(\text{NH}^+)$ протонованого тіазольного ядра в спектрах комплексів на основі $E\text{-H}_2\text{L}^{16}$. Індикатором утворення біядерного комплексу є видовження зв'язку $\text{N}-\text{O}_{\text{oxime}}$, що супроводжується зміщення СП $\nu(\text{N}-\text{O})_{\text{oxime}}$ у високочастотну область на 91 см^{-1} . Також показовим для N,N -координації $Z\text{-H}_2\text{L}^{15}$ є відповідне зміщення ($\Delta E = 0.30$ та 0.77 еВ) Гаусових компонент $\text{C}=\text{N}_{\text{thiazole}}$ та $\text{C}=\text{N}_{\text{imine}}$ груп $M1s$ лінії в спектрі РФС комплексів.

Ключовим в спектроскопії ЯМР ^1H є положення синглету CH тіазольного кільця, що відрізняє $Z\text{-H}_2\text{L}^{15}$ від $E\text{-H}_2\text{L}^{16}$ зміщенням на $\Delta\delta=0.72$ м.ч. Крім того, наявність додаткового синглету в спектрах комплексів на основі $E\text{-H}_2\text{L}^{16}$ вказує на протонування нітрогену тіазольного кільця.

4.3 Висновки до розділу 4

Показано, що саліцилальдімін H_2L^{14} здатний вступати у взаємодію з іонами перехідних металів як моно-, так і бідентатний ліганд, що залежить від умов синтезу (особливо рН) та природи металу. Під дією сильно кислого середовища проходить гідроліз HL^{14} з утворенням піридин-3-іл-метанаміну з подальшим його протонуванням по двом атомам нітрогену. В результаті утворюються іонні асоціати, в яких заряд комплексного аніону компенсується катіоном, в ролі якого виступає протонований амін.

Дослідження впливу ізомерії $Z\text{-H}_2\text{L}^{15}$ та $E\text{-H}_2\text{L}^{16}$ на місце локалізації координаційного зв'язку та будову комплексних сполук показало, що Z - та E -ізомери координуються до іонів металів по-різному. Z -Ізомер координується бідентатно атомами нітрогену гідроксиіміногрупи та тіазольного ядра. На відміну від нього, E -ізомер координується атомами нітрогену гідроксиіміногрупи та окисгену депротонованої карбоксильної групи. Тіазолільне кільце не приймає участі в комплексоутворенні. В кислому середовищі відбувається його протонування по атому нітрогену. Інші вакантні координаційні місця в оточенні металів займають іони вихідної солі металу та/або середовища синтезу.

Встановлено, що для комплексів Cu(II) , не залежно від ізомерії 2-(2-амінотіазол-4-іл)-2-гідроксиімінооцтової кислоти, збільшення концентрації вихідної солі металу ($C_{\text{Cu}} \geq 1 \times 10^{-2} \text{M}$) зумовлює утворення біядерних сполук, в яких зв'язок (N-O) виступає в ролі містка між двома атомами металу, що призводить до формування плоскоквадратних координаційних поліедрів. В моноядерних комплексах Cu(II) та Pd(II) на основі $Z\text{-H}_2\text{L}^{15}$ та $E\text{-H}_2\text{L}^{16}$ реалізується плоско-квадратна будова координаційних поліедрів, а в комплексах Co(II) , Ni(II) , Ru(III) , Rh(III) – октаедрична, що обумовлено електронною конфігурацією центрального іона металу та природою ліганда.

РОЗДІЛ 5

КОНКУРЕНТНА КООРДИНАЦІЯ ТІОСЕЧОВИН ТА ТІОСЕМИКАРБАЗИДІВ В КОМПЛЕКСАХ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Ru(III), Rh(III) та Pd(II)

Вивчення «конкурентної координації» амбідентатних лігандів є одним з пріоритетних завдань сучасної координаційної хімії. Дане поняття було введено при дослідженні здатності бі- та полідентатних лігандів реагувати з іонами металів різними нуклеофільними центрами, що приводить до утворення нових моно-, бі- та поліядерних металокомплексних сполук та координаційних полімерів з цінними властивостями (оптичними, напівпровідниковими, біологічно активними, каталітичними, тощо). Водночас з цим "конкурентна координація" тісно зв'язана з такими фундаментальними поняттями хімії як природа хімічного зв'язку, таутомерія лігандів, ізомерія лігандів та координаційних сполук, вплив будови поліфункціональних молекул на регіо- і стереоселективність протікання хімічних процесів. В даному підрозділі ми намагаємось визначити фактори, що впливають на отримання сполук заданої просторової будови (стереоселективний синтез) та сполук із заданим способом локалізації координаційного зв'язку (регіоселективний синтез). Для пояснення різних способів координації бі- та полідентатних лігандів був використаний принцип ЖМКО Пірсона, хоча "апріорі", за допомогою даної теорії не завжди вдається передбачити регіоселективний перебіг реакцій. Тоді в цьому випадку ми говоримо про фактори, що призводять до утворення сполук непрогнозованої будови.

Аналіз літературних даних (розділ 1.5) показав, що в синтетичному аспекті похідні тіосечовини та тіосемикарбазонів представляють інтерес як полідентатні ліганди, оскільки містять в складі молекул декілька N,S- і O,N,S- нуклеофільних центрів, геометрія розташування яких та електронна конфігурація метала-комплексоутворювача і кореляція умов синтезу дозволяє їм формувати різні за структурою комплекси. Вони також належать до амбідентатних лігандів, для яких характерна конкурентна координація.

Тому вивчення їх взаємодії з різними іонами перехідних металів, які належать до різних «жорстких» і «м'яких» основ Пірсона, сприяє розумінню механізмів протікання керованих та некерованих реакцій комплексоутворення та визначенню факторів, що призводять до утворення комплексів прогнозованої та не прогнозованої будови.

В практичному аспекті тіосечовини та тіосемикарбазиди представляють значний інтерес, оскільки імітують цистеїн в металоензимах та проявляють електронні і структурні властивості активних центрів в “copper blue” протеїнах. Тіосечовини проявляють високу біологічну активність, зокрема вони є високоактивними інгібіторами оберненої транскриптази вірусу імунодефіциту людини, а також нейрамінідази вірусу грипу. Разом з тим, вони проявляють протипухлинну активність, що обумовлено їх здатністю інгібувати ензими, які беруть участь в утворенні злоякісних пухлин (тірозинкіназ і NADH оксидази). Крім того, тіосечовини та тіосемикарбазиди широко використовуються в якості реагентів для визначення перехідних та благородних металів [492], а їх металокомплекси проявляють каталітичну та високу біологічну активність (протипухлинну [493-497], протигрибкову [498, 499], антибактеріальну [499-501], противірусну [502-504], протипаразитарну [505], протималарійну [506]).

5.1 Дослідження впливу дентатності, таутомерних форм тіосечовин HL^{17} – H_3L^{22} , природи металу-комплексоутворювача та умов синтезу на стереобудову різнотипних комплексів

Тіосечовини HL^{17} , HL^{18} – потенційно бідентатні ліганди, в складі яких, два «м'яких» атоми сульфуру та нітрогену розташовані в сприятливому для хелатоутворення положенні, що надає їм можливість реагувати з іонами платинових металів по типу «м'яка-м'яка» взаємодія. До складу даних молекул входять фармакоформні гетероцикли – піридин та морфолін. Тому синтез водорозчинних комплексів на основі HL^{17} , HL^{18} має і практичне значення, оскільки такі КС є перспективними об'єктами для дизайну нових біологічно активних сполук, в тому числі потенційних фармпрепаратів.

5.1.1 Комплекси 3d, 4d-металів на основі *N*-(піридин-2-іл)морфолін-4-карботіоаміду **HL**¹⁷

Синтез комплексів проводили згідно схем 5.1-5.3.

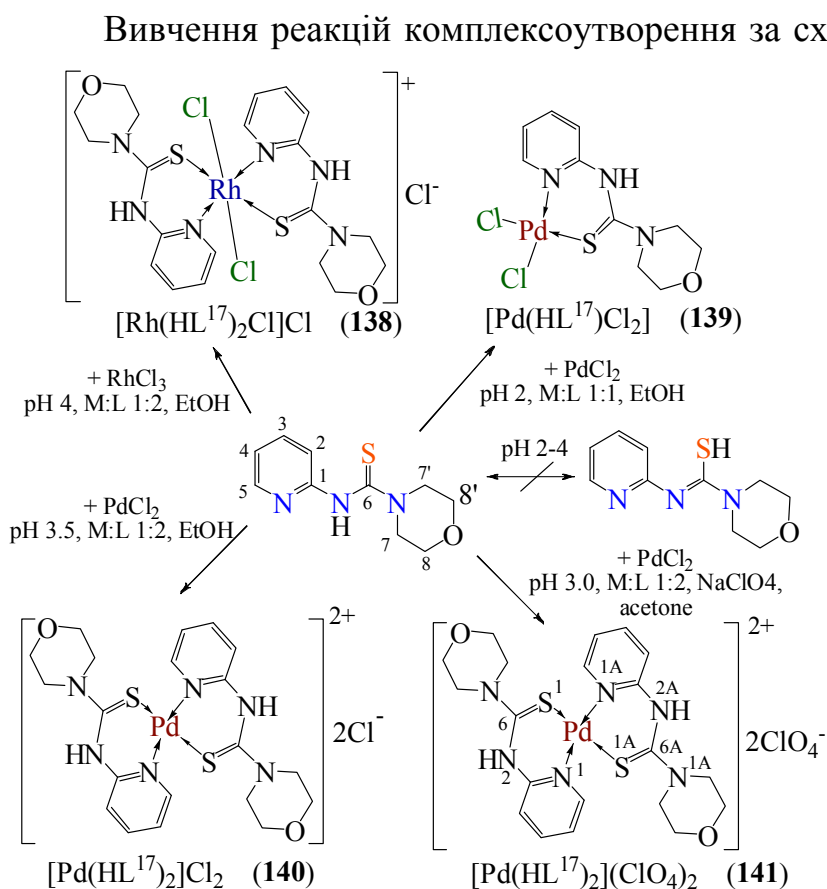


Схема 5.1 – Синтез комплексів Rh(III) та Pd(II) **138-141** на основі **HL**¹⁷

схильний до перетворень, які призводять до виділення побічних продуктів реакції. Так, в розчині етанолу, в присутності сильної основи (піридину) даний карботіоамід піддається етанолізу з утворенням 2-(етокситіоксометил)амінопіридину (**A**) (схема 5.2), який при співвідношенні $M:L=1:1$ координується до центрального іона металу бідентатно з утворенням комплексу **142**.

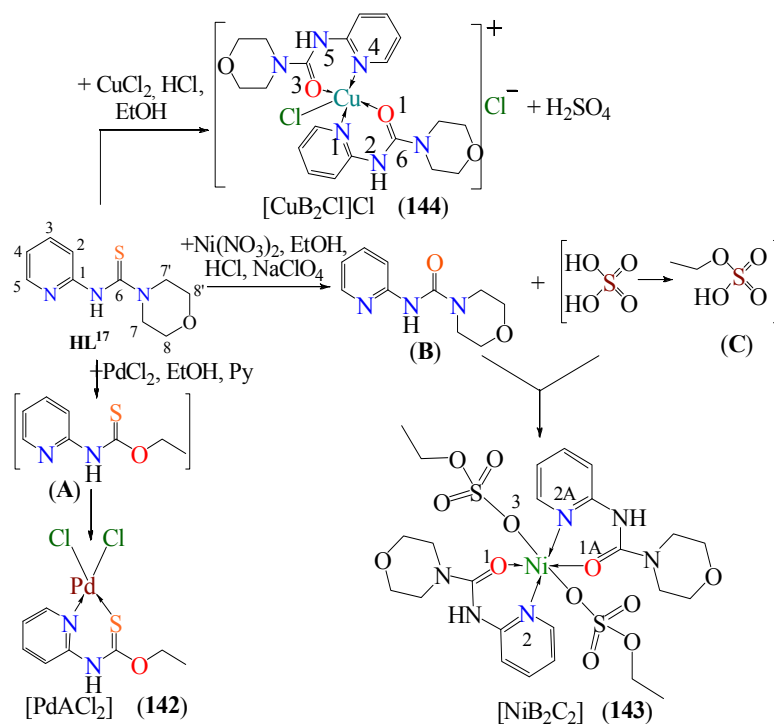


Схема 5.2 – Синтез комплексів Pd(II), Ni(II) та Cu(II) **142–144** на основі побічних продуктів реакції взаємодії карботіоаміду **HL**¹⁷ з вихідними солями металів

Навпаки, в сильно кислому середовищі при взаємодії $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ з **HL**¹⁷ під дією соляної кислоти і перхлорату натрію, який додається для висолювання комплексу, протікають процеси гідролізу та окиснення тіосечовини **HL**¹⁷, що призводить до утворення сечовини (N-(піридин-2-іл)морфолін-4-карбоксаміду, **B**) і сірчаної кислоти. Остання реагує з етанолом, утворюючи моноетанолсульфат (**C**), який в подальшому координується до центрального іона металу. В результаті утворюється змішанолігандний комплекс Ni(II) **164** з координацією до іона металу двох продуктів реакції: N-(піридин-2-іл)морфолін-4-карбоксаміду **B** і моноетанолсульфату **C**. При цьому карбоксамід **B** координується бідентатно хелатно в кетоформі атомами

оксигену карбонільної групи і нітрогену піридинового ядра. Атоми оксигену моноетанолсульфату доповнюють псевдооктаедричну форму координаційного вузла іону Ni(II).

Взаємодія **HL**¹⁷ з CuCl₂ при співвідношенні M:L=1:2 призводить до утворення майже безбарвного розчину (що дозволяє припустити процес початкового відновлення Cu²⁺ до Cu⁺ лігандом), з якого при стоянні на повітрі (і зворотного окиснення Cu⁺ в Cu²⁺) починають повільно виділятися кристали комплексу **144** з координацією двох молекул карбоксаміду **B**. Таке явище окиснення похідних тіосечовин до сечовин та сульфатів є відомим та складним процесом, описаним в роботах [507-509]. Однак, на відміну від даних робіт, протікання реакції утворення комплексу **144** дає можливість припустити каталітичний вплив іона металу на процес окиснення. Таким чином, утворення комплексів **142–144** (на відміну від **138–141**) не є прогнозованим, хоч і проходження таких побічних реакцій можна передбачити.

У середовищі етанолу або хлороформу карботіоамід **HL**¹⁷ переходить в тіольну таутомерну форму **HL**^{17'} (схема 5.3) з утворенням комплексів **145–148** з прогнозованою бідентатно хелатною координацією двох молекул ліганду в монодепротонованій формі та реалізацією шестичленних металоциклів.

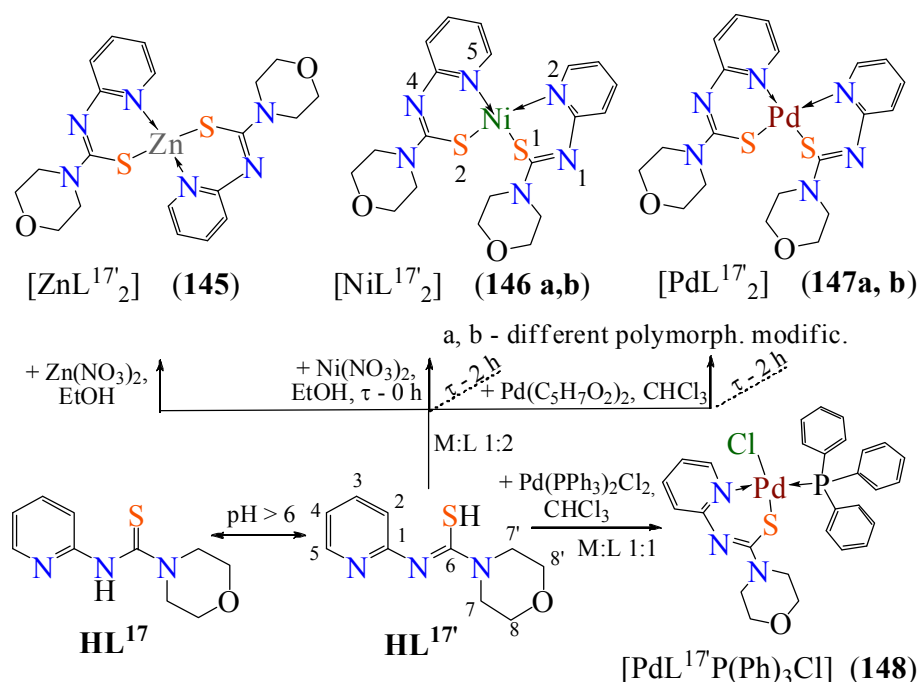


Схема 5.3 – Синтез комплексів Zn(II), Ni(II) та Pd(II) **145–148** на основі тіольної таутомерної форми карботіоаміду **HL**¹⁷

Слід зазначити, що в комплексі цинку (**145**) з тетраедричною формою координаційного вузла (КВ) молекули ліганду розташовані в *транс*-координації до іона металу, а в комплексах Ni(II) і Pd(II) (**146**, **147**) з плоскоквратною формою КВ вони знаходяться в *цис*-координації, що зумовлено різною формою поліедру (див. розділ 1.2.2.1). При порівнянні біслігандних комплексів Pd(II) **140**, **141** та **147** з однаковою плоскоквратною будовою КВ слід відмітити також різну їх стереобудову, що пов'язано з відмінністю координованих таутомерних форм **HL**¹⁷. Згідно даних РСА комплекс **146**, в залежності від умов синтезу, кристалізується в двох поліморфних модифікаціях: триклінній (**146a**) і моноклінній (**146b**) сингоніях, які відрізняються виключно характером міжмолекулярних взаємодій, що викликано різною швидкістю реакції комплексоутворення. Повільна взаємодія вихідних компонентів при кімнатній температурі призводить до кристалізації комплексу в триклінній поліморфній модифікації (**146a**). Нагрівання вихідних компонентів та прискорена при цьому кристалізація призводить до утворення кристалів моноклінної сингонії (**146b**) з меншою щільністю упаковки. Координація ліганду до центрального іона металу в обох модифікаціях є однаковою. При цьому поліморфні модифікації мають різну розчинність у воді (моноклінна КС розчинна у воді, триклінна – розчинна тільки в етанолі при нагріванні).

Як і у випадку комплексів нікелю, зміна умов кристалізації призводить до утворення різних поліморфних комплексів паладію (**147a**, **147b**). Однак, на відміну від комплексів нікелю, сполуки **147a**, **147b** кристалізуються в однаковій просторовій групі (Додаток В, табл. В12, В16). Відмінність між ними полягає в наявності сольватованої молекули хлороформу.

Взаємодія дихлоробіс(трифенілфосфін)паладію з **HL**¹⁷ в хлороформі призводить до утворення змішанолігандного комплексу **148** з аналогічною координацією карботіоаміду. Доповнюють плоскоквратний координаційний вузол іон хлору в *транс*-положенні до «м'якого» сульфуру імідотіольної групи **HL**¹⁷ та молекула трифенілфосфіну в *транс*-положенні до атому нітрогену піридинового кільця.

5.1.1.1 Будова комплексів перехідних металів на основі *N*-(піридин-2-іл)морфолін-4-карботіоаміду (**HL**¹⁷) за даними рентгеноструктурного аналізу

Тіосечовина **HL**¹⁷ представляє собою безбарвні голкоподібні кристали моноклінної сингонії (просторової групи *C*2/*c*) (Додаток В, табл. В1). Кристалографічно незалежна комірка складається з однієї молекули **HL**¹⁷, що з'єднані в асиметричний блок (рис. 5.1). Піридинове кільце знаходиться по відношенню до карботіоамідної групи в *орто*-положенні та зв'язане з останньою зв'язком N¹-C² 1.424 Å (Додаток В, табл. В2).

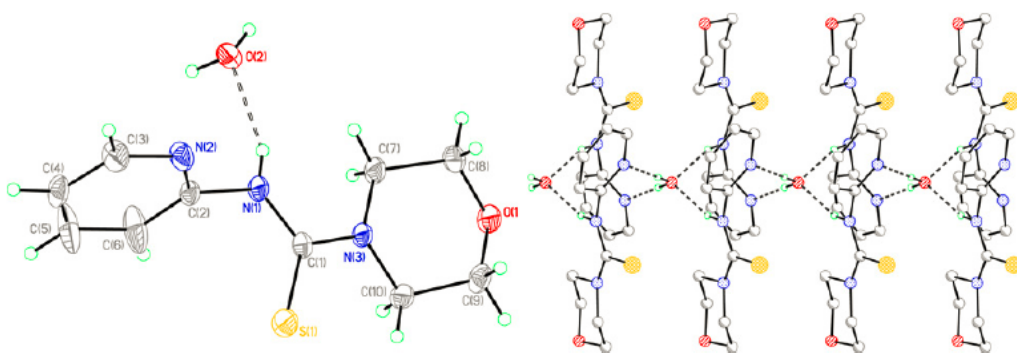
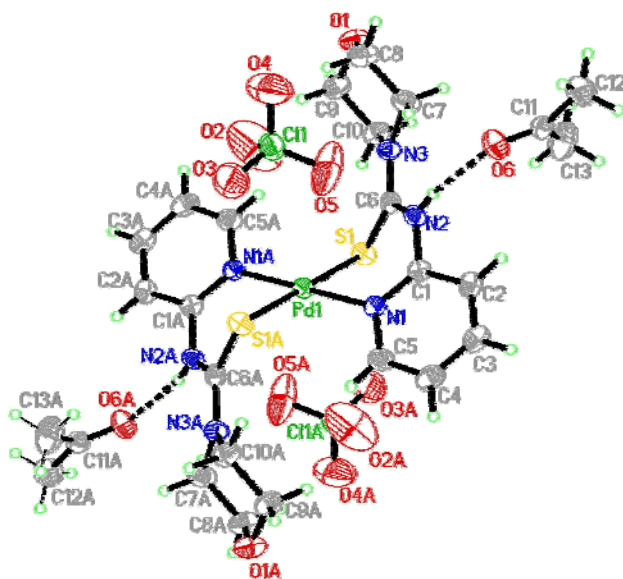


Рисунок 5.1 – Загальний вигляд асиметричної комірки молекули **HL**¹⁷ (зліва). Упаковка молекули (справа). Проекція подана вздовж осі *b*.

Піридинове кільце має площинну будову з середнім відхиленням 0.0016 Å. Значення довжин зв'язків C¹-S¹ (1.6852(13) Å) і C¹-N¹ (1.3481(16) Å) з одного боку та присутність атому водню при N¹ з другого боку дозволяє стверджувати, що в твердому стані молекула тіосечовини перебуває в тійній таутомерній формі (Додаток В, табл. В2). Морфолінове кільце має конформацію крісла. Сума валентних кутів навколо C¹ становить 359.91°, що відповідає *sp*²-гібридизації C¹. Кристалічна упаковка **HL**¹⁷ складається з мережі 1-D ланцюгів міжмолекулярних водневих зв'язків в напрямку 010 (рис. 5.1, Додаток В, табл. В3).

Комплекс **[Pd(HL**¹⁷)₂](ClO₄)₂×2C₃H₆O (**141**) кристалізується в триклінній сингонії (просторової групи *P*₁) (Додаток В, табл. В1). В центросиметричній елементарній комірці комплексу атом Pd¹ розміщений в центрі інверсії, формуючи плоско-квадратний координаційний вузол PdN₂S₂ (рис. 5.2), основні кутові характеристики якого відповідають 180.0° для

$N^{1a}/Pd^1/N^1$ та $S^{1a}/Pd^1/S^1$, $85.74(7)^\circ$ для $N^{1a}/Pd^1/S^{1a}$, $94.26(7)^\circ$ для $N^{1a}/Pd^1/S^1$. Довжини зв'язків Pd^1-S^1 , Pd^1-N^1 становлять $2.315(8)$ Å та $2.029(2)$ Å, що узгоджується з літературними даними [510-512]. При цьому, довжини зв'язків C^6-N^3 і C^6-N^2 є меншими за стандартну довжину



одинарного C-N зв'язку, що зумовлено спряженням вільних електронних пар атомів N^2 та N^3 з подвійним зв'язком $C^6=S^1$ ($1.731(3)$ Å) (Додаток В, табл. В4).

Хелатні металоцикли перегинаються по різні сторони від площини координаційного вузла, за рахунок чого

утворюється конформація «сходінка» із значеннями кутів $Pd^1/S^1/C^6$ та $Pd^1/S^{1a}/C^{6a}$ $92.98(10)^\circ$ та $123.13(18)^\circ$ для $Pd^1/N^1/C^1$ і $Pd^1/N^{1a}/C^{1a}$. Слід відмітити приблизно однакове значення довжин зв'язків Pd^1-S^1 , Pd^1-S^2 та Pd^1-N^1 , $Pd-N^{1a}$, що є характерним при утворенні шестичленних металоциклів з *транс*-координацією лігандів (розділ 1.2.2.1). Середнє відхилення піридинового циклу від абсолютної плоскої конфігурації не перевищує 0.011 Å, що свідчить про його плоску геометрію. Шестичленний метало цикл має форму «ванни» з кутами між зв'язками $92.98(10)^\circ$ і $120.1(2)^\circ$ для $Pd^1/S^1/C^6$, $S^1/C^6/N^2$, $127.4(3)^\circ$ і $120.2(3)^\circ$ для $C^6/N^2/C^1$ і $N^2/C^1/N^1$ та $123.13(18)^\circ$ і $85.74(7)^\circ$ для $C^1/N^1/Pd^1$, $N^1/Pd^1/S^1$, що узгоджується з літературними даними [510]. Симетричний до нього металоцикл $Pd^1S^{1a}C^{6a}N^{2a}C^{1a}N^{1a}$ є аналогічним (Додаток В, табл. В4). Дві сольватовані молекули ацетону, які також входять до елементарної комірки, зв'язані з комплексом водневими зв'язками $N^2-H^2N...O^6$: $N^2...H^2N...O^6$ $166(3)^\circ$; $N^2...O^6$, $2.864(4)$ Å; (N^2-H^2N) , $0.73(3)$; $H^2N...O^6$, $2.15(3)$. Два аніони ClO_4^- розміщені у зовнішній координаційній сфері комплексу. Найкоротша відстань перхлорат аніону до центрального іона $Pd(II)$ становить 3.747 Å (Pd^1-O^2).

Комплекс $[\text{NiB}_2\text{C}_2]$ (**143**) представляє собою кристали зеленого кольору триклинної сингонії просторової групи P-1 (Додаток В, табл. В5). Центральний іон нікелю формує викривлений октаедр NiO_4N_2 , в структуру якого входять дві молекули (N-піридин-2-іл)морфолін-4-карбоксаміду (**В**) в екваторіальному положенні та дві молекули моноетанолсульфату (**С**) в аксіальному положенні (рис. 5.3). При цьому довжини зв'язків $\text{Ni}^1\text{-O}^1$ та $\text{Ni}^1\text{-N}^2$ мають очікувані значення (1.9580(13) та 2.0016(16) Å), в той час як $\text{Ni}^1\text{-O}^3$ є сильно видовженим (2.3805(15) Å), що пов'язано з ефектом Яна Тейлора.

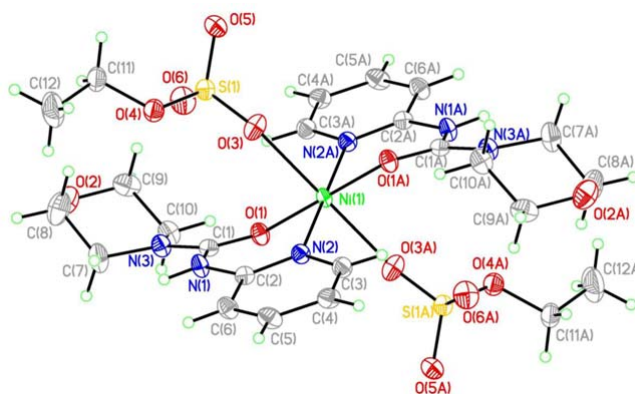


Рисунок 5.3 – Загальний вигляд молекулярної структури комплексу **143**

Суміжні кути навколо Ni^1 мають значення 87.09(6)–92.91(6)°, що підтверджує регулярне помірне оточення навколишніх атомів (Додаток В, табл. В6). Дві молекули карбоксаміду координовані в екваторіальній площині бідентатно атомами кисню амідної групи та нітрогену піридинового ядра з утворенням шестичленного металохелату з конформацією «конверту». Значення довжин зв'язку $\text{C}^1\text{-O}^1$ (1.258(2) Å) та присутність водню біля атому N^1 вказують на перебування координованого карбоксаміду в кето-формі. Два етилсульфат аніони координовані в аксіальному положенні та компенсують позитивний заряд комплексу. У кристалічній структурі молекули з'єднані між собою мережею водневих зв'язків $\text{N-H}\dots\text{O}$ та слабких $\text{C-H}\dots\text{O}$ взаємодій (Додаток В, табл. В7).

Продукт переетерифікації (**А**) представляє собою безбарвні пластинчасті кристали моноклінної сингонії (Додаток В, табл. В5), кристалографічно незалежна комірка якого містить одну молекулу 2-(етокситіоксометил)амінопіридину (рис. 5.4). Молекулярна структура (**А**) є

схожою з **HL**¹⁷ і відрізняється кількома параметрами. Наявність гідрогену біля атому N¹ та довжина зв'язку C¹-S¹ (1.661(3) Å) свідчать про тійонну форму сполуки (**A**). Детальний аналіз конформації даної молекули виявив відмінність торсійних кутів C¹-N¹-C⁴-N² 177.3(3)° (**A**) та C¹-N¹-C²-N² 114.74(14)° (**HL**¹⁷) (Додаток В, табл. В8), що пов'язано з відмінністю міжмолекулярних взаємодій кожної із вказаних структур. Молекула (**A**) представляє собою центросиметричний димер, утворений за рахунок водневих зв'язків N-H...N (рис. 5.4, Додаток В, табл. В9).

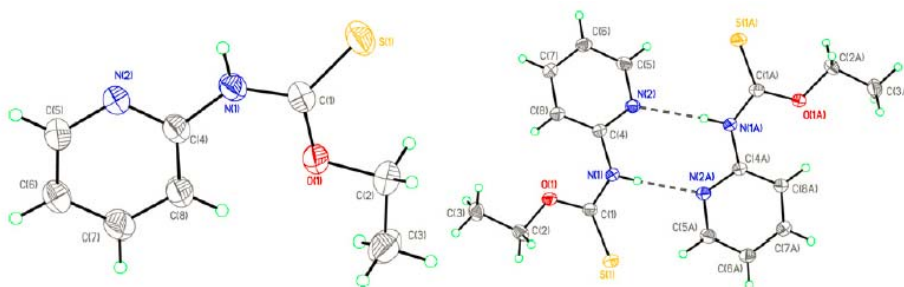


Рисунок 5.4 – Загальний вигляд асиметричної комірки (зліва) та димеризація молекули (**A**) (справа). (----- водневі зв'язки).

Комплекс **[CuV₂Cl]Cl** (**144**) представляє собою кристали синього кольору триклінної сингонії просторової групи P-1 (Додаток В, табл. В5). Іон Cu²⁺ формує тетрагонально-пірамідальний координаційний вузол CuO₂N₂Cl (рис. 5.5 *a*), хоча за величиною ступеня тригональності τ (0.543°) його геометрія відповідає деформованій тригональній біпіраміді.

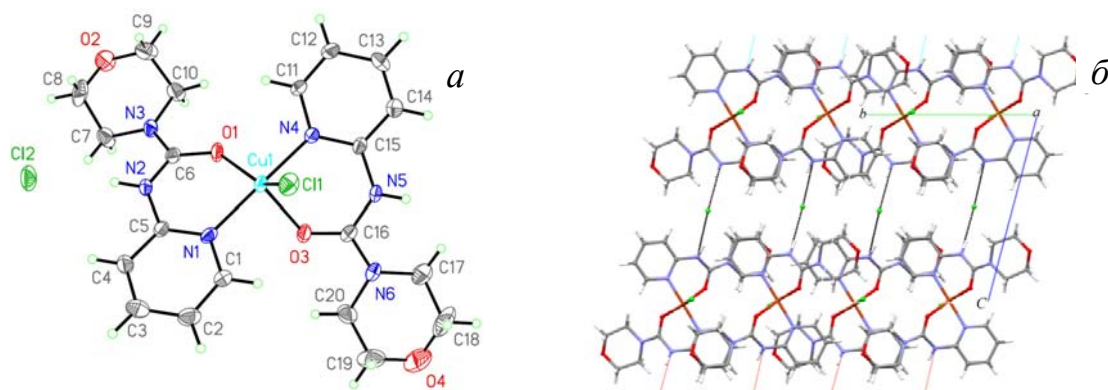


Рисунок 5.5 – Загальний вигляд асиметричної одиниці (*a*) та кристалічна упаковка (*b*) комплексу **144**

Лише аналіз довжин зв'язків Cu¹-O³ 2.097(7) Å та Cu¹-O¹ 1.982(7) Å показує, що дана структура більше тяжіє до сильно викривленої тетрагонально-

пірамідальної геометрії координаційного вузла з розташуванням O^3 в аксіальному положенні. Значення довжин C^6-O^1 (1.252(11) Å), C^6-N^2 (1.366(12) Å) та $C^{16}-O^3$ (1.246(12) Å), $C^{16}-N^5$ (1.377(13) Å) вказують на координацію двох молекул (N-піридин-2-іл)морфолін-4-карбоксаміду (**B**) в кето-формі (Додаток В, табл. В10). Молекули комплексу в кристалічній упаковці зорієнтовані по типу «голова-до-голови» з утворенням шаруватої структури (рис. 5.5 б). Мережа водневих зв'язків $N^2-H^{2B}...Cl^2$ та $N^5-H^5...Cl^2$ (Додаток В, табл. В11) з'єднує молекули комплексу вздовж осі *a*.

Іон цинку в молекулярній структурі комплексу $[ZnL^{17'}_2]$ (**145**) формує викривлений тетраедр та координує дві молекули депротонованого ліганду **HL**¹⁷ в тіольній таутомерій формі (рис. 5.6). Значення довжин зв'язків Zn^1-S^1 , Zn^1-S^2 , Zn^1-N^2 та Zn^1-N^5 є очікуваними та складають 2.025–2.289 Å (Додаток В, табл. В12). Найменшим значенням відповідають величини кутів $S^1-Zn^1-N^2$ (97.18(7)°) та $S^2-Zn^1-N^5$ (95.35(8)°), що може бути пов'язано з геометричним взаємовигідним розташуванням двох шестичленних металоциклів з конформацією «крісла» (Додаток В, табл. В13). Дві молекули ліганду координовані бідентатно атомами сульфуру тіольної групи та нітрогену піридинового ядра.

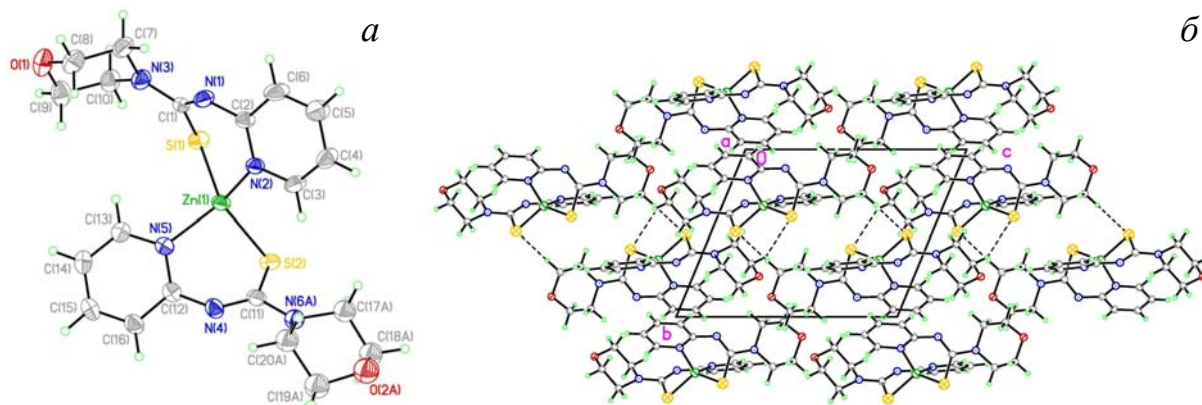


Рисунок 5.6 – Загальний вигляд асиметричної одиниці (а) та кристалічна упаковка (б) комплексу **145**

Видовження зв'язків C^1-S^1 (1.767(3) Å) і $C^{11}-S^2$ (1.766(3) Å) та скорочення зв'язків C^1-N^1 (1.305(4) Å) і $C^{11}-N^4$ (1.302(4) Å) вказує на тіольну форму двох координованих молекул ліганду. Значення торсійних кутів $C^1-N^1-C^2-N^2$ (-41.1(5)°) та $C^{11}-N^4-C^{12}-N^5$ (-46.1(5)°) відповідає *син*-конформації молекул

ліганду (Додаток В, табл. В13). Молекули комплексу в кристалічній структурі взаємозв'язані тільки Ван-дер-Вальсовими силами (рис. 5.6 б).

Комплекс $[\text{NiL}^{17'}]_2$ (**146**) отримано в двох ізоморфних модифікаціях, що пов'язано з різними умовами синтезу. Повільна взаємодія вихідних компонентів при кімнатній температурі призвела до кристалізації комплексу в триклінній поліморфній модифікації (**146a**) (рис. 5.7 а). Нагрівання вихідних компонентів та прискорена при цьому кристалізація призводить до утворення кристалів моноклінної сингонії (**146б**) (рис. 5.7 б). При цьому кристалографічна щільність триклінної модифікації (1.565 мг/мм^3) є більшою за моноклінну (1.499 мг/мм^3), що викликано відповідними умовами синтезу (Додаток В, табл. В12). Координація ліганду до центрального іона металу в обох модифікаціях є однаковою. Іон нікелю формує плоскочватратний координаційний вузол з гетероатомним оточенням NiN_2S_2 , деформація якого пов'язана з відхиленням від площини $\text{Ni}^1/\text{S}^1/\text{S}^2/\text{N}^1/\text{N}^2$ на 0.3133 (**146a**) і 0.3493 Å (**146б**). Суміжні кути навколо центрального атому складають $83.32(4)$ – $94.45(11)^\circ$ (Додаток В, табл. В14).

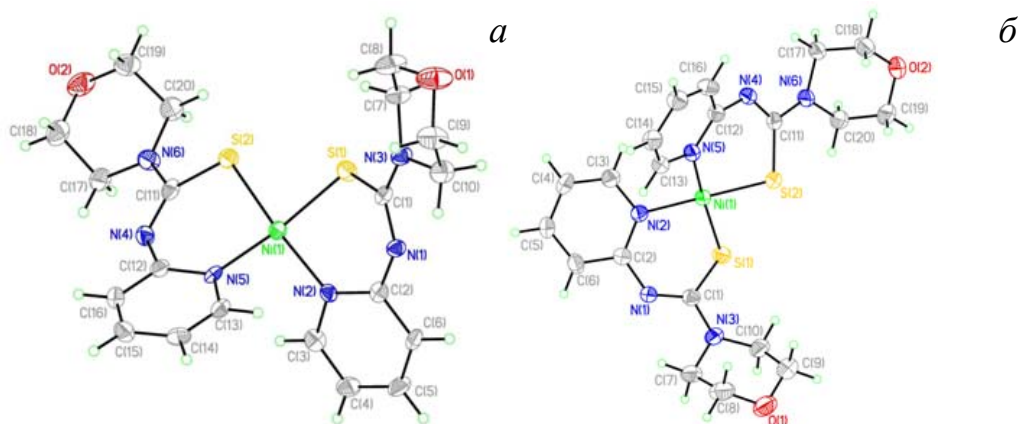


Рисунок 5.7 – Загальний вигляд молекулярної структури комплексів **146a** (а) та **146б** (б).

Дві молекули ліганду координовані бідентатно в *цис*-конформації атомами сульфуру імідотіольної групи та піридиновим атомом нітрогену, формуючи два шестичленні металоцикли з конформацією «напівкрісла» (рис. 5.7). На тільну форму координованих молекул лігандів вказують довжини зв'язків $\text{C}^1\text{-S}^1$ ($1.750(4)$, $1.766(4) \text{ Å}$), $\text{C}^{11}\text{-S}^2$ ($1.751(4)$, $1.743(3) \text{ Å}$), які в комплексах **146a** і **146б** є видовженими на 0.0648 та 0.0808 Å порівняно з некоординованою

тіосечовиною, та на 0.019 Å порівняно з КС **162** (в якому дві молекули тіосечовини координовані в тіонній формі) (Додаток В, табл. В14). При цьому *цис*-конформація координованих молекул ліганду в тіольній формі сприяє різним значенням довжин зв'язків Ni¹-S¹, Ni¹-S² ($\Delta d = 0.0131$ Å для **146a** та 0.0377 Å для **146б**) та Ni¹-N², Ni¹-N⁵ ($\Delta d = 0.015$ Å для **146a** та 0.012 Å для **146б**), що відрізняє КС **146a** і **146б** від КС **141** з *транс*-координацією ліганду. Кристалографічні упаковки модифікацій **146a** і **146б** відрізняються одна від одної тільки типом слабких міжмолекулярних взаємодій (рис. 5.8). В упаковці структури **146a** спостерігається слабка С–Н...О взаємодія в напрямку осі *c*. В структурі **146б** присутні С–Н...N та С–Н...О взаємодії в цьому ж напрямку, що призводить до більшої щільності упаковки (рис. 5.8, Додаток В, табл. В15).

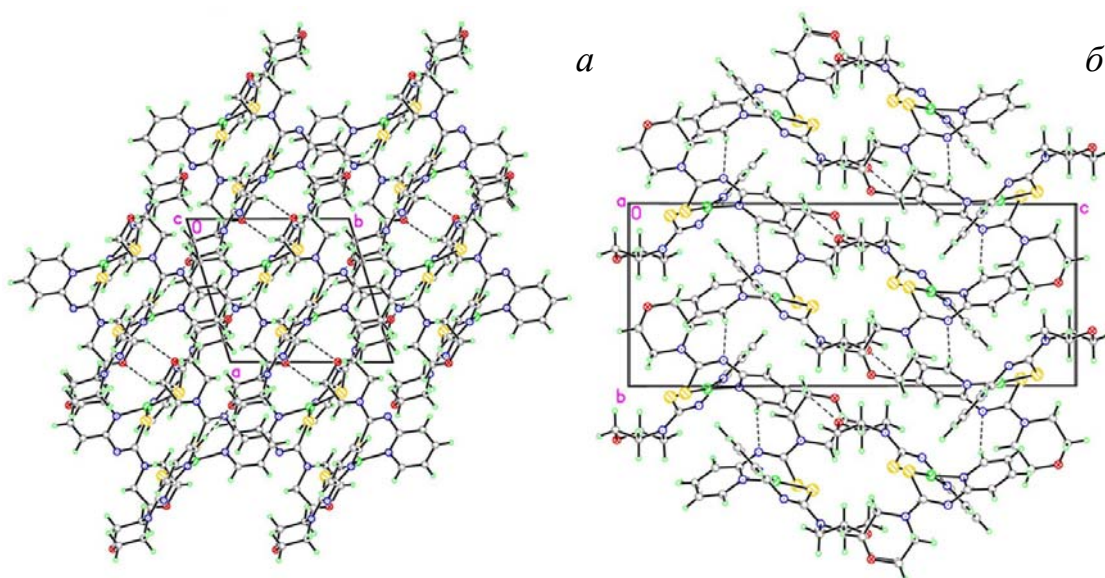


Рисунок 5.8 – Упаковка молекул комплексів **146a** (а) і **146б** (б). Проекція подана вздовж осі *c*.

Як і у випадку комплексів нікелю **146a** і **146б**, зміна умов кристалізації призводить до утворення двох продуктів $[\text{PdL}^{17'}_2]$ (**147a** і **147б**) (Додаток В, табл. В16). Однак, на відміну від попередніх комплексів, сполуки **147a** і **147б** відрізняються лише наявністю сольватованої молекули хлороформу в кристалічній структурі **147a** (рис. 5.9). Паладій формує плоскочватратний координаційний вузол PdN₂S₂ із значеннями суміжних кутів від 85.60(2)° до 95.53(7)° та різними довжинами зв'язків Pd¹-S¹, Pd¹-S² ($\Delta d = 0.0153$ Å для **147a**

та 0.0346 Å для **147б**), що, як і в комплексах **146а**, **146б**, пов'язано з *цис*-конформацією молекул лігандів (Додаток В, табл. В17). В обох комплексах дві молекули ліганду координовані бідентатно в тіольній таутомерній формі аналогічно попереднім комплексам нікелю. В кристалічних упаковках даних комплексів молекули взаємозв'язані міжмолекулярними взаємодіями С–Н...N та С–Н...О (Додаток В, табл. В18, рис. 5.10 *а, б*).

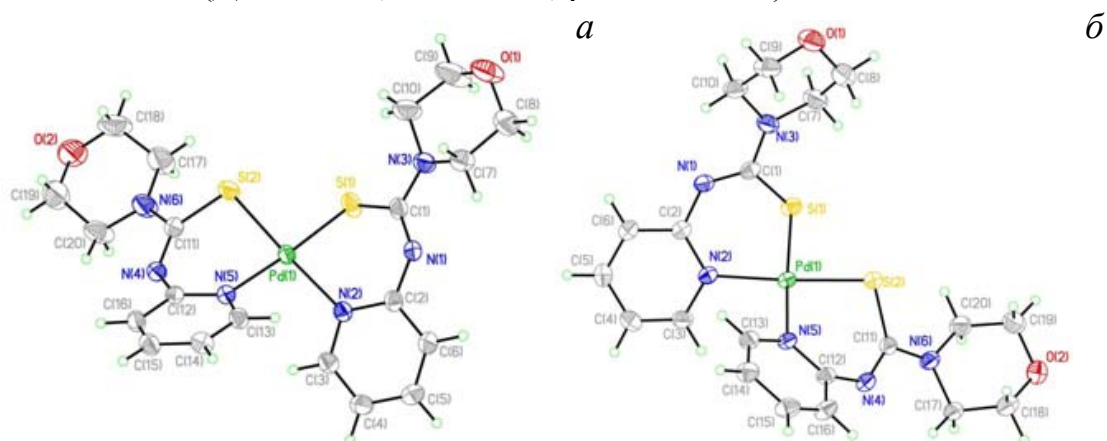


Рисунок 5.9 – Загальний вигляд молекулярної структури комплексів **147а** (*а*) та **147б** (*б*)

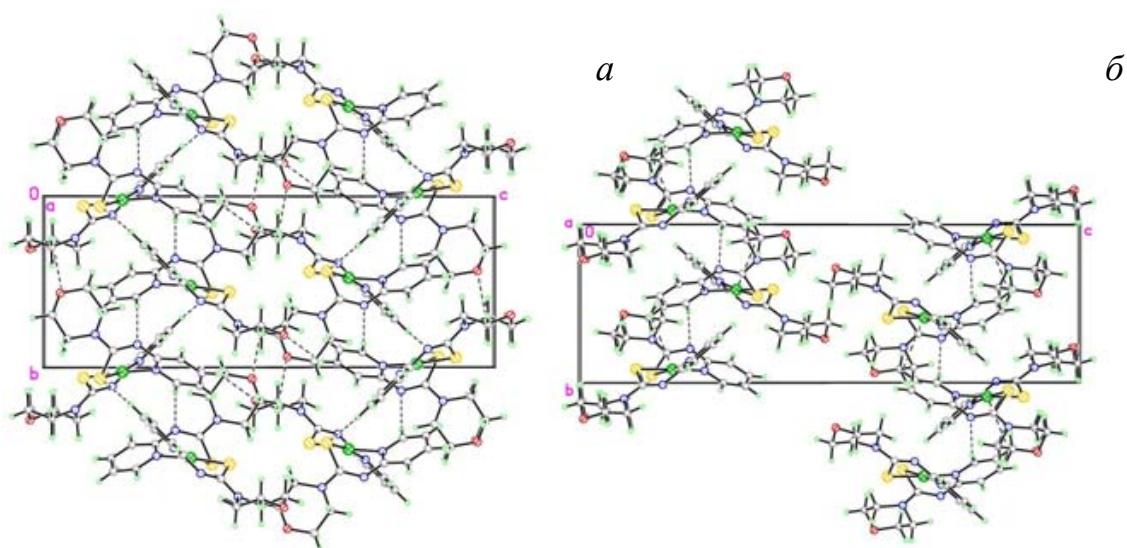


Рисунок 5.10 – Упаковка молекул комплексів **147а** (*а*) та **147б** (*б*). Проекція подана вздовж осі *а*.

Комплекс $[\text{PdL}^{17'}\text{PPh}_3\text{Cl}]$ (**148**) кристалізується в ромбоєдричній сингонії просторової групи R-3. Центральний іон паладію утворює плоскочватратний координаційний вузол PdNSCIP, сформований хлорид-аніоном та молекулами трифенілфосфіну і бідентатно координованим

карботіоамідом (рис. 5.11 а). При цьому молекула трифенілфосфіну координована до атома металу атомом «м'якого» фосфору в *транс*-положенні по відношенню до піридинового атому нітрогену, а більш «жорсткий» хлорид-аніон – в *транс*-положенні відносно «м'якого» сульфуру імідотіольної групи. При цьому довжина зв'язку C^1-S^1 є збільшеною відносно вільного HL^{17} на 0.0718 Å (Додаток В, табл. В2, В19). У кристалічній структурі молекули комплексу **148** об'єднані, головним чином, силами Ван-дер-Ваальса (рис. 5.11 б).

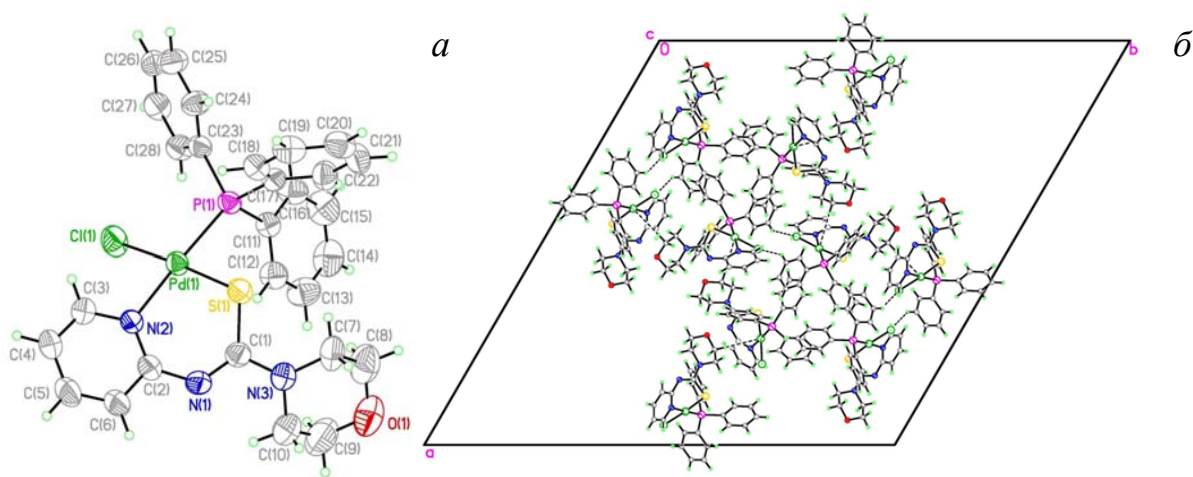


Рисунок 5.11 – Загальний вигляд молекулярної структури (а) та упаковка (б) молекул комплексу **148**. Проекція подана вздовж осі c

5.1.1.2 Спектральні характеристики комплексів перехідних металів на основі тіосечовини HL^{17}

Дані електронних спектрів поглинання. В ЕСП тіосечовини HL^{17} присутні смуги поглинання при 38500, 35700 та 28240 cm^{-1} . Слабоінтенсивна СП при 28240 cm^{-1} відповідає $n \rightarrow \pi^*$ електронним переходам ($C=S$) групи. Дві плчевидні інтенсивні СП при 35700 і 38500 cm^{-1} характерні для $n \rightarrow \pi^*$ та $\pi \rightarrow \pi^*$ переходів відповідно $(C=N)_{py}$ та піридинового ядра (табл. 5.1, рис. 5.12). В електронному спектрі КС **138** присутні СП при 21000 та 23200 cm^{-1} , які відповідають переходам $^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2g}$ та $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$, характерним для іонів родію з псевдооктаедричною формою поліедру (табл. 5.1). При цьому, координаційний вузол зазнає пониження симетрії, що зумовлене формуванням його гетероатомного оточення [513]. Розщеплення $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$ переходів свідчить про *транс*-розміщення лігандів в комплексі, що також

підтверджується даними ІЧ-спектроскопії. Смуга поглинання при 26600 см^{-1}

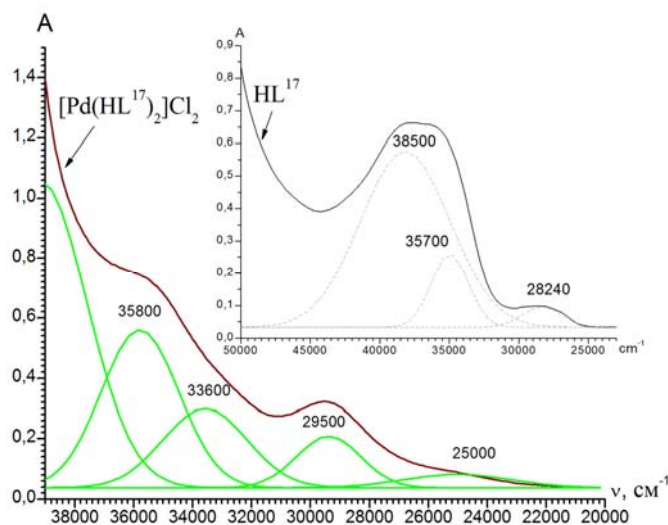


Рисунок 5.12 – ЕСП комплексу $[\text{Pd}(\text{HL}^{17})_2]\text{Cl}_2$ (**140**) та вихідного ліганду

Крім того, в спектрі комплексу присутня широка СП $\pi \rightarrow \pi^*$ та $n \rightarrow \pi^*$ переходів піридинового ядра та $(\text{C}=\text{N})_{\text{Py}}$ в області $38100\text{--}35400\text{ см}^{-1}$.

В ЕСП комплексів $\text{Pd}(\text{II})$ (**139–141**) присутні СП d-d переходів при $24500, 25000, 24900\text{ см}^{-1}$, зумовлені комбінацією переходів $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{A}_{2g}$, $^1\text{E}_g$ та $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{B}_{1g}$, що викликає розширення даних СП і обумовлено незначною різницею енергій $b_{2y}(\text{xu})$ та $e_g(\text{xz}, \text{yz})$ рівнів [514] (табл. 5.1, рис. 5.12). Як і в попередньому спектрі комплексу **138**, СП в діапазоні $29400\text{--}29600\text{ см}^{-1}$ пов'язані з комбінацією переходів $n \rightarrow \pi^*$ ($\text{C}=\text{S}$) та ППЗЛМ, що викликає розширення та збільшення інтенсивності СП. Смуги поглинання при $35800\text{--}33700\text{ см}^{-1}$ відповідають $n \rightarrow \pi^*$ переходу ($\text{C}=\text{N}$) в Py та переносу заряду ($\text{L} \rightarrow \text{M}$) [$\text{Pd} \rightarrow \text{N}$] [380].

Незважаючи на зміну природи ліганду, спектр комплексу **142** є подібним до **139**, що свідчить про однакове координаційне оточення іона $\text{Pd}(\text{II})$ та однакову координацію до нього ліганду (табл. 5.1). Комплекси **143**, **144** відрізняються природою центрального іона металу та геометрією координаційного вузла, що відображається на положенні СП d-d переходів та ППЗЛМ (табл. 5.1). Наявність d-d переходів в іоні купруму(II) при 15300 см^{-1} свідчить про збереження квадратно-пірамідального оточення атома металу в розчині, що відповідає будові даного комплексу в твердому стані. Крім того,

відповідає електронним переходам $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{T}_{2g}$, характерним для іонів з електронною конфігурацією d^6 , а широка СП при 29200 см^{-1} – електронним переходам з переносом заряду з ліганду на метал (ППЗЛМ) [$\text{Rh} \rightarrow \text{S}$] [380], які перекривають $n \rightarrow \pi^*$ ($\text{C}=\text{S}$)

спектр комплексу **144** містить слабо інтенсивну СП при 21300 cm^{-1} , зумовлену переносом заряду $\text{O} \rightarrow \text{Cu}$.

Таблиця 5.1 – Дані ЕСП тіосечовини HL^{17} та комплексів **138–144**

Сполука	d-d, cm^{-1}	$n \rightarrow \pi$ (C=S)/ ППЗЛМ	(L $\rightarrow$ M) [M $\rightarrow$ N] / $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi$ (Py)
HL^{17}	–	28240 / –	– / 38500, 35700
138	21000, 23200, 26600	29200	^[1] / 35400–38100
139	24500	29400	^[1] / 35460–39060
140	25000	29500	33600 / 35800
141	24900	29600	33700 / 35600
142	24600	29400	35300, 39300
143	25300	28030	32230 / 3570, 37320, 41790,
144	21300 ^[2] , 15300	28900	33300 / 35400, 41500,

^[1] – СП не візуалізовано, ^[2] – СП ($\text{O} \rightarrow \text{Cu}$)

Смути поглинання в комплексах **145–148** з тіольною формою координованих молекул ліганду при 29700 (**145**), 31284 (КС **167**), 30000 (КС **147**) та 30200 cm^{-1} (КС **148**) пов'язані з електронними переходами з переносом заряду з ліганду на метал (ППЗЛМ) (рис. 5.13 а, б, табл. 5.2).

Таблиця 5.2 – Дані ЕСП комплексів **145–148** з тіольною формою HL^{17}

Сполука	$\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi$ (Py)	ППЗЛМ	d-d, cm^{-1}
145	38200, 35060	29700	–
146	41790, 37425, 34438	31284, 29000	25100
147	42100, 38536, 35060	30000	24500
148	42000, 39270, 38370, 37540, 36593, 35060	30200	25000

Смути поглинання $n \rightarrow \pi^*$ переходів $(\text{C}=\text{N})_{\text{Py}}$ в комплексах зсунуті в низькочастотну область на 1262–640 cm^{-1} , що характеризує участь піридинового атому азоту в донорно-акцепторній взаємодії за хелатним типом. В спектрі комплексу Pd(II) **148** з координацією до іона металу аніона хлору, HL^{17} та молекули трифенілфосфіну, присутній «гребінок» СП при 39270, 38370, 37540, 36593 cm^{-1} , що відповідає електронним переходам $\pi \rightarrow \pi^*$ в ароматичному ядрі PPh_3 (рис. 5.13 б, табл. 5.2).

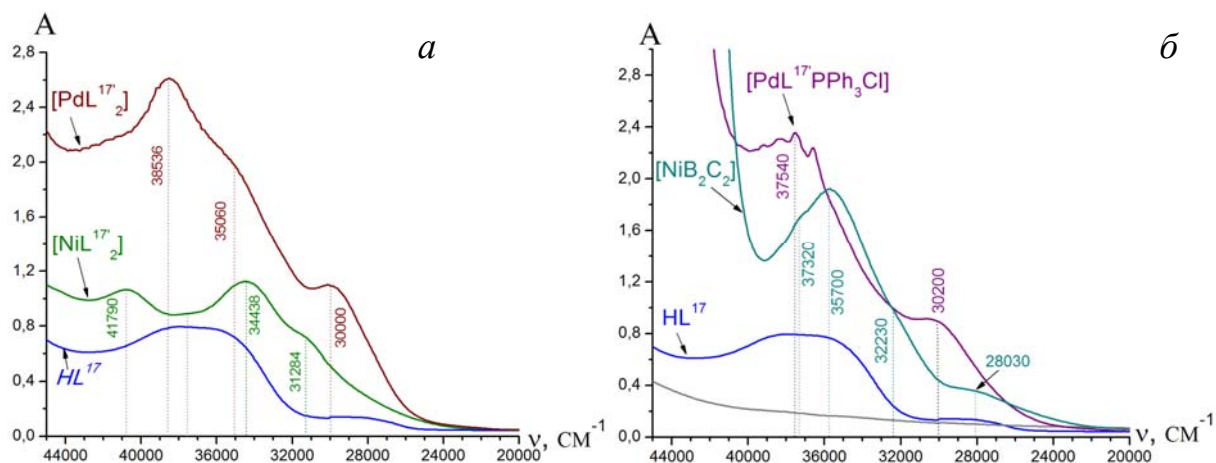


Рисунок 5.13 – ЕСП комплексів **146, 147 (а)** та **148, 143 (б)**.

Інфрачервона спектроскопія. У високочастотній області ІЧ-спектру карботіоаміду HL^{17} при 3205 cm^{-1} присутня розширена смуга поглинання валентних коливань $\nu(\text{NH})$ тіоурейдної групи (рис. 5.14). В спектрах комплексів **138–141** дана СП зазнає низькочастотного зсуву на $20\text{--}25 \text{ cm}^{-1}$, в той час як в спектрах КС **145–148** вона є відсутньою, оскільки тіосечовина координована до центрального іона металу в тіольній таутомерній формі $\text{HL}^{17'}$. Крім цього, в діапазоні частот $3054\text{--}2870 \text{ cm}^{-1}$ присутні слабо інтенсивні СП валентних коливань зв'язків $(=\text{CH})$, симетричних і асиметричних коливань $\nu(\text{CH}_2)_{\text{morf}}$, які в спектрах комплексів зазнають незначного зсуву в довгохвильову область (рис. 5.14, 5.15).

Аналіз ІЧ-спектрів синтезованих комплексів та некоординованої HL^{17} в діапазоні $1700\text{--}200 \text{ cm}^{-1}$ дозволяє ідентифікувати СП площинних деформаційних коливань $\delta(-\text{N-CS-N-})$ при 1591 cm^{-1} (для HL^{17}), частота яких в спектрах комплексів підвищена на 10 cm^{-1} (для КС **145–147**, рис. 5.15) та $25\text{--}29 \text{ cm}^{-1}$ (для КС **138–141**, рис. 5.16).

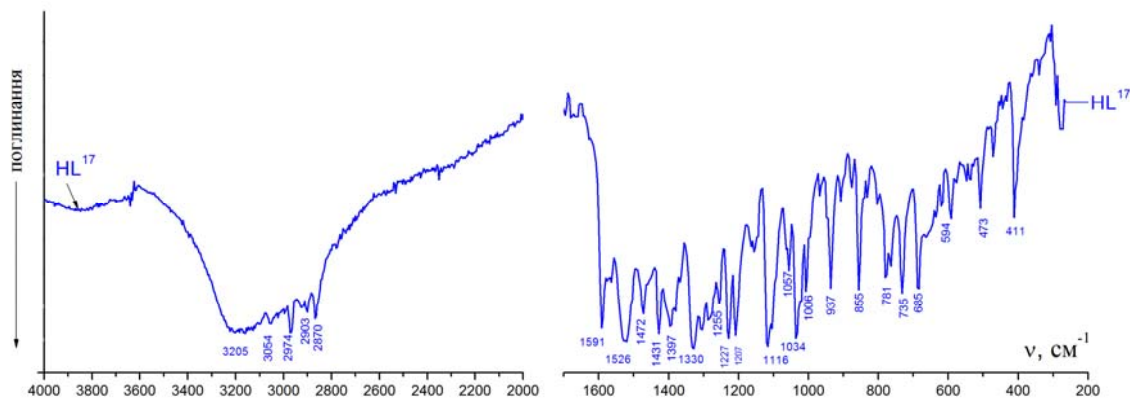


Рисунок 5.14 – ІЧ спектри тіосечовини HL^{17}

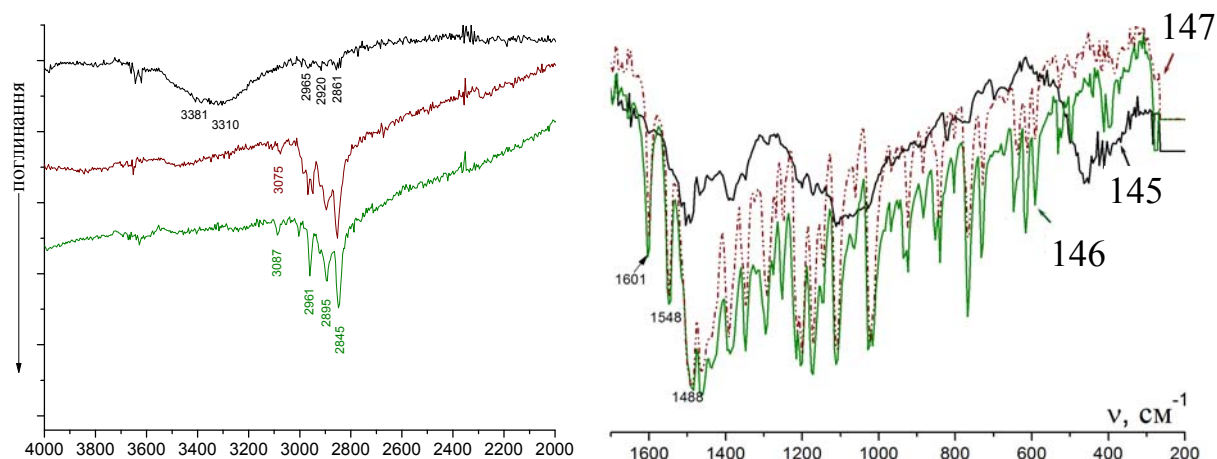


Рисунок 5.15 – ІЧ спектри комплексів 145-147

В даній області частот в спектрах комплексів **145-147** присутня додаткова СП

при $1545-1548 \text{ cm}^{-1}$,

зумовлена валентними

коливаннями азометинової

групи $\nu(\text{C}=\text{N})$, утвореної

внаслідок переходу

ліганду в тіольну

таутомерну форму $\text{HL}^{17'}$

(рис. 5.15). При цьому

частота валентних

коливань вуглецевого

скелету піридинового ядра

в спектрах КС **145–147** (з

тіольною формою $\text{HL}^{17'}$)

понижена на 38 cm^{-1} (рис.

5.15), в той час як в КС

138–141 (з тіонною

формою HL^{17}) підвищена

на 26 cm^{-1} (рис. 5.16), що

пов'язано із спряженням

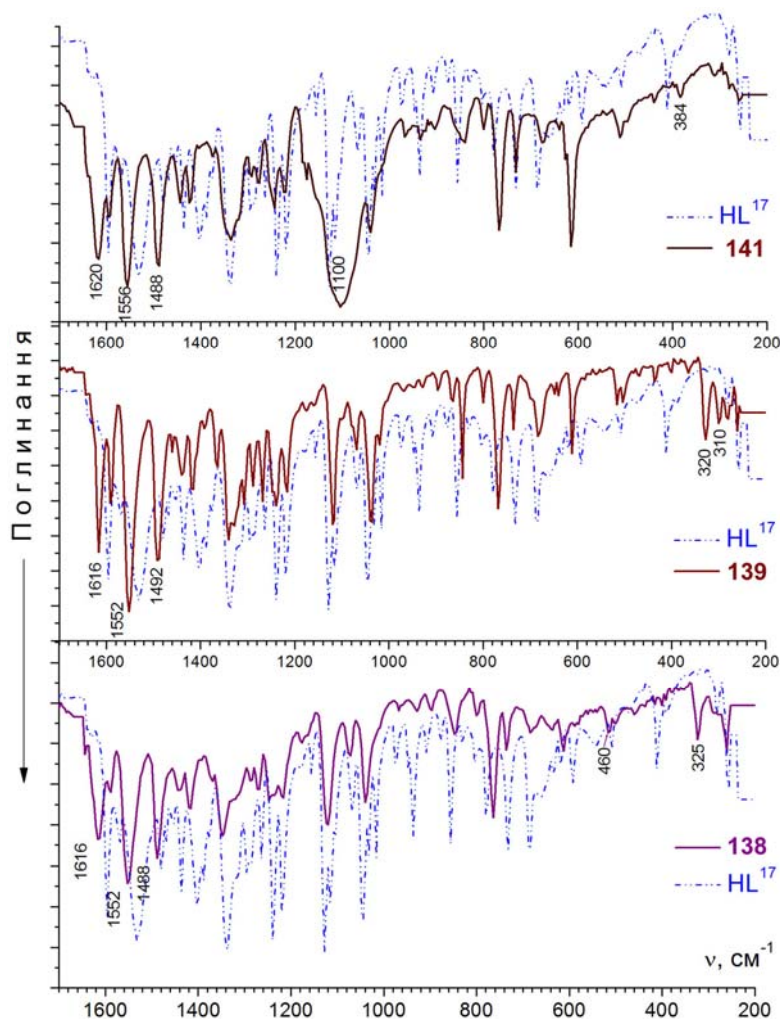


Рисунок 5.16 – ІЧ спектри комплексів **138–141**

піридинового ядра з групою $(\text{C}=\text{S})$ при координації ліганду в тіонній формі.

В низькочастотній області ІЧ спектрів комплексів ідентифікація смуг

поглинання коливань зв'язків $\nu(\text{M-N})$, $\nu(\text{M-S})$ ускладнена через їх перекривання з позаплощинними деформаційними коливаннями $\delta(\text{CH})_{\text{py}}$ (**138–148**) або $\delta(\text{CH})_{\text{pph}_3}$ (**148**) та $\delta(\text{C-C})_{\text{morph}}$. Детальний аналіз даної області ІЧ спектрів показав, що валентні коливання $\nu(\text{M-Cl})$ (КС **138**, **139**, **142**, **144**, **148**) знаходяться в межах $310\text{--}330\text{ cm}^{-1}$. При цьому, наявність тільки однієї смуги поглинання (M-Cl) при 325 cm^{-1} в спектрі комплексу **138** свідчить про їх аксіальне *транс*-положення в координаційному вузлі, в той час як присутність двох СП ($320\text{--}310\text{ cm}^{-1}$) в спектрі КС **139** характеризує *цис*-положення атомів хлору в комплексі (рис. 5.16).

Рентгенофотоелектронна спектроскопія. Оскільки комплекси **138–140** в твердому стані не досліджено методом РСА через відсутність монокристалів даних сполук, то для них додатково проведено аналіз ліній $\text{N}1s$, $\text{S}2p$, $\text{Rh}3d_{5/2}$ та $\text{Pd}3d_{5/2}$ в РФС спектрах (табл. 5.3). Результати експериментальних даних показали, що координація молекул ліганду в тій самій таутомерній формі призводить до підвищених значень $E_{\text{зв}}$. $\text{Rh}3d_{5/2}$ (311.1 eV) та $\text{Pd}3d_{5/2}$ (339.0 eV) (рис. 5.17). Наявність двох та трьох компонент ліній $\text{Pd}3d_{5/2}$ та $\text{Rh}3d_{5/2}$ відповідає зв'язкам металу з різними донорними центрами: M-Cl , $\text{M}\leftarrow\text{N}$, $\text{M}\leftarrow\text{S}$ в КС **138**, **139** та $\text{M}\leftarrow\text{N}$, $\text{M}\leftarrow\text{S}$ в КС **140**.

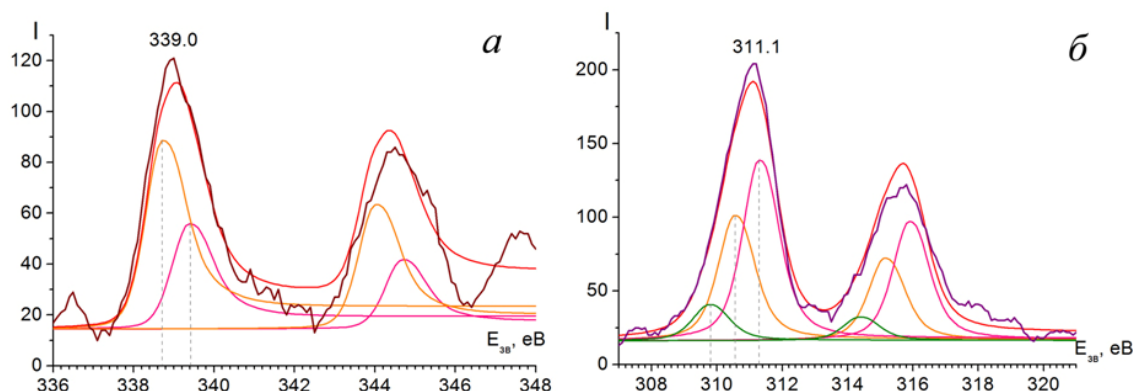


Рисунок 5.17 – Положення ліній $\text{Pd}3d_{5/2}$ (а) та $\text{Rh}3d_{5/2}$ (б) в РФС КС **138**, **140**

$\text{N}1s$ -лінія РФС ліганду з максимумом $E_{\text{зв}}=400.3\text{ eV}$ (табл. 5.3) складається з трьох компонент ($E_{\text{зв}}=399.2$; 400.1 та 400.6 eV), які відповідають трьом нееквівалентним станам атомів нітрогену в молекулі ліганду: $(-\text{NH})$, $(-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-)_{\text{morph}}$ та $(-\text{C}=\text{N}-)_{\text{py}}$. Сумарна $E_{\text{зв}}$ $\text{N}1s$ лінії в комплексах **138–140** зсунута на $0.3\text{--}0.4\text{ eV}$, що викликано стабілізуючим ефектом π -системи піридинового

ядра при комплексоутворенні та переносом електронної густини з піридинового атому нітрогену на центральний атом металу. При цьому, із вказаних компонент найбільшого зсуву зазнає компонента $(-C=N-)_{py}$.

Таблиця 5.3 – Дані РФС HL¹⁷ та комплексів **138–140**

Сполука	N1s, eB	S2p, eB	Rh3d _{5/2} , eB	Pd3d _{5/2} , eB
HL ¹⁷	400.3 (399.2, 400.1, 400.6)	163.6	–	–
138	400.6 (399.35, 400.20, 400.9)	164.4	311.1 (309.9, 310.6, 311.3)	–
139	400.65 (399.40, 400.20, 400.95)	164.2	–	338.95 (338.35, 338.75, 339.45)
140	400.7 (399.45, 400.2, 401.00)	164.1	–	339.0 (338.70, 339.55)

$E_{зв.}$ S2p-лінії в спектрі HL¹⁷ становить 163.6 eB, що відповідає карботіоамідному угрупованню [416, 417]. В комплексах **138–140** $E_{зв.}$ S2p підвищена на $\Delta E_{зв.}=0.8-0.5$ eB, що обумовлено утворенням донорно-акцепторного зв'язку ($M \leftarrow S$) (табл. 5.3).

Спектроскопія ЯМР ¹H, ¹³C. В спектрі ¹H ЯМР тіосечовини HL¹⁷ сигнали протонів піридинового ядра присутні при 7.05 (H⁴), 7.60 (H²), 7.70 (H³) та 8.28 (H⁵) м.ч. При цьому слабопольне розміщення сигналу протону H⁵ зумовлене положенням його біля атому нітрогену, безпосередній вплив якого збільшує час релаксації даного протону. В сильному полі присутні два триплети протонів N-C^{7,7'}H₂ та O-C^{8,8'}H₂ морфолінового кільця при 3.64, 3.89 м.ч. (рис. 5.18 а). Синглет протону NH розміщений в слабому полі при 9.85 м.ч.

В спектрах комплексів **138-142** всі сигнали протонів піридинового ядра зазнають слабопольного зсуву та розміщені в діапазоні хімічних зсувів 7.40–9.43 м.ч. (рис. 5.18 б-г). При цьому найбільш суттєвого зсуву в слабе поле зазнає сигнал протону H⁵ ($\Delta\delta = +1.15 / +0.7 / +0.69 / +0.7 / +0.8$ м.ч.), локалізований біля атому нітрогену піридинового ядра, що вказує на участь нітрогену в координації до центрального іона металу. Разом з тим, суттєвого слабопольного зсуву зазнає розширений синглет протону NH ($\Delta\delta = +2.41 /$

+1.48 / +1.57 / +1.63 / +1.62 м.ч.), який входить до складу металоциклу. Розширений слабо виражений стан даного синглету вказує на його делокалізацію в гетероциклі або/та участь NH в формуванні водневого зв'язку з молекулою розчинника (рис. 5.18 б-г).

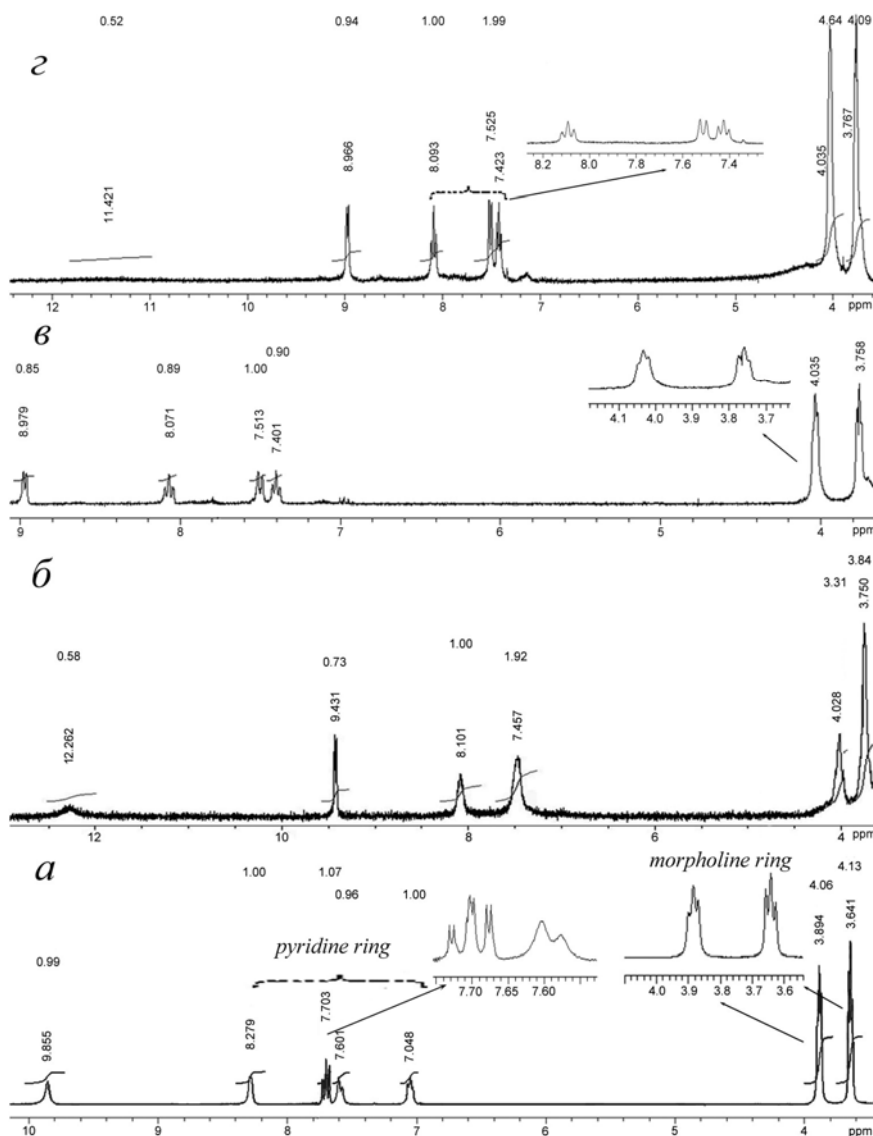


Рисунок 5.18 – ^1H ЯМР спектри HL^{17} (а) та комплексів **138** (б), **139** (в), **140** (г)

від КС **138–142**, всі сигнали протонів піридинового ядра зсуваються в сильне поле на $\Delta\delta$ ($\text{C}^2\text{H}_{\text{PyH}}$) = -0.61/-0.76/-0.59/-0.49, $\Delta\delta$ ($\text{C}^4\text{H}_{\text{PyH}}$) = -0.03/-0.29/-0.16/-0.14, $\Delta\delta$ ($\text{C}^3\text{H}_{\text{PyH}}$) = -0.12/-0.12/0/0, $\Delta\delta$ ($\text{C}^5\text{H}_{\text{PyH}}$) = -0.44/-0.64/-0.53/-0.53 м.ч., що вказує на участь його в координації до центрального іона металу. При цьому найбільшого слабопольного зсуву зазнають сигнали протонів в положенні $\text{C}^{2,5}\text{H}_{\text{PyH}}$. Спектр ЯМР ^1H комплексу **138** відрізняється від інших наявністю мультиплету протонів трифенілфосфінового фрагменту в діапазоні 7.45–7.53 м.ч.

зв'язку з молекулою розчинника (рис. 5.18 б-г).

На відміну від сполук **138–142**, в спектрах ЯМР ^1H комплексів **145–148** (з тіольною формою координованого HL^{17}) синглет протону NH відсутній, що викликано його депротонуванням при переході ліганду в тіольну таутомерну форму в процесі комплексоутворення. Крім того, в даних координаційних

сполуках, на відміну

В спектрі ЯМР ^{13}C тіосечовини HL^{17} , аналогічно спектрам ПМР, сигнали карбону морфолінових кілець знаходяться в сильному полі при 49.50 (N-CH_2) та 66.30 (O-CH_2) м.ч. Сигнали ядер карбонів піридинового кільця знаходяться в діапазоні $\delta = 118.50\text{--}154.5$ м.ч. [419-423]. Сигнал C^6 , як і більшість сигналів парних карбонів, зв'язаних з електронегативними атомами, знаходиться в слабкому полі спектру при 182.00 м.ч (табл. 5.4).

Таблиця 5.4 – Дані ЯМР ^{13}C HL^{17} та комплексів **140, 145–148**

Сполука	Хімічні зсуви, δ , м.ч.	$\Delta\delta$, м.ч.
HL^{17}	49.50 C^7 ; 66.30 C^8 ; 118.5 C^3 ; 119.5 C^4 ; 137.5 C^2 ; 147.5 C^1 ; 154.5 C^5 ; 182.0 C^6	–
КС 140	50.04 C^7 ; 64.54 C^8 ; 117.97 C^3 ; 121.21 C^4 ; 139.89 C^2 ; 148.69 C^1 ; 151.63 C^5 ; 170.15 C^6 .	+0.54 C^7 ; -1.76 C^8 ; -0.53 C^3 ; +1.71 C^4 ; +2.39 C^2 ; +1.19 C^1 ; -2.87 C^5 ; -11.85 C^6
КС 145	47.5 C^7 ; 67.0 C^8 ; 117.0 C^3 ; 124.0 C^4 ; 141.5 C^2 ; 146.0 C^1 ; 160.0 C^5 ; 164 C^6 .	-2.0 C^7 ; +0.7 C^8 ; -1.5 C^3 ; +4.5 C^4 ; +4.0 C^2 ; +1.5 C^1 ; +5.5 C^5 ; -18.0 C^6
КС 146	47.2 C^7 ; 66.5 C^8 ; 118.5 C^3 ; 121.0 C^4 ; 139.0 C^2 ; 149.0 C^1 ; 160.0 C^5 ; 165.5 C^6 .	-2.3 C^7 ; +0.2 C^8 ; 0 C^3 ; +1.5 C^4 ; +1.5 C^2 ; +1.5 C^1 ; +5.5 C^5 ; -16.5 C^6
КС 147	50.0 C^7 ; 65.0 C^8 ; 118.0 C^3 ; 121.2 C^4 ; 139.5 C^2 ; 149.0 C^1 ; 159.9 C^5 ; 169.5 C^6	+0.5 C^7 ; -1.3 C^8 ; -0.5 C^3 ; +1.7 C^4 ; +2.0 C^2 ; +1.5 C^1 ; +5.4 C^5 ; -12.5 C^6
КС 148	49.98.0 C^7 ; 65.43 C^8 ; 117.97 C^3 ; 121.22 C^4 ; 128.22 $\text{C}^{11,13}$; 128.93 C^{12} ; 133.01 $\text{C}^{10,14}$; 136.72 C^9 ; 139.22 C^2 ; 149.32 C^1 ; 160.23 C^5 ; 169.68 C^6 .	+0.48 C^7 ; -0.87 C^8 ; -0.71 C^3 ; +1.72 C^4 ; +1.72 C^2 ; +1.87 C^1 ; +5.73 C^5 ; -12.32 C^6 .

Аналіз спектрів ЯМР ^{13}C комплексів **140, 145–148** показав, що найбільш чутливими до комплексоутворення є резонуючі в магнітному полі ядра карбонів C^5 ($\Delta\delta = 5.40\text{--}5.73$) та C^6 ($\Delta\delta = -(11.85\text{--}18.00)$) (табл. 5.4), що вказує на утворення зв'язків $\text{Pd}\leftarrow\text{N}_{\text{py}}$, Pd-S [449]. При цьому, за винятком C^6 і C^3 , більшість сигналів атомів вуглецю зсуваються в слабе поле.

Таким чином, наведені спектральні дані знаходяться у відповідності з будовою сполук, представлених на схемах 5.1–5.3.

5.1.2. Комплекси Zn(II) , Pd(II) на основі 1-аліл-3-(піридин-2-іл)тіосечовини HL^{18}

Як і в розглянутій вище тіосечовині HL^{17} , геометрія розташування

електронодонорних атомів сульфуру тіоуреїдної групи та нітрогену піридинового ядра в 1-аліл-3-(піридин-2-іл)тіосечовині **HL**¹⁸ визначає бідентатний спосіб її координації до іонів металів. На відміну від **HL**¹⁷, молекула **HL**¹⁸ містить N-алілтїоуреїдний фрагмент, який під дією галогенідів металів піддається реакції внутрішньомолекулярної циклізації з утворенням похідних тіазолу [515]. Тому представляє інтерес вивчення впливу галогенідів металів (зокрема PdCl₂) на поведінку цього ліганду в реакціях комплексоутворення. Крім того, вивчення комплексоутворення Zn(II), який входить до складу більше 300 ензимів, з піридинілтїосечовинами сприяє більш глибокому розумінню механізмів впливу похідних тіосечовини на метаболічні процеси, що відбуваються в живих організмах [516].

Синтез комплексів проводили за схемою 5.4. Взаємодія PdCl₂ з тіосечовиною **HL**¹⁸ при M:L 1:1, 1:2 в кислому середовищі (pH 2) призводить до утворення комплексів **149**, **150** з очікуваною N,S-координацією тіонної

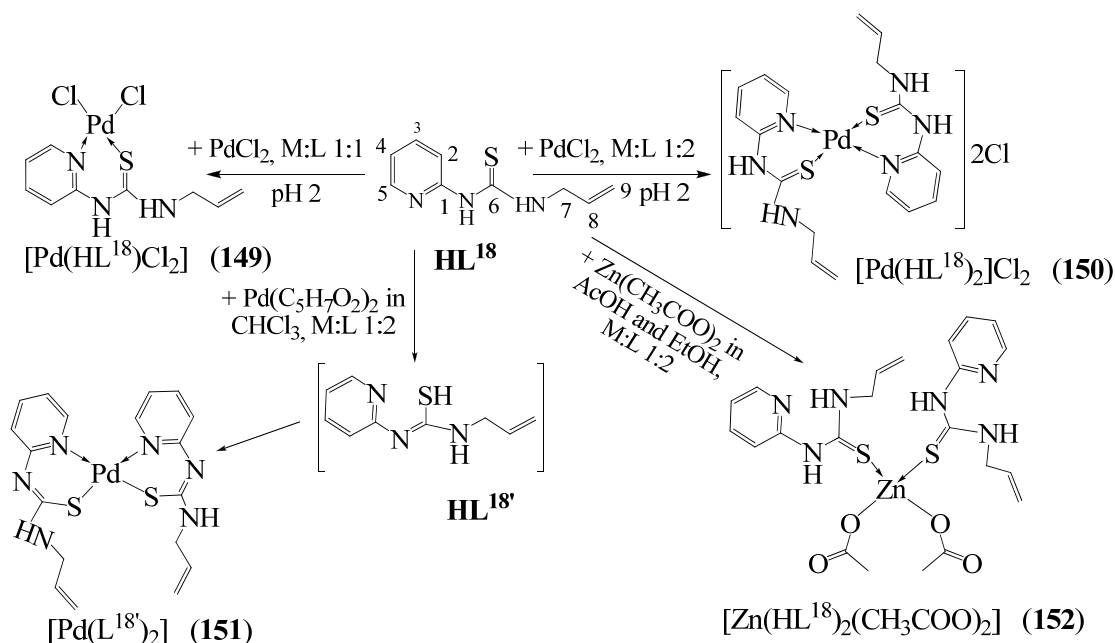


Схема 5.4 – Синтез комплексів Pd(II) і Zn(II) на основі тіосечовини **HL**¹⁸

таутомерної форми ліганду та реалізацією шестичленного хелатного металоциклу аналогічно комплексам **138–141**. Проведення реакції **HL**¹⁸ з ацетилацетонатом паладію(II) в середовищі хлороформу сприяє прогнозованому переходу тіосечовини в тіольну таутомерну форму **HL**^{18'} з подальшим депротонуванням SH та формуванням біслігандного комплексу **151**. Аналогічно КС **146**, **147** з плоскочвдратною формою координаційного

поліедру, тіольна таутомерна форма **HL**¹⁸ обумовлює його *цис*-положення в координаційному вузлі КС **151**.

Взаємодія $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ з **HL**¹⁸ в середовищі суміші льодяної оцтової кислоти та етанолу призводить до утворення моноядерного змішанолігандного комплексу **152** складу $[\text{Zn}(\text{HL}^{18})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ (схема 5.4). На відміну від комплексів **170–172**, в КС **152** тіосечовина координована до іона металу монодентатно тільки атомом сульфуру тіоуреїдної групи. Тривалість нагрівання реакційної суміші та спорідненість іонів цинку до кисню не дозволяє потенційно бідентатному ліганду координуватися додатково ще і через атом нітрогену піридинового ядра. При цьому, згідно даних РСА, іон цинку формує поліедр у формі викривленого тетраедру.

Таким чином, в умовах синтезу комплексів Pd(II) не протікає реакція галогенциклізації алільного фрагмента з перетворенням його в 1,3-триазолідін, що характерно для функціонально заміщених етиленів, включаючи **HL**¹⁸ [515]. При цьому тіонна таутомерна форма сприяє *транс*-положенню тіосечовин **HL**¹⁷, **HL**¹⁸, в той час як тіольна – *цис*-положенню при формуванні біслігандних комплексів з реалізацією в них плоскоквадратної форми координаційного вузла (КВ) та N,S-хелатної координації лігандів.

5.1.2.1. Будова комплексів Zn(II), Pd(II) з **HL**¹⁸ за даними рентгеноструктурного аналізу

Жовті пластинчасті кристали комплексу $[\text{Pd}(\text{L}^{18'})_2]$ (**151**) кристалізуються в моноклінній сингонії (просторової групи $P2_1/c$) (Додаток В, табл. В20). Молекулярна будова наділена розупорядкованістю алільних фрагментів по двом позиціям з заселеністю 0.7 та 0.3 відповідно, що є для них характерним. Асиметрична комірка містить одну молекулу комплексу з ледь деформованою плоско-квадратною геометрією координаційного вузла PdS_2N_2 (рис. 5.19a), стандартне відхилення якого від абсолютної плоскої конфігурації складає 0.0679 (2) Å. Дві молекули органічного ліганду координовані в *цис*-положенні атомами сульфуру та нітрогену піридинілтіосечовинного фрагменту. Довжини зв'язків $\text{C}^6\text{--S}^1$ 1.752(2), $\text{C}^{15}\text{--S}^2$ 1.753(2), $\text{C}^6\text{--N}^2$ 1.301(3), $\text{C}^{15}\text{--N}^5$ 1.302(3) Å та відсутність гідрогену біля

атомів N^2 , N^5 свідчать про тіольну монодепротоновану таутомерну форму координованих лігандів (Додаток В, табл. В21). Торсіонні кути $Pd^1-S^1-C^6-N^2$ $142.8(2)^\circ$ та $Pd^1-S^2-C^{15}-N^5$ $134.1(2)^\circ$ вказують на відхилення шестичленних металоциклів від площинної геометрії.

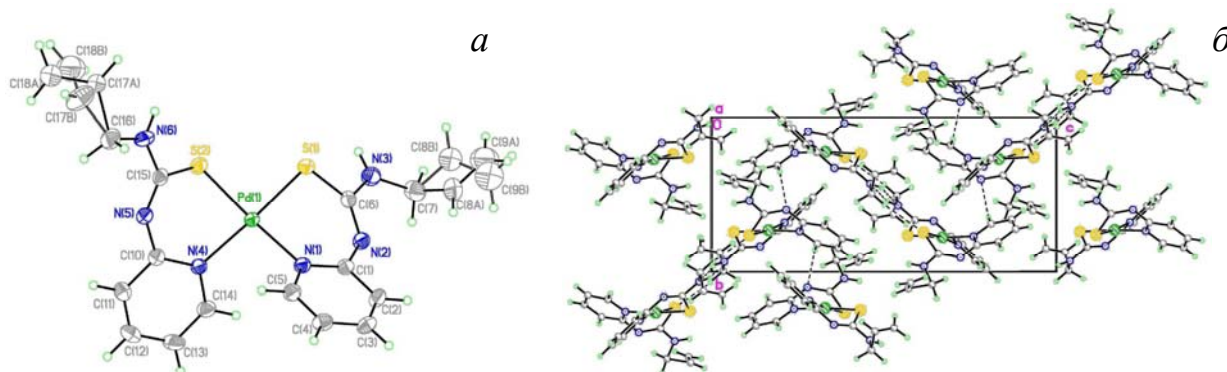


Рисунок 5.19 – Загальний вигляд (а) та упаковка (б) комплексу **151**

В кристалічній структурі молекули комплексу об'єднані слабкими міжмолекулярними взаємодіями $d(Pd-H)$ 3.328 Å та мають розгалужену 3D-систему міжмолекулярних водневих зв'язків $C-H...N$, $N-H...N$ і $C-H...S$ (рис. 5.19б, Додаток В, табл. В22).

Як і в попередній КС, кристалографічно незалежна комірка КС $[Zn(HL^{18})_2(CH_3COO)_2]$ (**152**) містить одну молекулу комплексу моноклінної сингонії (просторової групи $P2_1/c$) (рис. 5.20, Додаток В, табл. В20). Однак, на відміну від КС **151**, центральний атом Zn^1 формує деформований тетраедр ZnO_2S_2 з діапазоном прилеглих кутів $96.63(8)-117.91(6)^\circ$. Довжини зв'язків $Zn-S^1/Zn-S^2$ $\{2.3588(8)/2.3451(8)\}$ Å і $Zn-O^1/Zn-O^3$ $\{1.9516(18)/1.9437(19)\}$ Å добре корелюють з такими для КС аналогічної будови [517-519]. Довжини зв'язків $C^1-S^1/C^{10}-S^2$ $\{1.719(3)/1.725(3)\}$ Å є коротшими за аналогічні в комплексі **151** на 0.033/0.028 Å, в той час як $C^1-N^1/C^{10}-N^4$ $\{1.343(3)/1.343(3)\}$ Å є видовженими на 0.04/0.041 Å, що вказує на тіонну таутомерну форму координованих молекул ліганду в КС **152**. При цьому, атоми карбонів C^1 і C^{10} перебувають в sp^2 гібридизації, про що свідчить сума суміжних валентних кутів навколо даних атомів ($359.97(20)^\circ$ C^1 і $360.0(2)^\circ$ C^{10}). Крім цього, наявність атомів гідрогену біля N^1 , N^4 тіосечовинного фрагменту також вказує на перебування молекул ліганду в тіонній таутомерній формі (Додаток В, табл. В21). Сильні внутрішньомолекулярні водневі зв'язки $N^6-H...N^5$ і

$N^3-H \dots N^2$, які формують шестичленні псевдогетероцикли зумовлюють копланарність піридинового кільця та тіосечовинного угруповання (рис. 5.20,

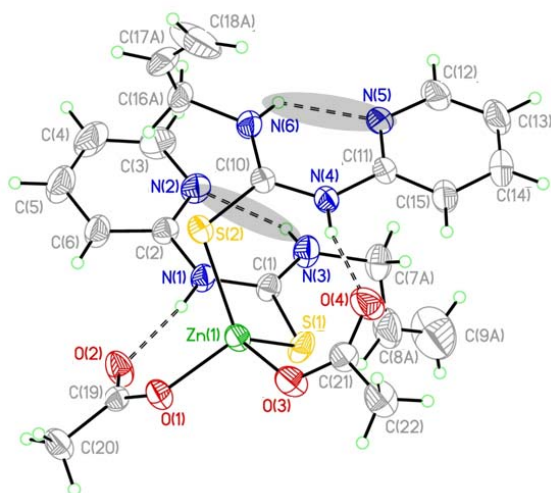


Рисунок 5.20 – Загальний вигляду молекули КС **152**. Пунктирними лініями показані водневі зв'язки.

структура молекул КС **152** сформована за рахунок слабких Ван-дер-Ваальсових взаємодій.

Додаток В, табл. В22). Відхилення площин $C^6/C^5/C^4/C^3/N^2/C^2/N^1/N^3/C^1/S^1$ та $C^{15}/C^{14}/C^{13}/C^{12}/N^5/C^{11}/N^4/N^6/C^{10}/S^2$ від середньоквадратичної складає 0.0364 і 0.0720 Å. Тілесний кут між ними дорівнює $5.00(10)^\circ$, що вказує на їх копланарність. Атоми окисгену O^2 , O^4 двох монодентатно координованих ацетат-аніонів формують сильні внутрішньомолекулярні водневі зв'язки $N^4-H \dots O^4$ і $N^1-H \dots O^2$ (рис. 5.20, Додаток В, табл. В22). Кристалічна

5.1.2.2 Спектральні характеристики комплексів Zn(II), Pd(II) з HL¹⁸

ІЧ-спектроскопія сполук. У високочастотній області ІЧ-спектру тіосечовини HL¹⁸ зафіксовано широку інтенсивну СП $\nu(NH)$ при 3243 см^{-1} та ряд смуг поглинання $\nu(CH)$ піридинового ядра і алільного фрагменту в діапазоні $3117\text{--}2960\text{ см}^{-1}$ (рис. 5.21). В ІЧ-спектрах комплексів Pd(II) **149**, **150** з хелатним способом координації тіосечовини СП $\nu(NH)$ зсуваються в довгохвильову область на $\Delta\nu=10\text{ см}^{-1}$, в той час як в комплексі Zn(II) **152** з монодентатною координацією HL¹⁸ дана СП переходить в дублет, максимумами якого зазнали зсуву в довгохвильову область на $\Delta\nu=10$ та 61 см^{-1} , що пов'язано з утворенням сильних водневих зв'язків $N^3H \dots N^2/N^6H \dots N^5$, $N^1H \dots O^2/N^4H \dots O^4_{(C=O)(Ac)}$, формування яких підтвердили наведені вище результати РСА. Відсутність смуг поглинання валентних коливань (S-H) в області $2550\text{--}2590\text{ см}^{-1}$ свідчить про тіонну таутомерну форму координованих молекул тіосечовини в КС **149**, **150**, **152**. Разом з тим, у спектрі ліганду

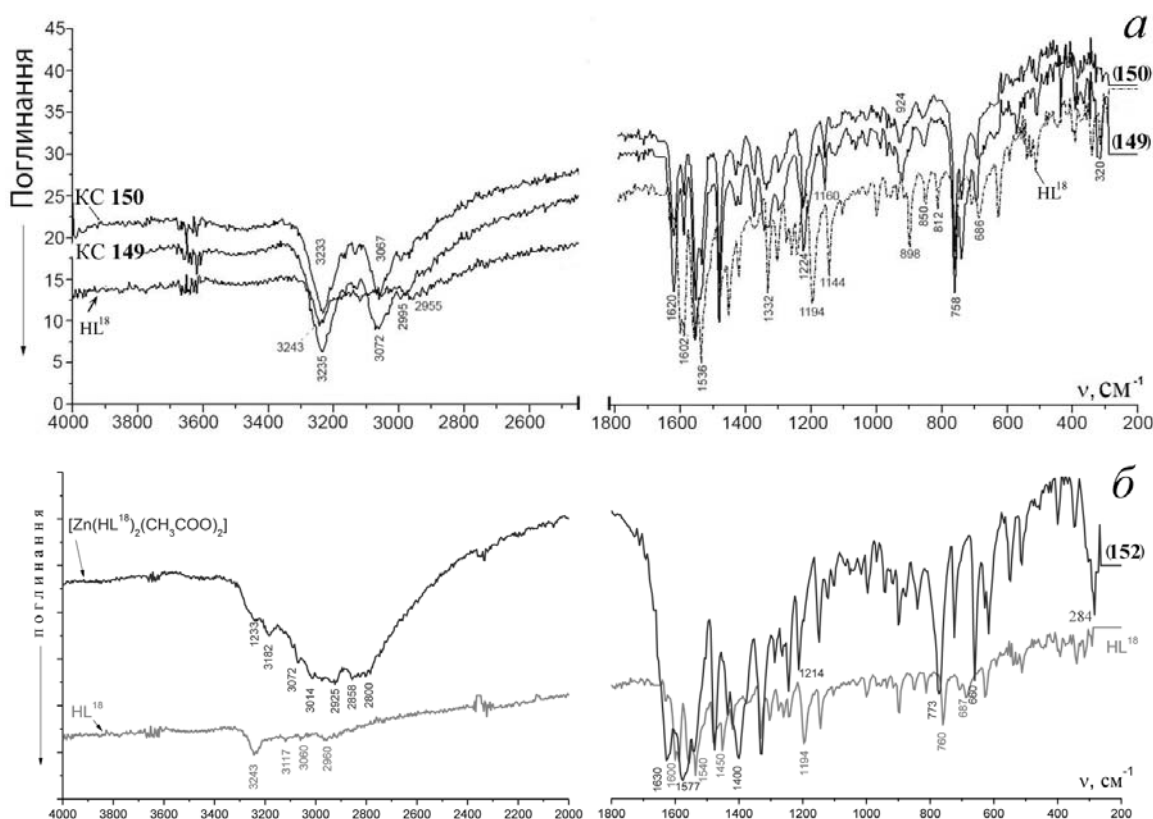


Рисунок 5.21 – ІЧ-спектри поглинання **HL¹⁸** та комплексів **149, 150 (a)**, **152 (б)** присутні інтенсивні дублетні СП $\nu(\text{C}=\text{C}-)$ 1600, 1602 cm^{-1} , $\delta(\text{NH})_{\text{thioureide}}$ 1556 та коливання піридинового кільця 1536, 1478 cm^{-1} , серед яких частота коливань $\delta(\text{NH})_{\text{thioureide}}$ та піридинового скелету у спектрах комплексів **149**, **150**, **152** підвищена на 10 та 20/22 cm^{-1} , що свідчить про участь даних фрагментів в утворенні відповідних гетероциклів (металохелатів в КС **149**, **150** та псевдогетероциклів в КС **152**). [393, 394].

Слід відмітити, що участь ацетат-аніонів в координації до іона цинку в КС **152** значно ускладнює інтерпретацію ІЧ-спектру даної сполуки в області частот 1630-1500 cm^{-1} , оскільки коливання карбонільної групи ($\text{C}=\text{O}$) частково перекривають деформаційні коливання $\delta(\text{NH-CS-NH})$. Однак, співставляючи положення СП комплексу **152** та вихідної тіосечовини, можна ідентифікувати коливання карбонільної групи при 1630 cm^{-1} . Така занижена частота коливання $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{Ac}}$ свідчить про участь цієї групи у формуванні внутрішньомолекулярних водневих зв'язків $\text{C}=\text{O} \cdots \text{HN}$, що доведено РСА.

Ідентифікація смуг поглинання $\nu(\text{C}=\text{S})$ ускладнена, оскільки в низькочастотній області коливань цієї групи проявляються й СП інших

фрагментів молекули, наприклад неплоскі деформаційні коливання $\delta(\text{CH}=\text{CH}_2)$ алільного фрагменту й $\delta(\text{CH})$ піридинового кільця. Однак, аналіз літературних даних [415, 516, 520, 521] показав, що валентному коливанню $\nu(\text{C}=\text{S})$ тіоуреатної групи ($-\text{N-CS-N}-$) можуть відповідати СП в області $1300\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$, що в спектрі ліганду відповідає СП при 1194 cm^{-1} (рис. 5.21). Значення цих частот у комплексах підвищені на $16\text{--}30\text{ cm}^{-1}$, що свідчить про участь атому сульфуру цієї групи в координації до центрального іона металу.

У низькочастотній області ІЧ-спектрів комплексу **149** присутня чітко виражена СП, обумовлена $\nu(\text{Pd-Cl})$ при 320 cm^{-1} , яка відсутня в спектрі КС **150** (рис. 5.21а), що викликано внутрішньосферним розташуванням хлорид-аніонів в КС **149** та зовнішньосферним – в КС **150**. В КС **152** присутня інтенсивна СП $\nu(\text{Zn-S})$ при 284 cm^{-1} (рис. 5.21б).

Електронні спектри поглинання. ЕСП етанольного розчину вихідної тіосечовини HL^{18} включає три смуги поглинання при 40650 , 37430 та 34050 cm^{-1} , які відповідають внутрішньолігандним електронним переходам з переносом заряду ($\pi \rightarrow \pi^*_{\text{py}}$) та $n \rightarrow \pi^*$ ($\text{C}=\text{N}_{\text{py}}/\text{C}=\text{S}$) (рис. 5.22а). При утворенні КС **149**, **150** спостерігається зсув цих СП на $350/470/450\text{ cm}^{-1}$ у високочастотну область, що обумовлено координацією HL^{18} до іона металу N,S-атомами піридинового та тіоуреатного фрагментів, у результаті чого виникає комбінація ППЗЛМ $\text{C}=\text{N}_{\text{py}} \rightarrow \text{Pd}$ і $\text{C}=\text{S} \rightarrow \text{Pd}$ (31500 cm^{-1}) [395], рис. 5.22а,б.

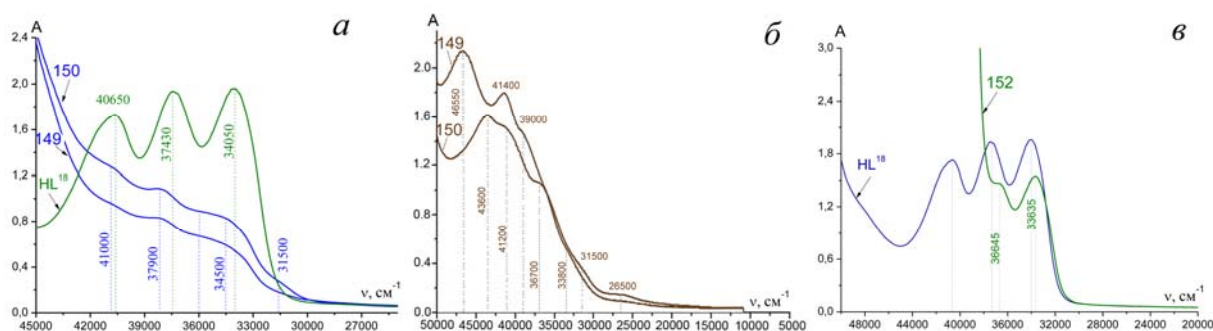


Рисунок 5.22 – ЕСП HL^{18} та комплексів **149**, **150** в етанолі (а) і середовищі синтезу (б), **152** в етанолі (в)

Нова СП, яка виникає тільки в комплексах **170**, **171** при 26500 cm^{-1} , пов'язана з комбінацією переходів ППЗЛМ ($\text{S} \rightarrow \text{Pd}$) і d-d в іоні паладію(II) [522, 523].

В середовищі синтезу спектри КС **170**, **171** відрізняються наявністю СП при 46550 см^{-1} в КС **170**, зумовленої переносом заряду $\text{Cl} \rightarrow \text{Pd}$, що повністю відповідає твердофазному складу даного комплексу. Спільним для обох спектрів є присутність СП при 31500 та 26500 см^{-1} , зумовлених комбінацією ППЗЛМ $\text{C}=\text{N}_{\text{Py}} \rightarrow \text{Pd}$ і $\text{C}=\text{S} \rightarrow \text{Pd}$ та d-d-переходів в іоні Pd^{2+} (рис. 5.22 б).

На відміну від КС Pd(II) , в спектрі етанольного розчину КС Zn(II) **173** (рис. 5.22в) ППЗЛМ $[\text{S} \rightarrow \text{Zn}]$ відсутні, що пов'язано з координацією тіосечовини монодентатно нехелатним способом. Крім того, на відміну від попередніх комплексів, СП внутрілігандних електронних переходів ($\pi \rightarrow \pi^*_{\text{Py}}$) та $n \rightarrow \pi^*$ ($\text{C}=\text{N}_{\text{Py}}/(\text{C}=\text{S})$) зазнають зміщення в низькочастотну область на 785 , 415 см^{-1} , що також зумовлено координацією **HL**¹⁸ до центрального іона металу нехелатним способом (тільки атомом сульфуру) [393, 394].

ЯМР спектроскопія. При аналізі ЯМР ^1H спектрів комплексів **149**, **150** встановлено сильнопольний зсув сигналів $-\text{C}^8\text{H}=\text{C}^9\text{H}_2$ алільного фрагмента і N^1H тіоуреатної групи, в порівнянні з вихідною тіосечовиною, відповідно на $\Delta\delta=0.104\text{--}0.135$ і 1.239 м.ч (рис. 5.23б). Значний зсув протону N^1H у сильне поле зумовлений входженням цієї групи до складу сформованого шестичленного металоциклу $(\text{N}^2=\text{C}^1)_{\text{Py}}-(\text{N}^1\text{H})-(\text{C}^6=\text{S})-\text{Pd}$ (схема 5.4).

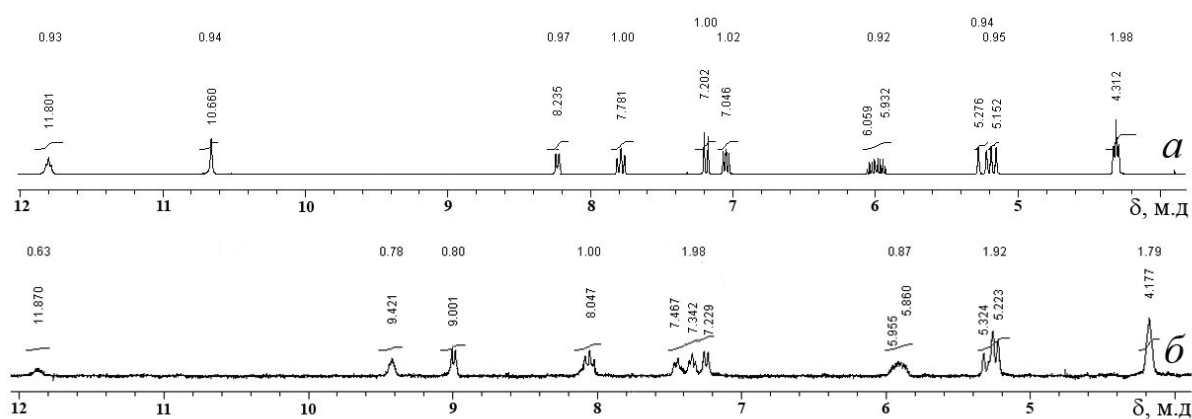


Рисунок 5.23 – ЯМР ^1H спектри **HL**¹⁸ (а) та комплексу **150** (б).

Істотний слабопольний зсув протонів піридинового ядра також обумовлений участю піридинового атома нітрогену в донорно-акцепторній взаємодії при комплексоутворенні. Слід зазначити, що найбільш чутливими до хелатного способу координації ліганду виявилися протони $\text{C}^5\text{H}_{\text{Py}}$ ($\Delta\delta=0.766$ м.ч.), $\text{C}^2\text{H}_{\text{Py}}$ ($\Delta\delta=0.296$ м.ч.), $\text{C}^3\text{H}_{\text{Py}}$ ($\Delta\delta=0.266$ м.ч.), розташовані в *орто*- і *пара*-положенні

до координаційного зв'язку ($N_{Py} \rightarrow Pd$), що повністю узгоджується з існуючим підходом встановлення способу локалізації координаційного зв'язку методом гетероядерної спектроскопії ЯМР [423].

В ЯМР ^1H , ^{13}C комплексу **152**, крім сигналів протонів та ^{13}C ліганду, присутні ще і сигнали протонів та ^{13}C координованої оцтової кислоти CH_3^{Ac} при 1.829 м.ч та 175.75 ($C=O$) ^{Ac} , 22.47 (CH_3) ^{Ac} м.ч. (табл. 5.5).

Таблиця 5.5 – Дані ЯМР ^{13}C HL¹⁸ та комплексу **152**

Сполука	Хімічні зсуви, δ , м.ч.	$\Delta\delta$, м.ч.
HL ¹⁸	179.77 C ⁶ ; 153.75 C ¹ ; 145.12 C ² ; 138.78 C ⁴ ; 134.19 C ⁸ ; 117.58 C ³ ; 115.75 C ⁹ ; 112.71 C ⁵ ; 46.68 C ⁷	–
КС 152	176.63 C ⁶ ; 175.75 C ¹⁹ _{Ac} ; 153.81 C ¹ ; 145.37 C ² ; 138.65 C ⁴ ; 133.78 C ⁸ ; 117.63 C ³ ; 115.78 C ⁹ ; 112.42 C ⁵ ; 46.72 C ⁷ ; 22.47 C ²⁰	-3.14 C ⁶ ; +0.06 C ¹ ; +0.25 C ² ; -0.13 C ⁴ ; -0.41 C ⁸ ; +0.05 C ³ ; +0.03 C ⁹ ; -0.29 C ⁵ ; +0.04 C ⁷

Як було зазначено вище, в комплексі цинку утворення ВКС не відбулося, що позначилось на положенні протонних та вуглецевих сигналів тіоуреатного ліганду у ЯМР ^1H , ^{13}C . На відміну від ЯМР ^1H комплексів паладію(II), в спектрі комплексу **152** усі протони зазнають незначного зсуву на $\Delta\delta=0.004-0.023$ м.ч., що характерно для монодентатного способу координації ліганду. У ЯМР ^{13}C комплексу **173** найбільшого хімічного зсуву зазнає лише сигнал C⁶ на $\Delta\delta=-3.14$ м.ч.

Таким чином встановлено, що, в залежності від умов синтезу, тіосечовина HL¹⁸, завдяки стерично сприятливому для комплексоутворення розташуванню гетероатомів, утворює з іонами Pd²⁺ хелатні комплекси молекулярного (**150**, **151**) та катіонного (**152**) типу з реалізацією шестичленних металоциклів, у той час як з іоном Zn²⁺ ліганд координується монодентатно нехелатним способом, що відображається на спектральних характеристиках синтезованих комплексів. Як і карботіоамід HL¹⁷, ліганд HL¹⁸ в середовищі хлороформу переходить в тіольну таутомерну форму з подальшим монодепротонуванням та утворенням комплексу молекулярного типу з *цис*-координацією лігандів в координаційному поліедри. Тіонна таутомерна форма досліджуваних тіосечовин сприяє їх *транс*-положенню в

координаційному вузлі. Геометрія координаційного поліедру формується у відповідності з електронною будовою метала-комплексоутворювача та спорідненістю його до донорних атомів ліганду.

Утворення комплексів **138–141**, **145–151** є прогнозованим і, дотримуючись відповідних умов, можна проводити їх керований синтез. При цьому, нами розроблено методики синтезу двох поліморфних форм комплексів Ni(II) і Pd(II) на основі *N*-(піридин-2-іл)морфолін-4-карботіоаміду **HL**¹⁷, які відрізняються типом міжмолекулярних взаємодій, що впливає на їх розчинність. Утворення КС **142–144** та **152** не є прогнозованим та зумовлене побічними процесами, якими супроводжуються реакції комплексоутворення, однак, методики їх синтезу є відтворюваними. Причиною формування комплексів **143**, **144** є окиснення тіосечовини в сечовину у відповідних умовах, хоча механізми їх утворення відрізняються. Утворення комплексу **142** обумовлене процесом етанолізу тіосечовини **HL**¹⁷ в середовищі сильної основи (піридину).

5.1.3 Координаційні сполуки Ru(III), Rh(III) і Pd(II) на основі 2-(4,6-диметилпіримідин-2-іл)-*N*-фенілгідразинкарботіоаміду (**H₂L**¹⁹)

Продовжуючи вивчати конкурентну координацію лігандів різної дентатності, наступний карботіоамід **H₂L**¹⁹ «збагачено» додатковими донорними атомами піримідинового ядра, які також можуть брати участь в донорно-акцепторній взаємодії з іонами металів. Для даної тіосечовини можливі щонайменше 4 ізомерні тіон-тіольні таутомерні форми (схема 5.5),

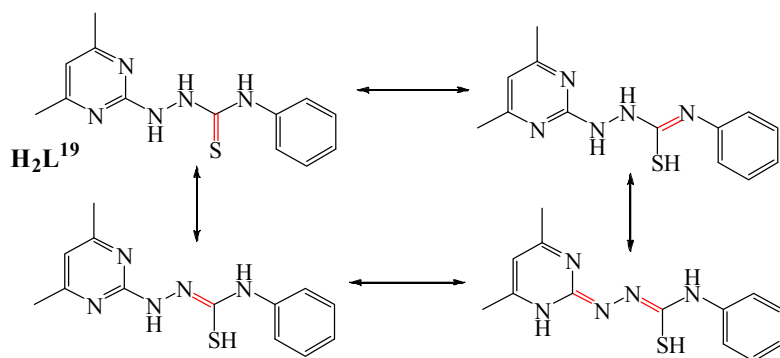


Схема 5.5 – Таутомерні форми **H₂L**¹⁹

на основі яких можна отримати низку нових координаційних сполук, спрямовуючи умови синтезу в бік домінування відповідної таутомерної форми.

Проведення реакції комплексоутворення RuCl_3 , RhCl_3 чи PdCl_2 з H_2L^{19}

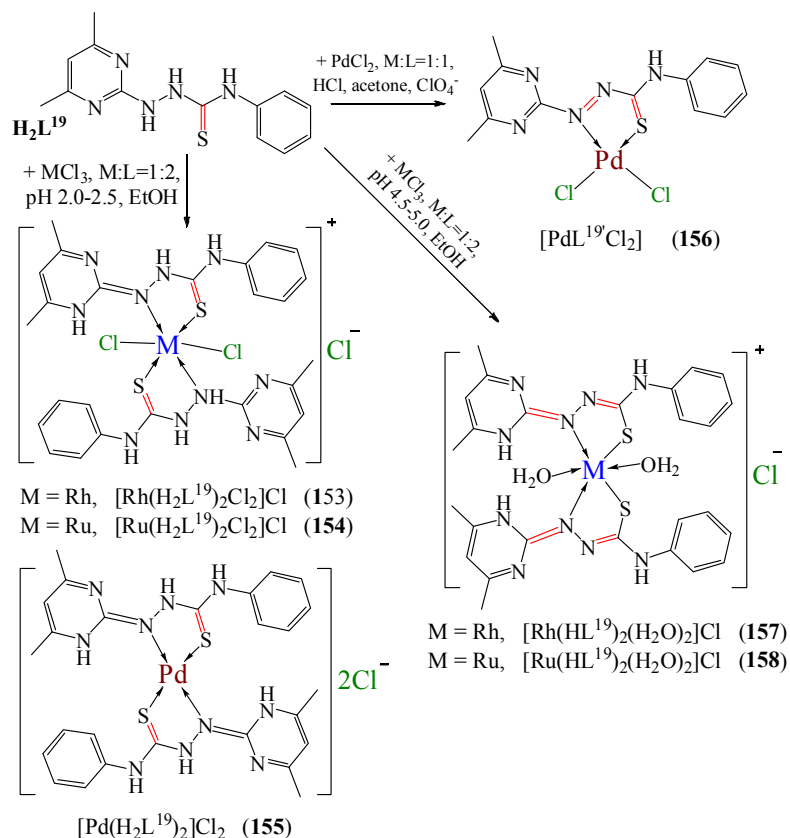


Схема 5.6 – Схема синтезу КС $\text{Ru}(\text{III})$, $\text{Rh}(\text{III})$ і $\text{Pd}(\text{II})$ на основі H_2L^{19}

а також наявність в довгохвильовій області спектру СП $\nu(\text{Rh-N})$, $\nu(\text{Rh-S})$ та $\nu(\text{Rh-Cl}_{\text{кінц}})$. Псевдооктаедричне координаційне оточення іонів Rh^{3+} та Ru^{3+} доповнено іонами хлору. На відміну від КС **153**, **154** плоскоквдратний координаційний вузол іона паладію(II) в КС **155** повністю сформований донорними атомами ліганду. Наявність двох зовнішньосферних іонів хлору в комплексі підтверджується результатами РФС (наявністю $\text{Cl}2p$ лінії з $E_{\text{зв}}$ 187.8 eV), елементного хім. аналізу та відсутністю в ІЧ-спектрі СП $\nu(\text{Pd-Cl})$.

В результаті тривалого нагрівання розчинів PdCl_2 з H_2L^{19} (M:L=1:1) в ацетоні в присутності перхлорат іонів відбувається окиснення угруповання (NH-NH-) ліганду з формуванням (-N=N-) зв'язку та комплексу **156**. Тіосечовина в даній КС координована карботіоамідним атомом сульфуру та атомом нітрогену новоствореної в умовах реакції азогрупи (-N=N-) з

(M:L=1:2) в кислому етанольному середовищі (pH=2.0-2.5) забезпечило виділення комплексів **153-155** катіонного типу з бідентатною координацією двох молекул ліганду в тій самій таутомерній формі атомами N,S угруповання (=N-NH-C=S) (схема 5.6). Підтвердженням даного факту є підвищення частоти коливання карботіоамідного фрагменту в ІЧ-спектрах комплексів на 20-30 cm^{-1} ,

утворенням п'ятичленного металоциклу, що підтверджено даними РСА комплексу, які узгоджуються з його спектральними характеристиками (ІЧ, ЯМР ^1H). Результати РСА показали, що атом паладію формує деформований плоско-квадратний поліедр з утворенням зв'язків Pd-N і Pd-S та двох зв'язків Pd-Cl. При цьому, один із зв'язків Pd-Cl є видовженим на $0.068 \text{ \AA}$, що може бути зумовлено відштовхуванням неподілених електронних пар атомів N та Cl (Додаток В, табл. В23) (рис. 5.24).

Підвищення рН до 4.5 та більш тривале нагрівання вихідних компонентів сприяє переходу органічного реагенту в тіольну форму та утворенню катіонних комплексів **157**, **158** з бідентатною координацією двох молекул реагенту в монодепротонованій формі. На відміну від комплексів **153–155**, в ІЧ-спектрі КС **157**, **158** відсутня широка СП $[\nu(\text{C}=\text{S})+\nu(\text{C}-\text{N})+\delta(\text{N}-\text{H})]$, що свідчить про перехід ліганду в тіольну таутомерну форму. Ймовірно, перехід H_2L^{19} в тіольну таутомерну форму супроводжується міграцією подвійного зв'язку з гетероциклу в аліфатичну частину молекули з формуванням спряженої системи зв'язків $(-\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}-)$, про що може свідчити сильне слабопольне зміщення сигналів NH в ЯМР КС **157** на $\Delta\delta = 3.81$ м.ч. Можливо, така міграція подвійного зв'язку відбувається і в комплексах з тіонною формою координованого карботіоаміду, так як сигнали в слабому полі при 13.51-13.66 м.ч присутні і в КС **153**, **155**. Така міграція подвійного зв'язку підтверджена далі на основі РСА комплексу з тієчовиною H_2L^{20} . На жаль, комплекс паладію з тіольною формою ліганду не вдалось виділити, так як при підвищенні рН відбувалось утворення суміші продуктів та/або частковий гідроліз паладію.

Таким чином, встановлено, що, незалежно від умов синтезу, H_2L^{19} координується бідентатно з реалізацією п'ятичленних хелатних металоциклів. При цьому, диметил-заміщене піримідинове ядро не приймає участі в формуванні координаційного зв'язку. Підвищення рН середовища синтезу сприяє переходу ліганду при комплексоутворенні в тіольну таутомерну форму з координацією в моноаніонній формі та можливою

внутрішньомолекулярною міграцією подвійного зв'язку. Нагрівання вихідних компонентів в присутності перхлорату натрію призводить до окиснення ліганду з утворенням азогрупи ($-N=N-$), яка приймає участь в формуванні п'ятичленного хелатного металоциклу.

5.1.3.1 Будова комплексу $[PdL^{19}Cl_2]$ (156) за даними рентгеноструктурного аналізу

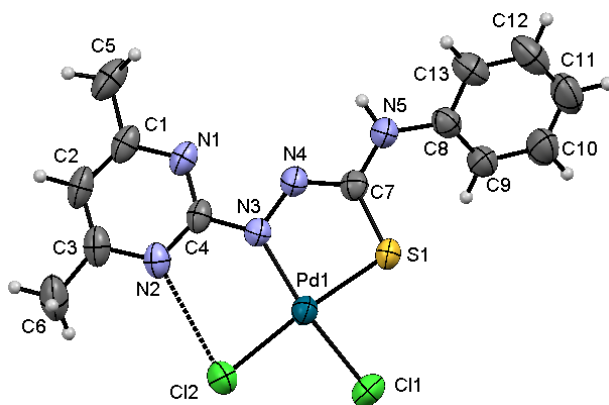


Рисунок 5.24 – Просторове зображення елементарної комірки КС 177

Як і в попередніх комплексах Pd(II), іон металу в КС 156 формує деформований плоско-квадратний координаційний вузол з утворенням зв'язків Pd^1-S^1 2.2415(10), Pd^1-Cl^1 2.2920(10), Pd^1-Cl^2 2.3598(10), Pd^1-N^3 2.046(3) Å (Додаток В, табл. В24). Різні значення довжин зв'язків Pd^1-Cl^1

та Pd^1-Cl^2 в молекулі комплексу свідчать про їх нееквівалентність. Подовження зв'язку (Pd^1-Cl^2) може бути зумовлене відштовхуванням між вільними парами електронів на атомах N^2 та Cl^2 (рис. 5.24). Диметилпіримідинове кільце ліганду має плоску будову з середнім відхиленням від площинної конфігурації 0.0086 Å. При цьому, електронна густина між бензольним ядром та гетерокільцем сильно делокалізована.

5.1.3.2 Спектральні (ЕСП, ІЧ, РФС, ЯМР ^1H (^{13}C)), характеристики карботіоаміду H_2L^{19} та комплексів Ru(III), Rh(III) і Pd(II) на його основі

ЕСП H_2L^{19} та комплексів 153–158. Суперпозиція трьох хромофорних груп (бензольного ядра, $C=S$ та піримідинового кільця) в молекулі карботіоаміду H_2L^{19} зумовлює присутність в ЕСП трьох інтенсивних СП при 37100, 41500 та 45700 cm^{-1} , які відповідають $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ електронним переходам в гетероароматичному кільці (гомополярний π^* (37100) та біполярний збуджений стан - 41500 cm^{-1}) та $\pi \rightarrow \pi^*$ переходам в бензольному

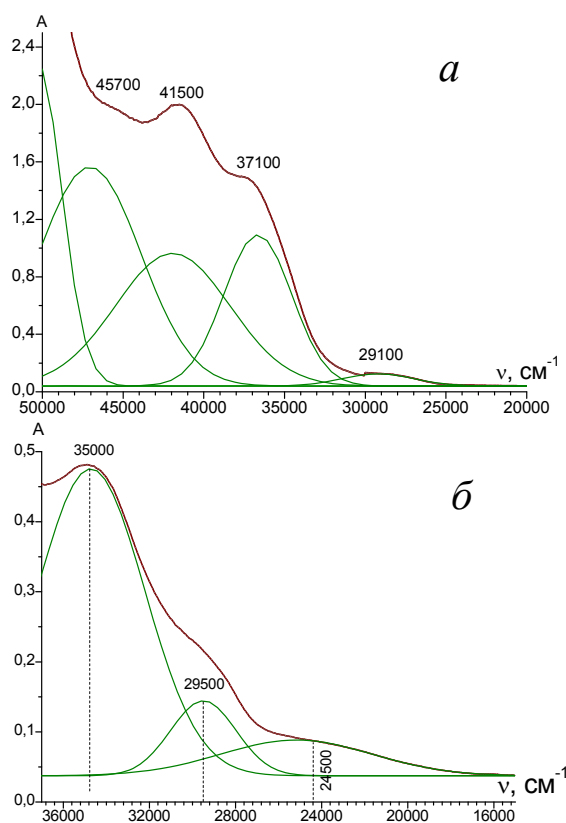


Рисунок 5.25 – ЕСП H_2L^{19} (а) та КС **155** (б)

ядрі (рис.5.25а, табл. 5.6). Смука поглинання $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ C=S при 29100 cm^{-1} є малоінтенсивною, що зумовлено її ізоляцією від інших хромофорів групами NH тіосечовинного угруповання [415]. В спектрах комплексів **153–155** СП $n \rightarrow \pi^*$ C=S зазнає високочастотного зсуву на $\sim 600\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ за рахунок участі даної групи у формуванні донорно-акцепторного зв'язку з центральним атомом металу (рис. 5.25 б). Спектри комплексів **157, 158** з тіольною формою координуваних лігандів дещо відрізняються та містять плечеподібні СП при 31200, 31500 cm^{-1} , зумовлені $n \rightarrow \pi^*$ переходами в новосформованій системі спряжених зв'язків ($-\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}-$), які утворюються додатково ще і внаслідок міграції подвійного зв'язку з гетероциклу (схема 5.6).

Таблиця 5.6 – Положення характеристичних СП в ЕСП (ν, cm^{-1}) H_2L^{19} та комплексів **153–158**

Сполука	d-d	$n \rightarrow \pi^*(\text{C}=\text{S})$	$n \rightarrow \pi^*(\text{C}=\text{N})$ $-\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}-$	$\pi \rightarrow \pi^*$ (бензол + піримідин)
H_2L^{19}	—	29100	—	45700, 41500 37100
153	23200	29700	—	45800, 41600, 35500
154	25850	29600	—	45900, 41600, 35700
155	24500	29500	—	46100, 41500, 35000
156	24700	29600	—	46100, 41500, 35300
157	23400	—	31200	46000, 41400, 35000
158	26000	—	31500	45900, 41600, 35700

В спектрах усіх комплексів присутні слабо інтенсивні СП d-d переходів в діапазоні 23200-26000 (для іонів Rh^{3+} , Ru^{3+}) та 24500-24700 cm^{-1} (для іонів

Pd^{2+}), що свідчить про всевдооктаедричну форму координаційного вузла для Rh(III) , Ru(III) та плоскочватратну – для Pd(II) .

ІЧ-спектроскопія H_2L^{19} та комплексів 153–158. У високочастотній області ІЧ-спектру вільного від координації H_2L^{19} присутня широка СП в діапазоні $3214\text{--}3187\text{ cm}^{-1}$, зумовлена валентними коливаннями NH груп. Крім

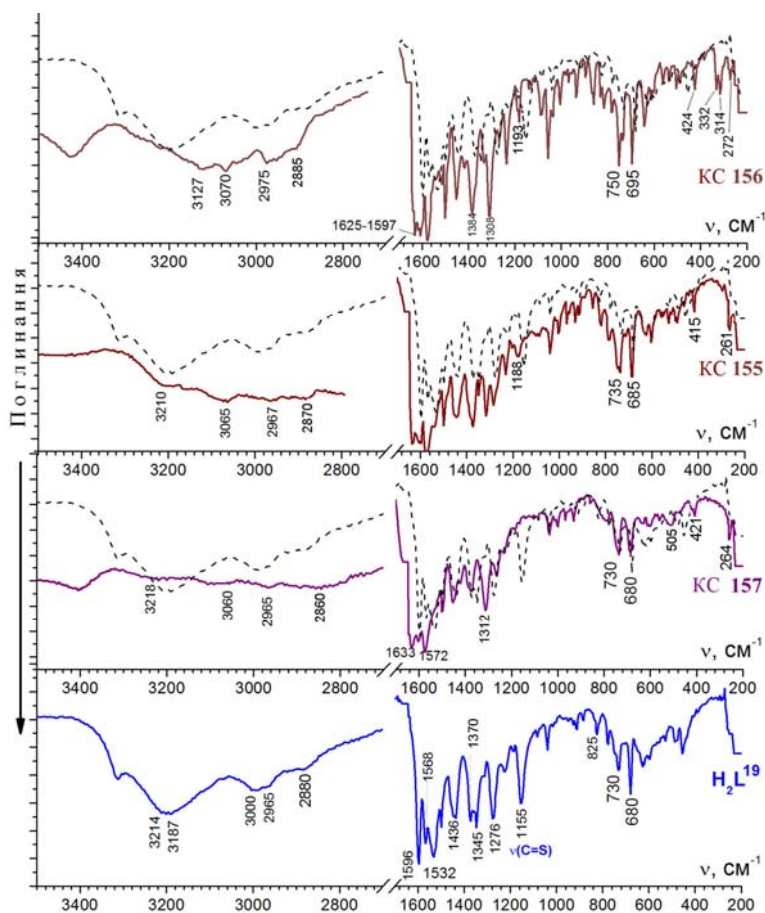


Рисунок 5.26 – ІЧ-спектри карботіоаміду H_2L^{19} та комплексів **155–157**

[524].

Високочастотна область ІЧ-спектрів комплексів **153–158** є подібною, за виключенням сполук **156–158**, в яких більша частина NH є депротонованими, що позначається на інтенсивності та положенні СП $\nu(\text{NH})$ (рис. 5.26). Смуги поглинання $\nu(\text{H}_2\text{O})$ та $\nu(\text{NH})$ проявляються при $3400\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ та $\sim 3210\text{--}3127\text{ cm}^{-1}$. В спектрах КС **153–156** СП $\nu(\text{C}=\text{S})$ зазнають зміщення в короткохвильову область на $30\text{--}38\text{ cm}^{-1}$ (рис. 5.26), що є характерним при координації даного угруповання до центрального іона металу. В низькочастотній області спектрів присутні нові СП $\nu(\text{M-S})$ та $\nu(\text{M-N})$ при 261--

того, в даній області містяться СП $\nu(\text{=CH})_{\text{Ar}}$, піримідин (3000 cm^{-1}) та ν_{as} і ν_{s} (CH_3) при 2965 та 2880 cm^{-1} (рис. 5.26). Інтенсивні смуги поглинання в діапазоні $1600\text{--}1436\text{ cm}^{-1}$ зумовлені $\delta(\text{NH})$, тіоуреатної групи NH-CS-NH та скелетними коливаннями ароматичних ядер. Смуга поглинання валентних коливань карботіоамідного фрагменту при 1155 cm^{-1} вказує на перебування H_2L^{19} в тійній таутомерій формі (рис. 5.26)

272 та 415-424 cm^{-1} . Слід зазначити, що СП деформаційних коливань піримідинового кільця при 680 та 730 cm^{-1} майже не зазнають зміщення, що виключає участь даного гетероциклу в координації до металу. На відміну від КС **155** в спектрах сполук **153**, **154**, **156** присутні СП $\nu(\text{M-Cl}_k)$ при 315/320/332 cm^{-1} . При цьому, дублетна форма СП Pd-Cl_k при 332/314 cm^{-1} свідчить про *цис*-положення хлорид-аніонів.

Про координацію ліганду в монодепротонованій тіольній таутомерії формі в КС **157**, **158** опосередковано свідчить відсутність СП $\nu(\text{C=S})$ при 1155 cm^{-1} . При цьому СП $\nu(\text{N-CS-N})$ зазнає високочастотного зміщення на 36 cm^{-1} , що вказує на участь даного угруповання в комплексоутворенні [525]. У низькочастотній області спектрів даних КС присутні СП при 421/425, 505/515 cm^{-1} , які відповідають валентним коливанням зв'язків М-Н та М-О.

Таким чином, дані ІЧ-спектроскопії свідчать про N,S-бідентатну координацію карботіоаміду H_2L^{19} в комплексах **153-158** атомами сульфуру та нітрогену тіосемикарбазидного фрагменту. Координація тіонної форма ліганду зумовлює підвищення частоти коливання широкої СП [$\nu(\text{C=S})+\nu(\text{C-N})+\delta(\text{N-H})$] на 30-38 cm^{-1} (КС **153-156**), в той час як в спектрах КС **157**, **158** з тіольною координованою формою СП $\nu(\text{C=S})$ є відсутніми.

ЯМР ^1H (^{13}C) спектроскопія H_2L^{19} та комплексів 153–158. Сигнали протонів двох металних груп диметилпіримідинового кільця проявляються в сильному полі спектру ЯМР ^1H H_2L^{19} у вигляді синглету при 2.24 м.ч. При цьому синглет C^2H даного гетероциклу проявляється при 6.67 м.ч., в той час як мультиплети арильних протонів розміщені в діапазоні хімічних зсувів 7.11-7.52 м.ч. [420, 422], для яких розраховано константи спин-спінової взаємодії (табл. 5.7). Протонам трьох NH-груп відповідають синглети при 9.66, 9.62 та 8.90 м.ч.

Опосередковано про координацію тіонної форми ліганду в КС **153**, **155** свідчить наявність в спектрах ЯМР ^1H усіх трьох протонів NH (табл. 5.7), зміщених слабе поле на +0.03/0.11, +2.24/2.04 та 3.85/4.0 м.ч. Разом з тим, суттєве зміщення останніх на 2.24/2.04 та 3.85/4.0 м.ч. може свідчити про

міграцію одного з протонів в гетероцикл (на атом нітрогену піримідинового кільця) з паралельною міграцією подвійного зв'язку з гетероциклу в аліфатичну частину молекули, а другого – про участь у формуванні п'ятичленного металоциклу як показано на схемі 5.6. Однак, цей факт потребує підтвердження методом РСА.

Таблиця 5.7 – Дані спектрів ЯМР ^1H (δ , м.ч) карботіоаміду H_2L^{19} та відповідних комплексів

Сполука	δ , м.ч.
H_2L^{19}	2.24 с (6H, 2CH_3); 6.67 с (1H, PyH); 7.10 т (1H, ArH, $J = 8.0$); 7.28 т (2H, ArH, $J = 9.0$); 7.52 д (2H, ArH, $J = 9.8$); 8.90 с (1H, NH); 9.62 с (1H, NH); 9.66 с (1H, NH)
$[\text{Rh}(\text{H}_2\text{L}^{19})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (153)	2.44 с (6H, CH_3), 6.50 с (1H, PyH), 7.25 м (2H, ArH), 7.45 м (3H, ArH), 8.93 с (1H, NH), 11.86 с (1H, NH), 13.51 с (1H, NH)
$[\text{Pd}(\text{H}_2\text{L}^{19})_2]\text{Cl}_2$ (155)	2.41 с (6H, CH_3), 6.52 с (1H, PyH), 7.27 м (2H, ArH), 7.46 м (3H, ArH), 9.01 с (1H, NH), 11.66 с (1H, NH), 13.66 с (1H, NH)
$[\text{PdL}^{19'}\text{Cl}_2]$ (156)	2.34 с (6H, CH_3), 6.50 с (1H, PyH), 7.31 м (2H, ArH), 7.39 м (3H, ArH), 9.08 с (1H, NH)
$[\text{Rh}(\text{HL}^{19})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ (157)	2.44 с (6H, CH_3), 6.51 с (1H, PyH), 7.24 м (2H, ArH), 7.46 м (3H, ArH), 9.15 с (1H, NH), 13.47 с (1H, NH)

На відміну від попередніх КС, в слабому полі спектру ЯМР ^1H КС **156** проявляється лише один синглет NH при 11.17 м.ч., що зумовлено процесами окиснення ліганду в умовах комплексоутворення з перетворенням -NH-NH- в азо-угруповання -N=N-, про що свідчать також і вище наведені результати РСА. Монодепротонування тіольної таутомерної форми ліганду в КС **157** супроводжується відсутністю сигналу протону однієї з NH груп. При цьому зміщення сигналу протону однієї з NH на 3.81 м.ч в слабе поле також може вказувати на міграцію протону в диметилпіримідиновий цикл.

Таким чином, сигнал протону N^5H в діапазоні $\delta = 8.93\text{--}9.15$ м.ч. присутній у всіх комплексах незалежно від таутомерної форми ліганду. Поява в спектрах досліджуваних КС сигналу NH в слабому полі при 13.47-13.66 м.ч. може вказувати на перенос протону в піримідиновий цикл (при чому, як в комплексах з тіольною, так і в КС з тіонною формою ліганду).

5.1.4 Комплекси Pd(II) на основі 2-(5,6-диметил-4-оксо-3,4-дигідротієно[2,3-*d*]піримідин-2-іл)-*N*-фенілгідразинкарботіоаміду (H_2L^{20})

З метою збільшення дентатності карботіоамідів та створення потенційних біологічно активних речовин, в молекулу наступного ліганду введено тієнопіримідиновий гетероцикл, який входить до ряду препаратів з цитотоксичною дією на клітини лейкемії P388 та остеропластів (кісткових клітин) [526]. Деякі з похідних тієнопіримідину проявляють високу противірусну дію, наприклад проти грипу H5N1[527].

Як і у попередньому ліганді, при переході H_2L^{20} в тіольну таутомерну

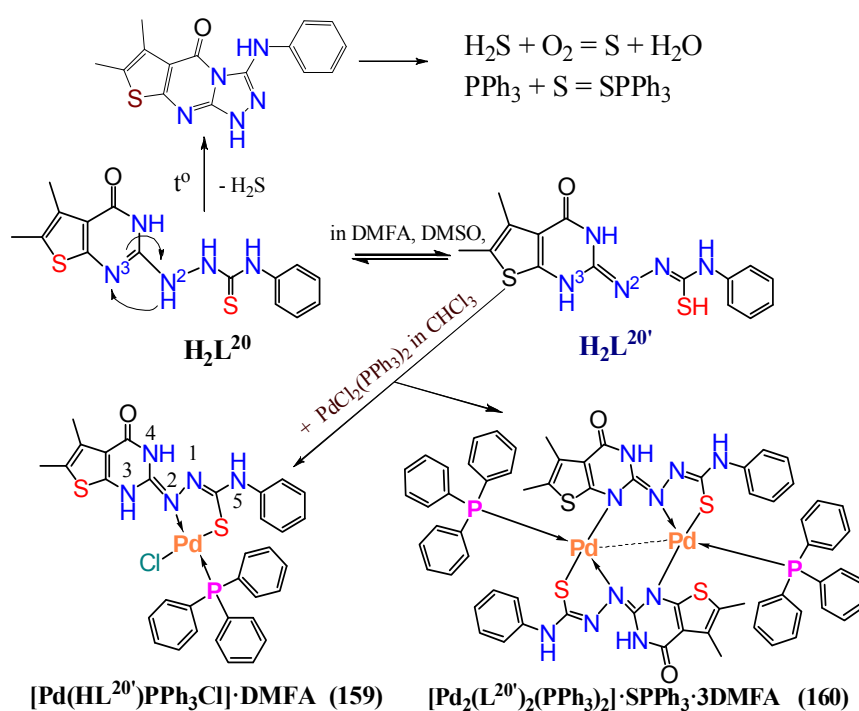


Схема 5.7 – Схема синтезу КС Pd(II) з H_2L^{20} та утворення $SPPH_3$

металоциклів, а донорні атоми тієнопіримідинового гетероциклу можуть приймати участь у формуванні координаційних зв'язків при умові їх місткової координації, що, зазвичай, сприяє утворенню поліядерних структур. В свою чергу, великі молекулярні маси поліядерних або полімерних сполук сприяють зменшенню їх розчинності, що негативно впливає на дослідження спектральних та фізико-хімічних характеристик комплексів. Тому для синтезу КС **159**, **160** використано дихлоробіс-трифенілфосфін паладію, в якому «об'ємні» трифенілфосфінові ліганди стерично перешкоджають полінуклеації (схема 5.7). Розчинення

форму також
можлива міграція
подвійного зв'язку
поза гетероцикл з
формуванням
спряженої системи
зв'язку $-C=N-N=C-$.
Завдяки цьому даний
карботіоамід стає
конформаційно
«нерухливим»
(негнучким) до
утворення п'яти- або
шестичленних

карботіоаміду H_2L^{20} в полярному розчиннику ДМФА призводить до переходу його в тіольну таутомерну форму з міграцією подвійного зв'язку поза тієнопіримідиновий цикл з переносом протону з N^2 на N^3 . В результат утворюється мономерний комплекс $[\text{Pd}(\text{HL}^{20'})\text{Cl}(\text{PPh}_3)] \cdot \text{DMFA}$ (**159**) з формуванням п'ятичленного металоциклу та N,S-бідентатною координацією H_2L^{20} тіосемикарбазонатного угруповання аналогічно попередньому ліганду. КС **159** отримано в двох поліморфних модифікаціях: моноклінній (голчасті кристали світло-рожевого кольору) та більш стабільній триклінній (призми рубіново-червоного кольору), у яку з часом переходить моноклінна (Додаток В, табл. В25).

При довготривалій кристалізації даного комплексу з доступом повітря відбувається часткове окиснення трифенілфосфіну та ліганду киснем повітря з утворенням побічного продукту трифенілфосфінсульфіду (схема 5.7). В результаті відбувається формування темно-червоних ромбічних кристалів біядерного комплексу $[\text{Pd}_2(\text{L}^{21})_2(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{SPPPh}_3 \cdot 3\text{DMFA}$ (**160**) із співкристалізованими молекулами розчинника та трифенілфосфінсульфіду. Останній утворюється за рахунок реакції внутрішньомолекулярної конденсації з утворенням триазольного гетероциклу і елімінацією гідроген сульфід [450]. Аеробні умови реакції призвели до окиснення H_2S киснем повітря з утворенням елементної сірки, яка в реакції з PPh_3 утворює трифенілфосфінсульфід [528]. Димер **160** утворюється у вигляді домішки, яка складає лише ~5% від маси основного продукту. Тривалий час, необхідний для утворення КС **160** робить можливим надійне виділення її в індивідуальному стані, про що свідчать дані ЯМР ^1H .

5.1.4.1 Будова комплексів $[\text{Pd}(\text{HL}^{20'})\text{Cl}(\text{PPh}_3)] \cdot \text{DMFA}$ (**159**), $[\text{Pd}_2(\text{L}^{20'})_2(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{SPPPh}_3 \cdot 3\text{DMFA}$ (**160**) за даними РСА

Як і у всіх попередніх комплексах, іон $\text{Pd}(\text{II})$ в КС **159** формує плоскоквадратний координаційний поліедр з незначним тетраедричним викривленням та утворенням зв'язків $\text{Pd}^1\text{-Cl}^1$ (2.3772(10)), $\text{Pd}^1\text{-S}^1$ 2.2367(10), $\text{Pd}^1\text{-N}^2$ (2.090(3)) та $\text{Pd}^1\text{-P}^1$ (2.2475(10) Å), довжини яких є типовими для схожих структур, за винятком $\text{Pd}^1\text{-Cl}^1$, який є дещо видовженим за рахунок

участі його у формуванні водневого зв'язку $N^3-H(3N)\cdots Cl^1$ з $d(D\cdots A)$ 2.984(3) Å (рис. 5.27 *a*) (додаток В, табл. В27). Середнє відхилення площини координаційного вузла (в якому прилеглі кути становлять 83.25(9)–99.26(9)°) від абсолютно плоскої конфігурації (АПК) становить 0.0864 Å. Максимальне

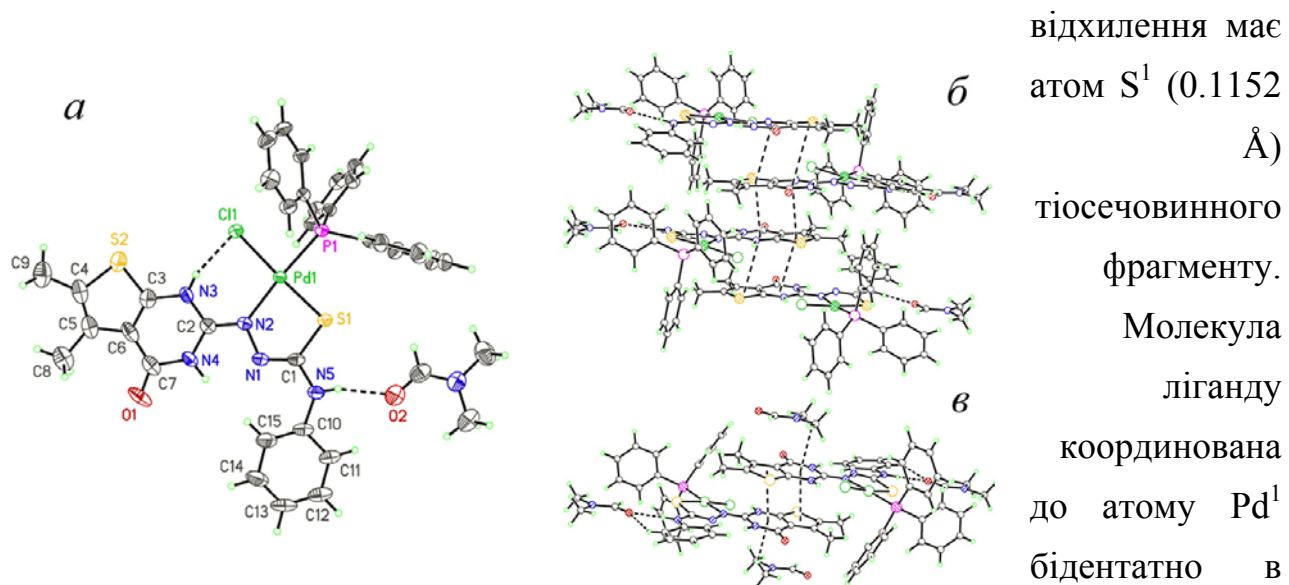


Рисунок 5.27 – Молекулярна структура мономерного КС **159** (*a*) та фрагмент кристалічної упаковки моноклінної (*б*) та триклінної (*в*) сингоній

аналогічно КС **157**, **158** з утворенням п'ятичленного хелатного металоциклу $Pd^1/S^1/C^1/N^1/N^2$, з середнім відхиленням від АПК 0.0456 Å. На тільну форму координованого ліганду H_2L^{20} вказують довжини зв'язків C^1-S^1 1.762(4) Å, C^1-N^1 1.284(5) Å та відсутність гідрогену біля N^1 (рис. 5.27 *a*, додаток В, табл. В26).

Крім цього, аналіз довжин зв'язків показав, що координація ліганду супроводжується міграцією подвійного зв'язку з переносом протону з N^2 (аліфатичного фрагменту ліганду) на N^3 тієнопіримідинового циклу, в результаті чого формується система спряжених зв'язків $C^2-N^2-N^1-C^1$, що наділяє молекулу планарною геометрією з середнім відхиленням від АПК 0.0342 Å. Співкристалізована молекула диметилформаміду зв'язана водневими зв'язками $N^5-H(5N)\cdots O^2$ ($d(D\cdots A)$ 2.821(5) Å) з координованим лігандом H_2L^{20} . Молекули комплексу в кристалічній упаковці об'єднані слабкими водневими $C-H\cdots O$, та π -стекінговими взаємодіями $\pi\cdots\pi$ та $C-H\cdots\pi$ (Рис. 5.27 *б, в*, Додаток В, табл. В27).

Асиметрична комірка КС **160** містить одну молекулу біядерного комплексу димерної структури із співкристалізованими молекулами SPh_3 та ДМФА. Обидва іони паладію мають плоскочватратну будову координаційного вузла, у вершинах яких розміщені атоми $\text{N}^{2,7}$, $\text{S}^{1,3}$ карботіоамідної групи першої молекули ліганду та місткові атоми $\text{N}^{8,3}$ тієнопіримідинового гетероциклу другої молекули ліганду і атом фосфору координованого PPh_3 (рис. 5.28). Порівняно із попереднім комплексом, поліедри іонів Pd^{2+} в КС **160** мають більш пласку будову з середнім відхиленням від АПК $0.0364 \text{ \AA}$ для $\text{N}^8/\text{N}^2/\text{S}^1/\text{P}^1/\text{Pd}^1$ та $0.0431 \text{ \AA}$ для $\text{N}^7/\text{N}^3/\text{S}^3/\text{P}^2/\text{Pd}^2$. Двогранний кут між площинами становить 62.6° що

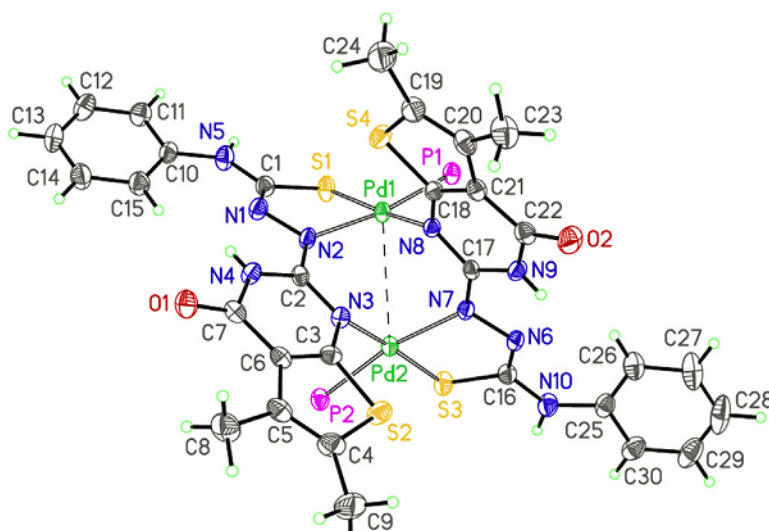


Рисунок 5.28 – Молекулярна структура біядерного комплексу **160** (Молекули сольвенту прибрані для чистоти малюнку)

А) характеризують тільки таутомерну форму координованих лігандів (додаток В, табл. В28). На відміну від КС **159**, місткова координація атомів нітрогену гетерокільця в КС **160** зумовлює викривлення конформації ліганду з утворенням торсійних кутів $\text{N}^1/\text{N}^2/\text{C}^2/\text{N}^3$ $163.3(2)^\circ$ та $\text{N}^6/\text{N}^7/\text{C}^{17}/\text{N}^8$ $161.5(2)^\circ$, що, в свою чергу, впливає на утворення конформації конверта п'ятичленних металоциклів з формуванням двогранних кутів $27.66(14)^\circ$ між площинами $\text{S}^1/\text{Pd}^1/\text{N}^2$, $\text{S}^1/\text{C}^1/\text{N}^1/\text{N}^2$ і $27.73(14)^\circ$ між $\text{S}^3/\text{Pd}^2/\text{N}^7$, $\text{S}^3/\text{C}^{16}/\text{N}^6/\text{N}^7$. Молекули комплексу в кристалічній упаковці, аналогічно КС **159**, поєднані слабкими $\text{C}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$, $\pi\cdots\pi$ та $\text{C}\cdots\text{H}\cdots\pi$ взаємодіями, які стабілізують структуру (додаток В, табл. В29).

характеризує їх

некопланарність.

Міжатомна відстань $\text{Pd}^1\text{-Pd}^2$ $3.2324(3) \text{ \AA}$ є меншою за суму Ван-дер-Ваальсових радіусів Pd^{2+} ($\sim 3.26 \text{ \AA}$), що вказує на димерну структуру даного комплексу [529]. Значення довжин зв'язків $\text{C}^1\text{-S}^1/\text{C}^{16}\text{-S}^3$ $(1.771(3)/1.776(3) \text{ \AA})$ та $\text{C}^1\text{-N}^1/\text{C}^{16}\text{-N}^6$ $(1.286(4)/1.286(4) \text{ \AA})$

5.1.4.2 Спектральні (ІЧ, ЕСП, ЯМР ^1H) характеристики карботіоаміду H_2L^{20} та комплексу $[\text{Pd}(\text{HL}^{20})\text{Cl}(\text{PPh}_3)] \cdot \text{DMFA}$ (**159**)

ІЧ-спектроскопія H_2L^{20} та КС **159.** В діапазоні частот $2700\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ ІЧ-спектру ліганду H_2L^{20} розміщено ряд характеристичних СП валентних коливань зв'язків $\nu_s(=\text{CH})_{\text{Ar}}$, $\nu_{\text{as}}(\text{CH})_{\text{CH}_3}$, $\nu(\text{NH})_{\text{quin}}$ та $\nu(\text{NH})_{\text{NH-NH-(CS)-NH}}$ відповідно при $2817\text{--}3057$ та $3150, 3250, 3330\text{ см}^{-1}$ (рис. 5.29).

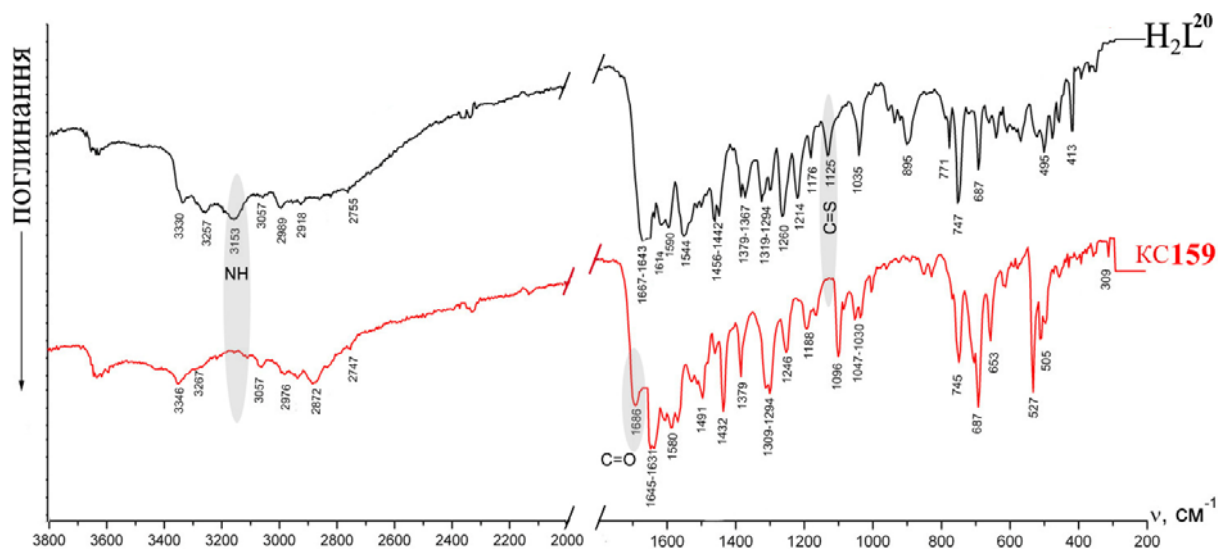


Рисунок 5.29 – ІЧ-спектри H_2L^{20} та КС $[\text{Pd}(\text{HL}^{20})\text{Cl}(\text{PPh}_3)] \cdot \text{DMFA}$ (**159**)

На відміну від тіосечовини, в наведеній області ІЧ-спектрів КС **159** СП $\nu(\text{NH})_{\text{NH-NH-(CS)}}$ є відсутніми, що обумовлено формуванням спряженої системи зв'язків $-\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}-$ при координації тіольної форми ліганду H_2L^{20} . Наявність СП з частотою 3267 та 3346 см^{-1} відповідає за коливання $\nu(\text{NH})_{\text{NH-Ph}}$ та $\nu(\text{NH})_{\text{quin}}$. Крім того, збільшена інтенсивність СП $\nu(=\text{CH})_{\text{Ar}}$ та $(\text{CH})_{\text{CH}_3}$ обумовлена координацією до іона металу ще і молекули PPh_3 та співкристалізацією молекули розчинника.

Довгохвильова область спектру комплексу «насичена» СП валентних та деформаційних коливань характеристичних функціональних груп $\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{Ar}}$, $\delta(\text{NH})$, $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{quin}}$ та $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{quin}}$, які в діапазоні частот $1540\text{--}1670\text{ см}^{-1}$ зазанають відповідного зміщення в низькочастотну область на $14\text{--}30\text{ см}^{-1}$ відносно вільного ліганду H_2L^{20} . Крім того, координація молекул PPh_3 та сольватація розчинника (ДМФА) зумовлює присутність додаткових СП при 1432 см^{-1} $\nu(\text{P}-\text{C})_{\text{Ar}}$, $1563, 1580\text{ см}^{-1}$ $\nu(\text{C}-\text{N})_{\text{quin}}$ та 1686 см^{-1} $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{DMF}}$. Як і в попередніх КС **157, 158**, СП $\nu(\text{C}=\text{S})$ при 1125 см^{-1} є відсутньою в спектрі КС

159, що додатково свідчить про перебування карботіоаміду в тіольній таутомерній формі. Слабо інтенсивна СП при 309 см^{-1} відповідає за $\nu(\text{Pd-Cl})$.

ЕСП H_2L^{20} та КС 159. Оглядовий спектр карботіоаміду H_2L^{20} складається з малоінтенсивної СП електронних переходів $\pi \rightarrow \pi^*$ C=S групи при 27250 см^{-1} , широкої СП при 31870 (яка включає в себе взаємоперекриті

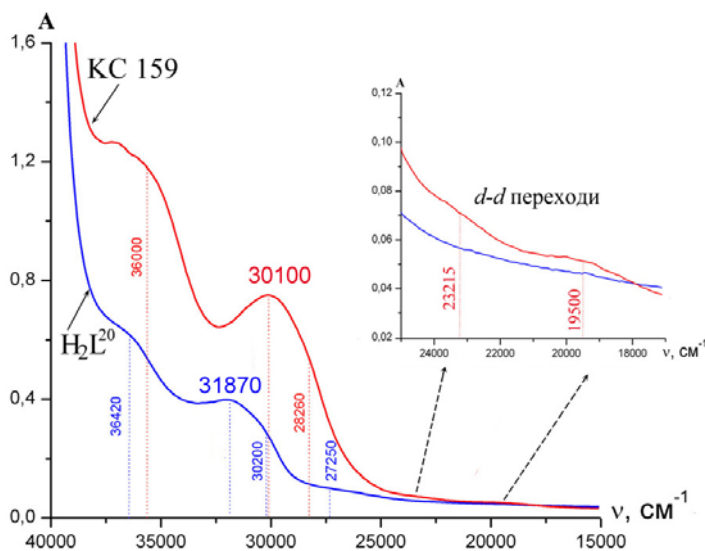


Рисунок 5.30 – ЕСП H_2L^{20} та КС **159**

СП $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ переходів в C=N основного скелетного фрагменту ліганду та C=O хіназолінону), а також плечеподібної СП при 36420 см^{-1} (яка відповідає $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ переходам C=N гетерокільця) (рис. 5.30). Слід відмітити, що СП $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ переходів ароматичної системи не візуалізуються по причині їх

взаємоперекриття з СП розчинника (ДМСО), який поглинає у короткохвильовій області (при $\nu \geq 40000\text{ см}^{-1}$). Домінування тіольної форми ліганду в ДМСО впливає також і на інтенсивність СП $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ переходів в C=S (зменшує їх) [409].

В спектрі КС **159** положення СП відрізняється від вихідного ліганду гіпсохромним зсувом широкої смуги поглинання при 30100 см^{-1} до 31870 см^{-1} ($\Delta\nu = +1770\text{ см}^{-1}$), що зумовлено перебуванням координованого ліганду в тіольній таутомерній формі (з системою спряжених зв'язків $-\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}-$) та переносом заряду з ліганду на метал. У видимій області спектру розташовані слабоінтенсивні СП при 19500 та 23250 см^{-1} , зумовлені d-d-переходами в іоні Pd^{2+} (рис. 5.30).

ЯМР ^1H спектроскопія H_2L^{20} та КС 159. Порівняння ^1H ЯМР спектрів H_2L^{20} та КС **159** в ДМСО показало, що між ними є суттєві відмінності. В слабому полі спектру комплексу присутній синглет N^3H при 12.141 м.ч., в той час як сигнали протонів карботіоамідного фрагменту N^1H , N^2H є відсутніми, що характеризує перебування ліганду в монодепротонованій

тіольній таутомерній формі з міграцією протону з N^2 на N^3 гетероциклу (Додаток В рис. В1). Перебування протону N^3H в слабому полі зумовлено ще і участю його у формуванні водневого зв'язку $N^3-H^3...Cl^1$ (рис. 5.27). Водночас з цим, сигнал протону N^4H також зазнає суттєвого слабопольного зсуву на 0.412 м.ч (табл. 5.8), в той час як сигнал протону N^5H зсувається незначно по відношенню до вихідного H_2L^{20} . Крім того, спектр КС **159** містить ряд додаткових сигналів сольватних молекул диметилформаміду.

Таблиця 5.8 – Хімічні зсуви (δ , м.ч.) в ^1H ЯМР H_2L^{20} та КС **159** в ДМСО

H_2L^{20}	КС 159	$\Delta\delta$	віднесення
–	2.887 с, 2.730 с, 11H	–	сольв. ДМФА
2.225 с, 3H	2.248-2.243 м, 6H	–	C^9H_3
2.307 с, 3H			C^8H_3
7.137 т, 1H, $J = 6.9$	6.820 т, 1H, $J = 7.1$	-0.317	$C^{13}H$
7.318 т, 2H, $J = 7.25$	7.161 т, 2H, $J = 7.4$ Hz	-0.157	$C^{12,14}H$
7.525 д, 2H, $J = 8$ Hz	7.419 д, 2H, $J = 8.3$	-0.106	$C^{11,15}H$
–	7.541 д, 6H, $J = 6.3$	–	$C^{17,21,23,27,29,33}H$
–	7.573 д, 3H, $J = 6.8$	–	$C^{19,25,31}H$
–	7.694 дд, 6H, $J = 11.85, J = 7.9$	–	$C^{18,20,24,26,30,32}H$
–	7.951 с, 1H	–	сольв. ДМФА
8.632 с, 1H	8.653 с, 1H	0.021	N^5H
9.616 с, 1H	–	–	N^2H
9.896 с, 1H	–	–	N^1H
11.200 с, 1H	11.612 с, 1H	0.412	N^4H
–	12.141 с, 1H	–	N^3H

Таким чином, дослідження спектрів ЯМР ^1H комплексів **148–159** показало, що поява слабопольних сигналів протонів в діапазоні хімічних зсувів 12.00-13.6 м.ч. вказує на міграцію протону з NH тіоуреатної групи в гетероцикл (піримідиновий чи тієнопіримідиновий), що у випадку КС **180** доведено методом РСА. Як показали експериментальні дані, потенційно полідентатні ліганди H_2L^{19} та H_2L^{20} в реакціях комплексоутворення діють як бідентатні N,S-донорні агенти, координуючись до іонів металу атомами нітрогену і сульфуру -NH-NH-(CS) угруповання, в той час, як атоми нітрогену піримідинових ядер в координації участі не приймають, що пов'язано з несприятливим (для утворення більш стійких п'яти- і

шестичленних металоциклів) розташуванням атомів нітрогену в гетероциклі. Перехід даних лігандів в тіольну таутомерну форму сприяє формуванню спряженої системи подвійних зв'язків $-C=N-N=C-$, що робить можливим участь в координації донорних атомів гетероциклічного замісника тільки при умові місткової їх координації з утворенням поліядерних координаційних сполук. При цьому, полінуклеація призводить до значного збільшення молекулярної маси комплексу **160**, що негативно впливає на його розчинність і, як наслідок, ускладнює його фізико-хімічні дослідження.

5.1.5 Комплексоутворення Rh(III), Pd(II) та Pt(II) з 2-(2-гідроксибензоїл)-N-метилгідразинкарботіоамідом (H_3L^{21})

Тіосемикарбазид H_3L^{21} належить до перспективних N,S,O-донорних лігандів, які здатні формувати моно-, бі-, або поліядерні координаційні сполуки з різним способом їх координації. Для нього характерна амідо-імідольна та/або тіон-тіольна таутомерія (схема 5.8), що зумовлює можливість його конкурентної координації в залежності від умов синтезу та природи металу. Тому в ролі комплексоутворювачів ми застосували іони Rh^{3+} , Pd^{2+} та Pt^{2+} , які відрізняються електронною будовою та координаційною ємністю, а також є важливою ланкою в розробці методологій цілеспрямованого синтезу комплексів визначеного складу та будови, що мають практичний інтерес.

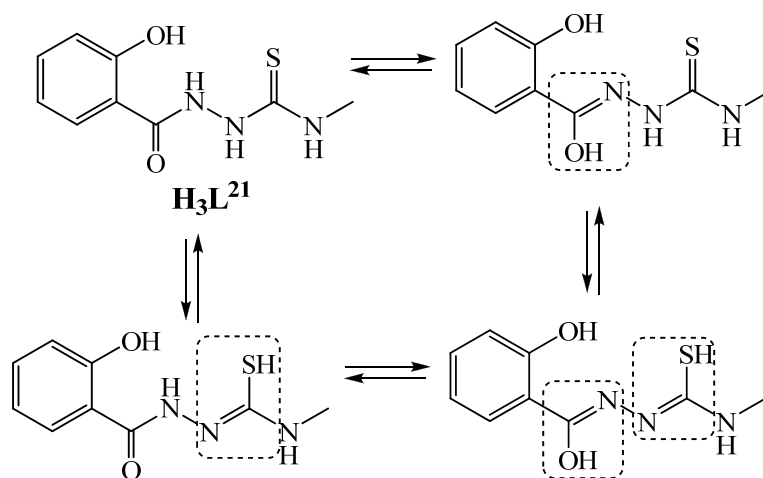


Схема 5.8 – Таутомерні перетворення карботіоаміду H_3L^{21}

В роботі [530] показано, що комплекси Pd(II) з карботіоамідами схожої будови є активними каталізаторами в реакціях амінування (Бухвальда-

Гадвига) а також вуглець-вуглецевого зв'язування (Suzuki–Miyaura) [531, 532] та (Mizoroki–Heck) [533, 534]. Крім того, комплекси Pd(II) та Pt(II) з подібними лігандами наділені високою біологічною активністю (протипухлинною, антималярійною, протівірусною, протизапальною, фунгіцидною, іміномодулюючою, та кардіотонічною), що дозволяє розглядати їх як потенційні фармпрепарати [102, 506, 303, 535, 536].

Синтез комплексів проводили взаємодією компонентів при нагріванні в розчині етанолу за схемою 5.9. В реакції H_3L^{21} з RhCl_3 при $\text{pH}=3$ та співвідношенні реагентів $\text{M:L}=1:2$ отримано комплекс **161** катіонного характеру, що містить п'яти- і шестичленні хелатні металоцикли, утворені за

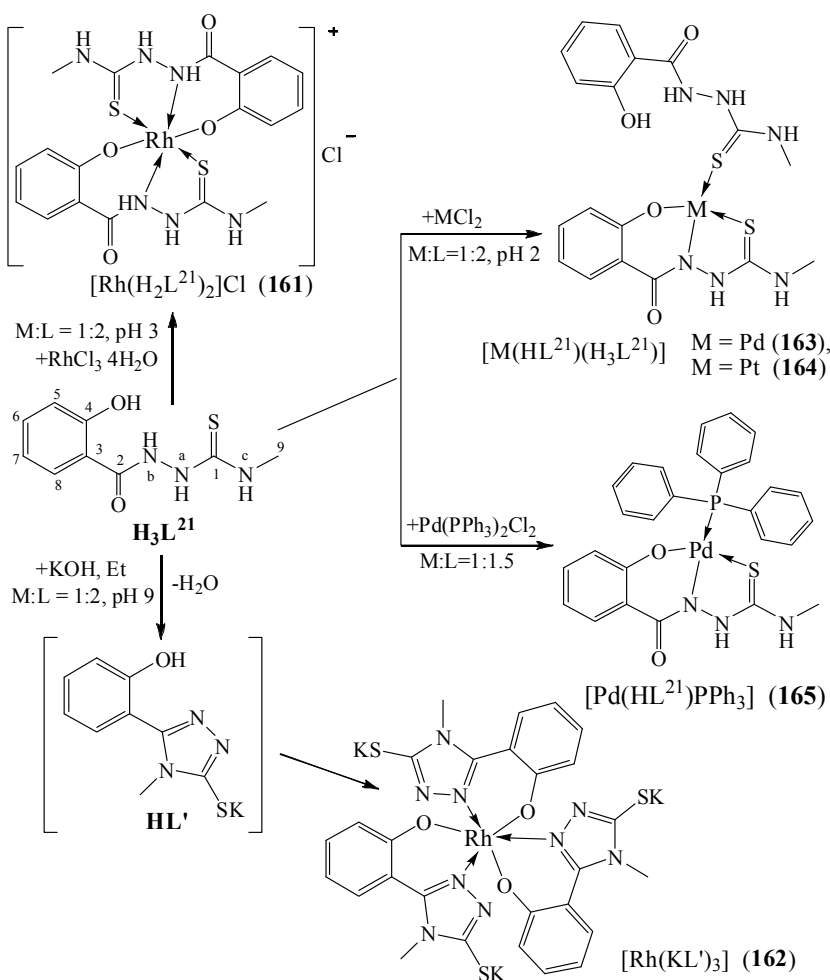


Схема 5.9 – Схема синтезу КС Rh(III), Pd(II) та Pt(II) на основі H_3L^{21}

участю атомамів сульфуру, нітрогену та кисню функціональних груп $\text{C}=\text{S}$, NH і депротонованої OH_{PhOH} . У зовнішній сфері даного комплексу знаходиться аніон хлору, який здатний дисоціювати у водному розчині з утворенням комплексного катіону, що встановлено методом

електрофорезу на папері [537]. Рух забарвленої плями

на хроматографічній смужці в сторону катода підтверджує наявність

позитивного заряду комплексного іона. В аналогічних умовах $K_2[PtCl_4]$ та $PdCl_2$ утворюють комплекси **163**, **164** молекулярного типу, що містять дві молекули ліганду, одна із яких координована до іона металу O,N,S-тридентатно хелатним способом, а друга – монодентатно, тільки атомом сульфуру карботіоамідної групи, що узгоджується з результатами аналогічних робіт [396, 389]. При цьому конкуруюча функціональна група (C=O) не приймає участі в донорно-акцепторній взаємодії з іонами металів, що пов'язано із стерично більш вигідним розташуванням інших функціональних груп.

Реакція H_3L^{21} з $RhCl_3 \cdot 4H_2O$ при pH 9 призводить до утворення комплексу **162**, до складу якого входять три молекули S-калієвої солі 2-(5-меркапто-4-метил-4*H*-[1,2,4]триазол-3-іл)фенола (HL'), який утворився в результаті циклізації досліджуваного карботіоаміду в лужному середовищі, що узгоджується з літературними даними [538].

Взаємодією H_3L^{21} з $PdCl_2(PPh_3)_2$ в хлороформі отримано змішанолігандний комплекс **165**, в якому молекула карботіоаміду, як і в КС **163**, **164**, координована до іону паладію тридентатно атомами сульфуру C=S, нітрогену та оксигену депротонованих груп NH і OH. Дана сполука кристалізується в триклинній сингонії з однією молекулою в симетрично незалежній частині елементарної комірки (рис. 5.31 *a*, Додаток В, табл. В30).

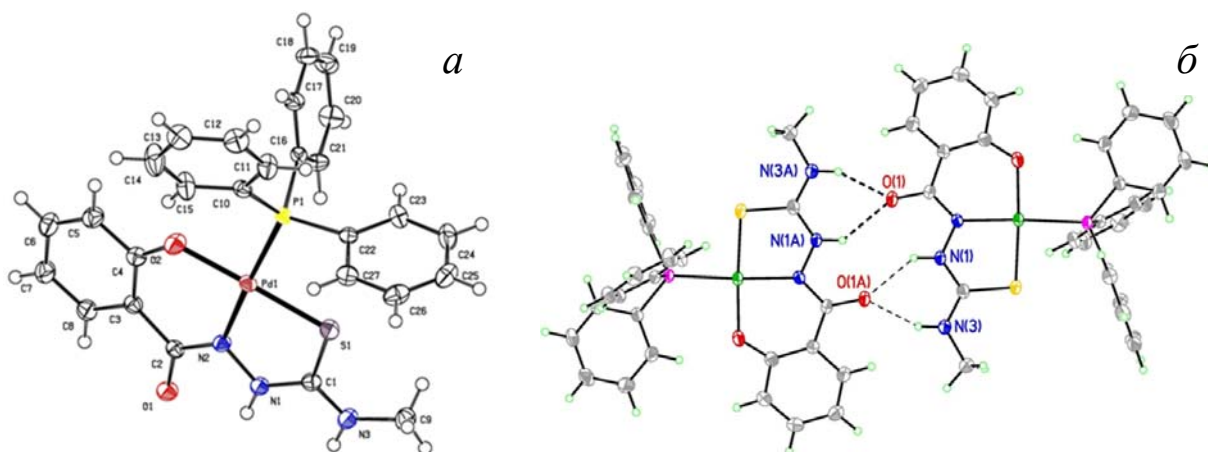


Рисунок 5.31 – Молекулярна структура КС **165** (*a*) та центросиметричні димери в структурі КС **165** (*б*)

Атом паладію формує слабо викривлений плоско-квадратний координаційний вузол $Pd^1/O^2/N^2/S^1/P^1$ з відхиленням від

середньоквадратичної площини 0.0153 Å. Довжини зв'язків Pd-O (2.0143(16) Å), Pd-N (2.0099(17) Å), Pd-S (2.2612(6) Å) і Pd-P (2.2698(5) Å) відповідають літ. даним для сполук такого типу [539, 540] (Додаток В, табл. В31). Значення суміжних кутів в координаційному оточенні паладію знаходяться в діапазоні 86.04(5) – 92.03(5)° (Додаток В, табл. В31), що пояснюється стеричним впливом металоциклів, а також об'ємної молекули трифенілфосфіну. Два плоских металоцикли Pd¹/O²/C⁴/C³/C²/N² та Pd¹/N²/N¹/C¹/S¹ (з відхиленням від СПл 0.0402 і 0.0293 Å) є спряженими по атому нітрогену N² і утворюють між собою диєдричний кут 6.45(7)°. Координована молекула ліганду містить спряжену систему подвійних зв'язків, локалізувати які, виходячи із геометричних параметрів, складно. Значення довжин зв'язків C¹-S¹, C¹-N¹, C¹-N³, а також C²-O¹, C²-N² (табл. В31) відповідають літературним даним для полуторних зв'язків між відповідними атомами. В кристалічній структурі молекули комплексу зв'язані водневими зв'язками (N¹-H(1N)...O¹#1 з d(D...A) = 2.824(2) Å, <(DHA) = 140(2)° і N³-H(3N)...O¹#1 з d(D...A) = 2.783(2) Å, <(DHA) = 153(2)°; #1 -x+2,-y,-z) в центросиметричний димер (рис. 5.31 б).

5.1.5.1 Спектральні (ІЧ, ЕСП, РФС і ЯМР ¹H) характеристики комплексів Rh(III), Pd(II) та Pt(II) з карботіоамідом H₃L²¹

Електронні спектри поглинання. В ультрафіолетовій області спектра карботіоаміду H₃L²¹ присутні інтенсивні смуги π→π* переходів в бензольному ядрі при 41200 см⁻¹ (рис. 5.32 а). Крім того, широка СП при 33000 см⁻¹ характеризує π→π* перехід карбонільної (C=O) групи, домінуючий ефект якого нівелює n→π* перехід (C=S) групи при 29050 см⁻¹. В результаті ідентифікувати його можна тільки після розкладу спектра на Гаусові компоненти.

Аналіз ЕСП комплексу **182** показав, що в низькочастотній області спектра присутні плечеподібні смуги поглинання при 24330, 26200 і 27600 см⁻¹, які характеризують електронні переходи в іоні Rh³⁺ відповідно ¹A_{1g}→¹T_{1g}, ¹A_{1g}→¹T_{2g} [397] та переходи з переносом заряду з ліганда на метал (ППЗЛМ) Rh→S. Інші СП при 30250 і 31500 см⁻¹ обумовлені ППЗ N→Rh і внутрішньолігандними n→π* переходами (C=O) групи [58, 388, 30].

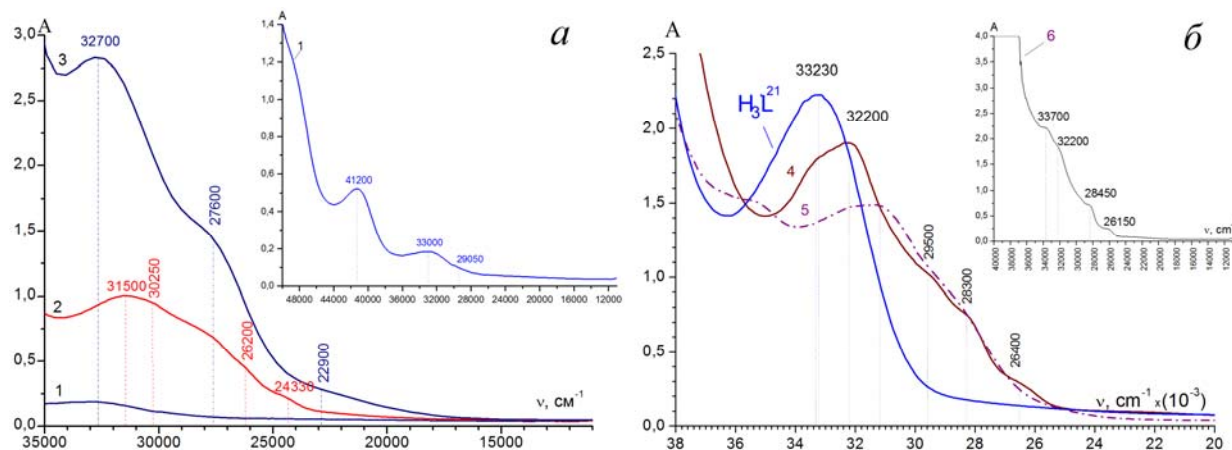


Рисунок 5.32 – *а* - ЕСП карботіоаміду H_3L^{21} (1) і комплексів **161** (2), **162** (3) в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; *б* - ЕСП комплексів **163–165** (4-6) в ДМФА

Такий характер спектра комплексу зумовлений октаедричною будовою КВ та появою відповідних хромофорів $[\text{Rh-S}]$, $[\text{Rh-N}]$ і $[\text{Rh-O}]$ внаслідок координації ліганду до металу. Смуга поглинання d-d-переходів в іоні Rh^{3+} КС **162** проявляється при 22900 cm^{-1} . Наступні дві СП зумовлені внутрішньолігандними ППЗЛМ і $n \rightarrow \pi^*$ переходами ($\text{C}=\text{N}$) груп триазольного фрагменту, який утворився при внутрішньолігандному перегрупуванні, а також появою відповідного хромофора $[\text{Rh-N}]$ при 32700 cm^{-1} [388].

Аналіз ЕСП комплексів **163** і **165** в розчині ДМФА показав, що поглинання в діапазоні частот $26150\text{--}26400 \text{ cm}^{-1}$ зумовлені спіно-дозволенними d-d-переходами між основними енергетичними рівнями $^1\text{A}_{1g}$ і $^1\text{A}_{2g}$, які характерні для плоско-квадратної форми координаційного вузла $\text{Pd}(\text{II})$ [30], (рис. 5.32 б). В спектрі комплексу **164** d-d- спіно-дозволений перехід в іоні Pt^{2+} не виявляється, так як відбувається перекривання його з $n \rightarrow \pi^*$ переходом хромофорної групи ($\text{C}=\text{S}$) ліганду при 28300 cm^{-1} [30, 415, 514, 524].

Інтенсивні смуги поглинання в діапазонах частот 35500 , $32200\text{--}31200 \text{ cm}^{-1}$ (КС **164**), $33700\text{--}32200 \text{ cm}^{-1}$ (КС **163**, **165**) та $29500\text{--}28300 \text{ cm}^{-1}$ (КС **164**) зумовлені переносом заряду внутрішньолігандних $n \rightarrow \pi^*$ переходів ($\text{C}=\text{S})/(\text{C}=\text{O})$ груп, а також $\pi \rightarrow \pi^*$ переходами бензольного ядра [415] і ППЗЛМ [380, 389 395, 396]. В наведеному діапазоні частот присутня смуга поглинання ППЗЛМ $\text{S} \rightarrow \text{M}$ при 28300 cm^{-1} (КС **163**, **164**) і 28450 cm^{-1} (КС **165**), що зв'язано з участю групи $\text{C}=\text{S}$ ліганду в координації до центрального іона

металу. Положення СП при $35000\text{--}33000\text{ см}^{-1}$ і 26400 см^{-1} свідчить про формування хромофора, який складається із атомів Pd, S, O і N.

Таким чином, експериментальні дані ЕСП показали, що карботіоамід H_3L^{21} в розчинах комплексів координований до центрального іона металу одночасно атомами нітрогену ($\text{NH}_{\text{амід}}$), сульфуру ($\text{C}=\text{S}$) та оксигену депротонованої (OH) групи з формуванням октаедричного (для КС родію) та плоско-квадратного (для КС паладію і платини) координаційних вузлів.

ІЧ-спектри карботіоаміду H_3L^{21} та комплексів 182-186. В ІЧ-спектрі вільного від координації карботіоаміду присутня смуга $\nu(\text{C}=\text{O})$ при 1640 см^{-1} , а також широка СП при 3200 см^{-1} , зумовлена валентними коливаннями $\nu(\text{N}-\text{H})$ (рис. 5.33) [396, 415]. Коливання гідроксильної групи, зв'язаної внутрішньомолекулярним водневим зв'язком, проявляється у вигляді вузької смуги при 3370 см^{-1} , а слабоінтенсивним СП при $3000, 2970\text{--}2950\text{ см}^{-1}$

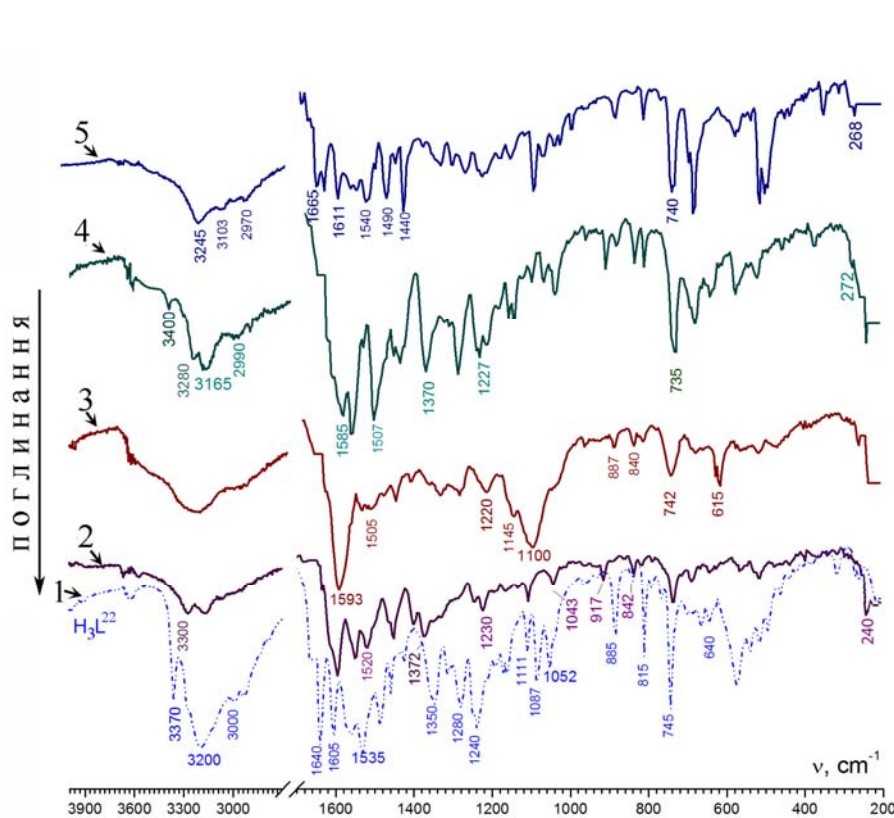


Рисунок 5.33 – ІЧ-спектри карботіоаміду H_3L^{21} (1) та комплексів 161-163, 165 (2-5)

а коливанням тіоуреїдного фрагменту відповідають СП при $1000\text{--}1300\text{ см}^{-1}$.

Деформаційні коливання ($\text{C}-\text{H}$) ароматичного ядра зумовлюють характерну СП при 745 см^{-1} . Смуги поглинання функціональних груп ліганду

відповідають асиметричні і симетричні валентні коливання $\nu(\text{CH})$ метильних груп. В діапазоні частот $800\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ проявляються коливання зв'язків $\nu(\text{C}=\text{S})$, $\delta(\text{N}-\text{C}-\text{N})$, $\nu_s(\text{NCS})$ і $\delta_{\text{as}}(\text{NH})$. Смуги поглинання в області $1300\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ зумовлені коливаннями бензамідної групи,

в ІЧ-спектрах КС **161**, **163**, **164** зазнають наступного зміщення: $1605 \rightarrow 1585 \text{ см}^{-1}$ ($\Delta\nu=20$), $1560 \rightarrow 1540 \text{ см}^{-1}$ ($\Delta\nu=20$); $1535 \rightarrow 1505 \text{ см}^{-1}$ ($\Delta\nu=30$), $1490 \rightarrow 1520 \text{ см}^{-1}$ ($\Delta\nu=30$); $1350 \rightarrow 1372 \text{ см}^{-1}$ ($\Delta\nu=22$); $1280 \rightarrow 1225 \text{ см}^{-1}$ ($\Delta\nu=55$); $885 \rightarrow 917 \text{ см}^{-1}$ ($\Delta\nu=32$), $815 \rightarrow 842 \text{ см}^{-1}$ ($\Delta\nu=27$), а СП $\nu(\text{OH})$ гідроксильної групи в спектрах комплексів (**161**, **162**, **165**) відсутні, що пов'язано з її депротонуванням та утворенням ковалентного зв'язку (M–O). В комплексах **163**, **164** СП $\nu(\text{OH})$ виявляються при 3400 см^{-1} , що зв'язано з монодентатною координацією другої молекули тіосемикарбазиду. В низькочастотній області спектрів присутня СП при $240\text{--}272 \text{ см}^{-1}$, яка є характерною для валентних коливань зв'язку (M←S). Характер ІЧ-спектрів комплексів **163**, **164** ідентичний, що свідчить про однакову координацію ліганду до центрального іона металу.

Інтенсивна розширена СП при 1593 см^{-1} в спектрі комплексу **162** зумовлена накладанням декількох СП, які відповідають коливанням (C–C) ароматичного ядра і $\nu(\text{C}=\text{N})$ гетероциклу. Разом з тим, широка інтенсивна СП при 1100 см^{-1} , зумовлена плоскими деформаційними коливаннями (C–H) ароматичного кільця, є більш вираженою, в порівнянні з відповідною СП у вихідному H_3L^{21} (1111 см^{-1}), що обумовлено спряженням фенольного фрагмента з триазольним гетероциклом. При цьому слід відмітити відсутність СП $\nu(\text{OH})$ внаслідок її депротонування та утворення зв'язку Rh–O. Крім того, в низькочастотній області присутня нова дублетна смуга коливань одинарного зв'язку (C–S)[–] при 615 см^{-1} , що є одним із ключових спектральних характеристик комплексу **162** [500].

РФС спектроскопія комплексів. В комплексах родію **161**, **162** значення $E_{\text{зв. Rh}3d_{5/2}}$ складають 310.6 і 310.25 еВ, що відповідає трьохвалентному стану іона родію. Різниця ($\Delta E_{\text{зв. Rh}3d_{5/2}}=0.35 \text{ еВ}$) в значеннях $E_{\text{зв. Rh}3d_{5/2}}$ зумовлена різним характером координації ліганду. Однак, досліджувані КС відрізняються не тільки різною координацією, але і різною природою ліганда. В КС **161** ліганд містить акцепторну групу (C=O), яка може збільшувати $E_{\text{зв. Rh}3d_{5/2}}$ металу на 1 еВ. Однак, участі в координації вона не приймає, що сприяє збільшенню $\Delta E_{\text{зв. Rh}3d_{5/2}}$ тільки на 0.35 еВ в порівнянні з **162**. В умовах синтезу КС **162** лужне середовище призводить до циклізації ліганду з утворенням триазольного кільця (схема 5.9), внаслідок чого

карбонільна група є відсутньою. Для комплексів **163**, **165** значення $E_{\text{зв.}} \text{Pd}3d_{5/2}$ 338.15 і 338.05 eВ відповідають двохвалентному стану іонів паладію.

Три гаусові компоненти лінії спектру N1s тіосемикарбазиду відповідають трьом нееквівалентним станам атомів нітрогену (табл. 5.9). Основна лінія N1s складається із одної смуги $E_{\text{зв.}} \text{N}1s = 400.4$ eВ, яка відповідає протонованому стану кожного атому нітрогену в молекулі ліганду. У випадку утворення КС **161** $E_{\text{зв.}} \text{N}1s$ основної лінії не змінюється, тоді як в КС **162** $E_{\text{зв.}} \text{N}1s$ зростає до 400.9 eВ ($\Delta E_{\text{зв.}} \text{N}1s = 0.5$ eВ). При цьому збільшується також і значення однієї із компонент (табл. 5.9), що свідчить на користь утворення координаційного зв'язку $\text{M} \leftarrow \text{N}_{(\text{L})}$ за донорно-акцепторним механізмом. При цьому в комплексоутворенні приймає участь нітроген гетероциклу, донорно-акцепторна взаємодія якого з металом і призводить до підвищення $E_{\text{зв.}} \text{N}1s$.

Таблиця 5.9 – Енергії зв'язків основних ліній і компонент спектрів РФС N1s-, S2p_{3/2}, Rh3d_{5/2} і Pd3d_{5/2} в КС **161–163**

Сполука	N1s, eВ	S2p, eВ	Rh3d _{5/2} , eВ	Pd3d _{5/2} , eВ	Cl2p, eВ
H₃L²¹	400.4 (400.1, 400.5, 401.2)	162.4	–	–	–
161	400.7 (400.2, 400.7, 401.3)	163.7	310.6	–	198.2
162	400.9 (400.1, 400.8, 401.2)	163.6	310.3	–	–
163	400.75 (400.1, 400.7, 401.2)	163.3	–	338.3	–

Лінія N1s спектру комплексу **163** складається з трьох компонент $E_{\text{зв.}} \text{N}1s$: 400.1, 400.75 і 401.2 eВ. При цьому значення $E_{\text{зв.}}$ основної N1s лінії зросло до 400.75 eВ, що на 0.35 eВ вище вільного **H₃L²¹**. Це свідчить про наявність в КС зв'язку $\text{Pd} \leftarrow \text{N}_{(\text{L})}$. Крім того, ковалентний радіус Pd^{2+} є більшим за Rh^{3+} , що сприяє більш сильній взаємодії Pd–N в порівнянні з Rh–N в КС **161** і, ймовірно, також призводить до збільшення $E_{\text{зв.}} \text{N}1s$.

Енергетичні характеристики S2p-ліній спектрів вихідного ліганду і комплексів також відрізняються. Збільшення $E_{\text{зв.}} \text{S}2p$ комплексів **161–163** на 1.3–0.9 eВ може свідчити про участь атома сульфуру в утворенні

координаційного зв'язку. Збільшення $E_{\text{зв. S2p}}$ в КС **162** на 1.2 еВ зумовлено розташуванням атома сульфуру біля системи спряжених зв'язків триазольного циклу з ароматичним ядром.

Значення $E_{\text{зв. Cl2p}}$ комплексу **161** складає 198.2 еВ, що однозначно вказує на його зовнішньосферне розміщення [416-418]. Для інших КС Cl2p-лінії не зафіксовано, що свідчить про відсутність в них атома хлору.

ЯМР ^1H , ^{13}C спектроскопія комплексів. В спектрі ЯМР ^1H карботіоаміду H_3L^{21} зафіксовано дублетний сигнал протонів CH_3 з хімічним зсувом 2.88 м.ч. В області 6.90÷7.88 м.ч. знаходяться сигнали чотирьох протонів бензольного ядра. Сигнал протона $\text{N}^{(\text{c})}\text{H}$ ($\delta = 8.13$ м.ч.) ідентифіковано за допомогою недіагональних крос-пиків в двохмірному спектрі ЯМР ^1H - ^1H , отриманому за методикою COSY [419] (рис. 5.34). Інші слабопольні сигнали з δ 9.45, 10.55 і 11.95 м.ч. відповідають протонам $\text{N}^{(\text{a})}\text{H}$, $\text{N}^{(\text{b})}\text{H}$ і OH відповідно [420, 422].

Утворення металоциклу в КС **161** супроводжується значним слабопольним зсувом усіх сигналів протонів NH груп в спектрі ЯМР ^1H комплексу. Відсутність в спектрі сигналу OH вказує на депротонування гідроксильної групи з формуванням зв'язку ($\text{Rh}-\text{O}$).

На відміну від КС **161**, в слабому полі спектра комплексу **162** відсутні сигнали протонів всіх NH і OH груп, що підтверджує циклізацію тіосемикарбазиду з формуванням триазольного ядра в процесі комплексоутворення (рис. 5.35).

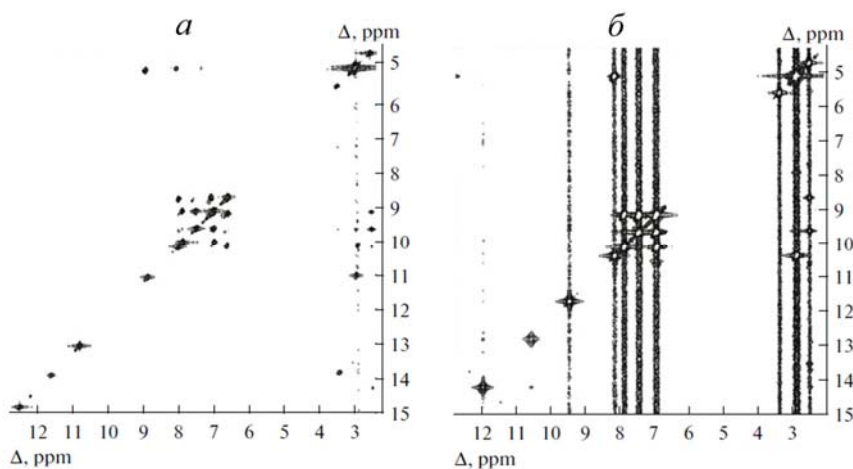


Рисунок 5.34 – Спектри ЯМР ^1H - ^1H комплексу **163** (а) та карботіоаміду H_3L^{21} (б), записані за методикою COSY

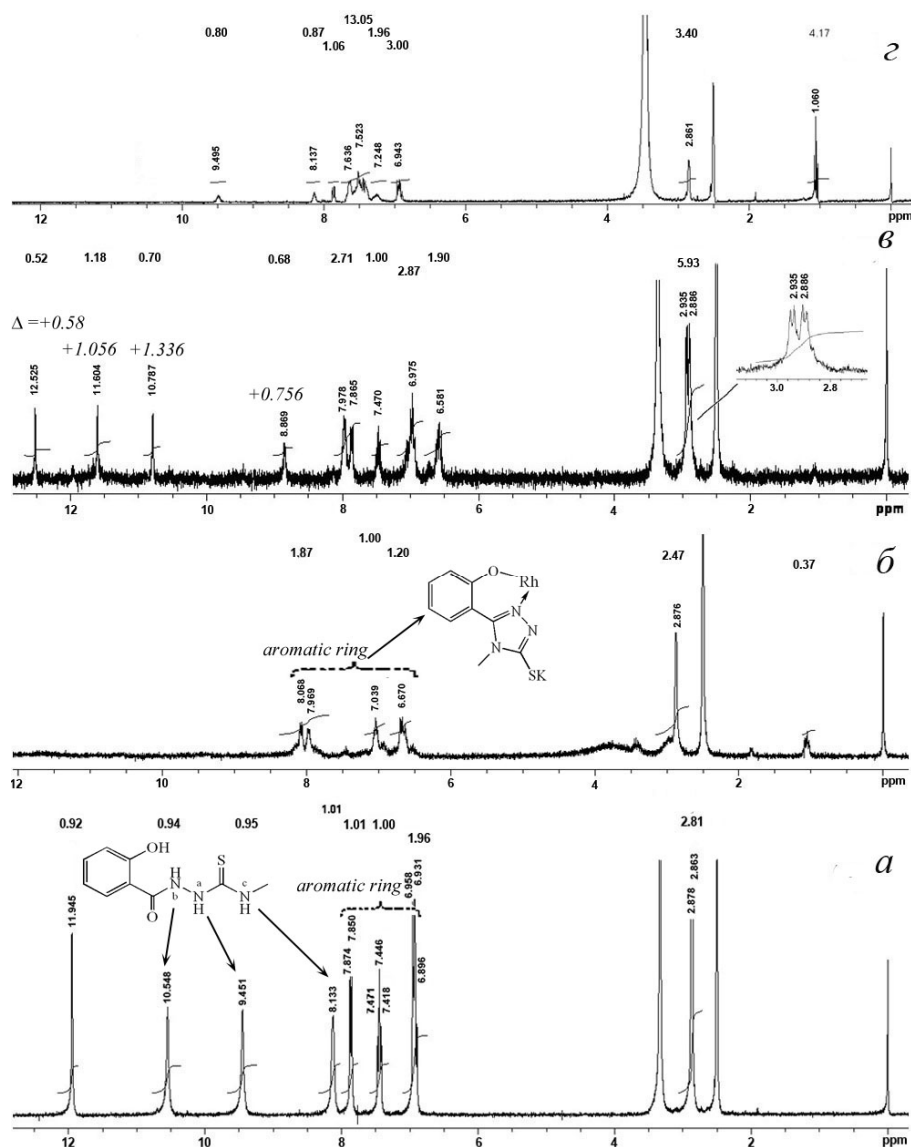


Рисунок 5.35 – Спектри ЯМР ^1H для карботіоаміду H_3L^{21} (а) та комплексів **162** (б), **163** (в), **165** (г)

відсутній внаслідок утворення калієвої солі. Крім того, в спектрі **162** сигнали протонів ароматичного кільця зміщені в слабе поле та відсутній синглет ОН групи.

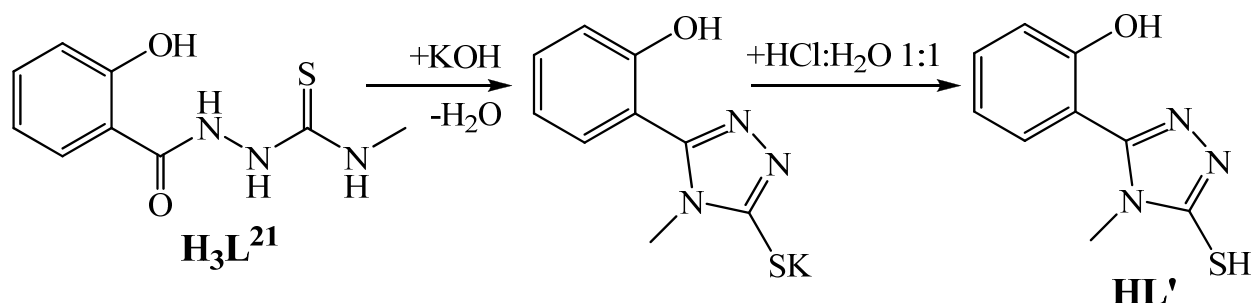


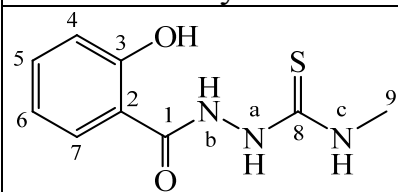
Схема 5.10 – Схема циклізації карботіоаміду H_3L^{21} 10 %-м надлишком KOH

Для підтвердження утворення триазольного ядра здійснено циклізацію карботіоаміду H_3L^{21} в умовах, аналогічних синтезу КС **162**, в результаті чого отримано 2-(5-меркапто-4-метил-4H-[1,2,4]триазол-3-іл)фенол (HL') за схемою 5.10. Спектр ЯМР ^1H триазолу HL' є аналогічним КС **162**, за винятком сигналу SH меркаптогрупи, який в спектрі комплексу

В спектрах ЯМР ^1H комплексів **163**, **164** присутні сигнали протонів двох нееквівалентних груп CH_3 із значеннями δ 2.89, 2.94 м.ч. (**163**) і 2.90; 2.95 м.ч. (**164**), а також два набори сигналів з мультиплетністю, характерною для *орто*-заміщених бензольних ядер. Сигнали протонів $\text{N}^{(c)}\text{H}$ знаходяться при δ 7.92, 8.87 м.ч. (для **163**) і 8.01, 8.80 м.ч. (для **164**). Такий подвійний набір сигналів в спектрах даних комплексів свідчить про нееквівалентність протонів та вказує на різнотипну координацію двох молекул ліганду до центрального атома металу. Спектр ЯМР ^1H КС **165** складається із сигналів протонів H_3L^{21} , за винятком двох синглетів N^bH і OH груп, та трифенілфосфіну, що входить в координаційну сферу комплексу.

В спектрах ЯМР ^{13}C КС **163**, **164** також виявлено подвійний набір сигналів нееквівалентних атомів карбону, що свідчить про різнотипну координацію двох молекул ліганду в кожному із даних комплексів (табл. 5.10, рис. 5.36). Так, для атома карбону групи $\text{C}=\text{S}$ в в кожному із спектрів цих комплексів відповідають по два сигнали при 178.2 і 168.4 м.ч. (КС **162**) та 176.8 і 167.9 м.ч. (КС **164**), в той час, як в спектрі некоординованого H_3L^{21} знайдено лише один відповідний сигнал при 182.4 м.ч.

Таблиця 5.10 – Хімічні зсуви в спектрах ЯМР ^{13}C H_2L^{21} та КС **163**, **164**

Сполука	δ , м. ч.
	31.403 C ₉ ; 115.14 C ₂ ; 117.52 C ₆ ; 119.47 C ₅ ; 129.10 C ₇ ; 134.82 C ₅ ; 159.67 C ₃ ; 169.02 C ₁ ; 182.42 C ₈ .
$[\text{Pd}(\text{HL}^{21})(\text{H}_3\text{L}^{21})]$ (163)	30.6/31.8 C(9); 115,5/118,1 с C(2); 116.0/117.6 д C(Ar); 119.5/120.4 д C(Ar); 129.42/131.2 д C(Ar); 131.3/134.8 д C(Ar); 159.2/158.1 с C(3); 167.8/162.9 с C(1); 178.2/168.4 с C(8).
$[\text{Pt}(\text{HL}^{21})(\text{H}_3\text{L}^{21})]$ (164)	30.7/31.4 м C(9); 115,0/115,8 с C(2); 117.2/119.0 д C(Ar); 117.4/120.6 д C(Ar); 129.0/131.5 д C(Ar); 130.7/134.3 д C(Ar); 159.0/155.6 с C(3); 167.6/162.5с C(1); 176.8/168.0 с C(8).

Атомам карбону ароматичної системи в сектрах ЯМР ^{13}C обох комплексів також відповідають два набори сигналів, причому один з них незначно

відрізняється від положення відповідних сигналів в спектрі H_3L^{21} , що свідчить про монодентатну координацію однієї із молекул ліганду [396]. Навпаки, сигнали ядер ^{13}C ароматичного кільця другого набору зазнають відповідного зміщення відносно H_3L^{21} , що підтверджує хелатну координацію другої молекули ліганду.

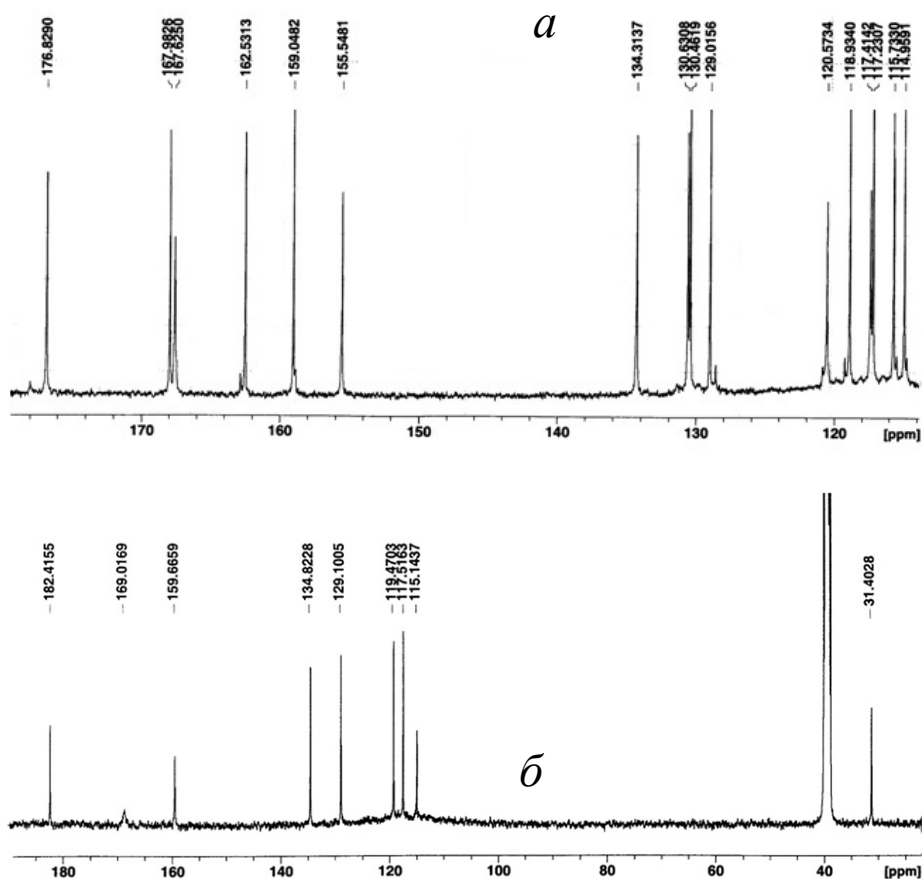


Рисунок 5.36 – Спектри ЯМР ^{13}C КС **164** (а) та карботіоаміду H_3L^{21} (б)

Подвійний набір сигналів в ЯМР $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ КС **164** також може свідчити і про наявність суміші ізомерів даного комплексу, або про дисоціацію його в розчині ДМСО. Однак, наявність одного сигналу в ЯМР ^{195}Pt КС **164** з хімічним зсувом -2900 м.ч. по відношенню до K_2PtCl_6 однозначно доводить індивідуальність комплексу та виключає наявність ізомерів. Співставлення отриманих значень хімічного зсуву ^{195}Pt в КС **164** з відомими КС платини, в яких реалізовано O,N,O,N або S,N,S,N оточення металу [541-543], свідчить на користь запропонованої будови КС **163**, **164** на схемі 5.9. Таким чином,

проведені спектроскопічні дослідження вказують на однакову будову комплексів як в розчині, так і в твердому стані.

Показано, що збільшення кількості донорних центрів в молекулі ліганду H_3L^{21} підвищує його дентатність та сприяє переходу його в іншу таутомерну форму і розширює можливості внутрішньомолекулярного перегрупування в процесі гетероциклізації, а також сприяє формуванню фізіологічно активних триазолів, які представляють інтерес як потенційні об'єкти для медико-біологічних досліджень.

5.1.6. Дослідження впливу таутомерних форм ліганду на будову координаційного вузла в комплексах Ni(II) , Pd(II) і Zn(II) з 2-(2-гідроксибензиліден)-*N*-фенілгідразінкарботіоамідом (H_2L^{22})

Для усунення можливості внутрілігандної циклізації бензоїлтіосемикарбазидного фрагмента ліганду в умовах комплексоутворення, як це відбувалось з попереднім H_3L^{21} , в молекулу наступного карботіоаміду H_2L^{22} введено бензиліденовий замісник (схема 5.11). Як і для попередніх тіосечовин, для H_2L^{22} також характерна тіон-тіольна таутомерія, що, як виявилось, впливає не тільки на основність даного ліганду, але і на силу його поля та формування відповідної геометрії координаційних вузлів в комплексах 3-*d* елементів. Відомо, що для комплексів Ni^{2+} ($3d^8$) можливе утворення як октаедричних поліедрів в парамагнітних високоспінових сполуках, так і плоскочватратних координаційних вузлів (КВ) в діамагнітних низькоспінових комплексах, що залежить від сили поля лігандів. Тому нами досліджено вплив таутомерних форм полідентатного H_2L^{22} на геометрію КВ в комплексах Ni(II) .

Як показали експериментальні дані, у водно-спиртово-ацетоновій суміші співіснують тіольна і тіонна форми ліганду, що призводить до утворення КС 166 з різнотипною координацією двох молекул карботіоаміду в тіонній і тіольній таутомерій формах одночасно (схема 5.11).

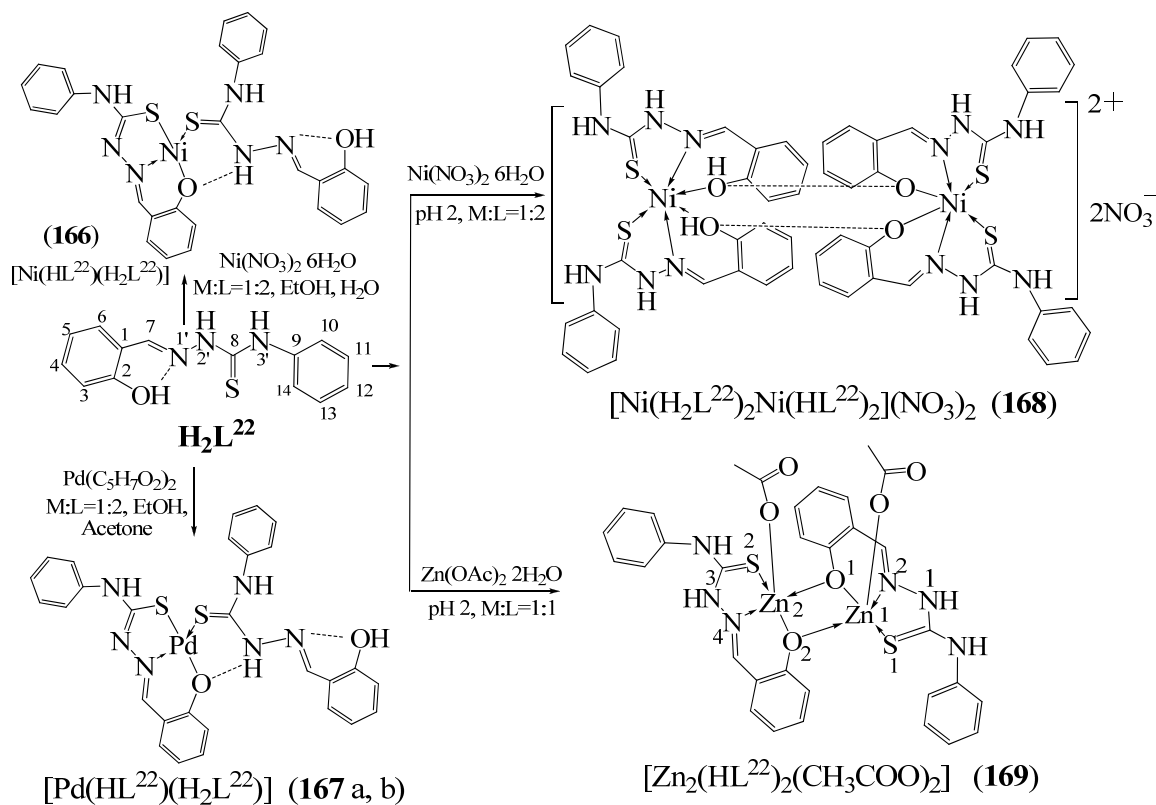


Схема 5.11 – Синтез комплексів Ni(II), Pd(II) а Zn(II) на основі H_2L^{22}

Згідно теорії кристалічного поля відомо, що чим більша сила поля лігандів, тим сильніше розщеплення термів полем лігандів, тим енергетично вигідніше утворення плоскоквадратних комплексів, що і відбувається в умовах синтезу КС **166**. Тіольна форма карботіоаміду зумовлює формування спряженої системи зв'язків ($-\text{SC}=\text{N}-\text{N}=\text{CH}-$), що підсилює поле ліганду та сприяє формуванню іонами Ni^{2+} плоскоквадратного КВ аналогічно КС **167** з відхиленням від середньоквадратичної площини $0.0153 \text{ \AA}$ та максимальним відхиленням $0.086(8) \text{ \AA}$ для N^1 . При цьому тіольна форма виступає в ролі двохосновної кислоти з O,N,S-координацією до центрального іона металу, а четверте вакантне місце в оточенні металу займає атом сульфуру монодентатно координованої тійонної форми ліганду [389].

Як показали дані РСА, асиметрична комірка містить одну молекулу комплексу та сольватовану молекулу води (рис. 5.37). Основні кристалографічні параметри уточнення наведено в Додатку В, табл. В32. Довжини зв'язків Ni^1-O^1 ($1.873(7) \text{ \AA}$), Ni^1-N^1 ($1.882(8) \text{ \AA}$), Ni^1-S^1 ($2.131(3) \text{ \AA}$) і Ni^1-S^2 ($2.228(3) \text{ \AA}$) відповідають літературним даним для сполук такого типу (Додаток В, табл. В33) [544]. Водночас з цим, довжина зв'язку Ni^1-S^2 є дещо

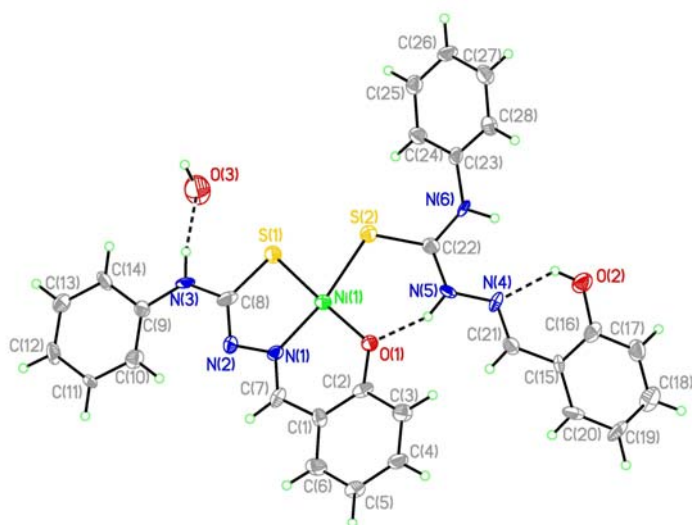


Рисунок 5.37 – Молекулярна структура
[Ni(HL²³)(H₂L²³)]·H₂O (**166**)

координована тіольна форма карботіоаміду має планарну конформацію з відхиленням площини C¹/C⁸/N¹/N²/O¹/S¹ на 0.038 Å (максимальне відхилення для S¹ складає 0.101(3) Å). Двогранний кут між наведеною площиною і C⁹-C¹⁴ бензольного кільця складає 6.9(4)°. Друга молекула містить два планарні фрагменти C¹⁵/C²¹/N⁴/O² (з незначним відхиленням від площини 0.0183 Å) та бензольне ядро з незначним відхиленням C²³-C²⁸ 0.0045 Å, яке є некопланарним та утворює двогранний кут 63.8(4)°. Торсійні кути N¹-N²-C⁸-N³ та N⁴-N⁵-C²²-N⁶ складають 179.1(9)° і -9.3(16)° відповідно та підтверджують співіснування в комплексі *E*- (для тридентатної) та *Z*- (для монодентатної) стереоізомерів координованих молекул ліганду. Молекулярна структура КС **166** додатково стабілізована сильними внутрішньомолекулярними водневими зв'язками N⁵-H⁵N...O¹, які утворюють відповідний псевдометалоцикл (O¹-Ni¹-S²-C²²-N⁵-H⁵N) (рис 5.37, Додаток В, табл. В34).

Подібно КС **166**, у спиртово-ацетоновій суміші прогнозовано отримано ізоморфний комплекс Pd(II) **167** з аналогічною координацією двох молекул карботіоаміду H₂L²² (рис. 5.38). Як і КС **166**, комплекс **167** кристалізується в аналогічній просторовій групі з подібними параметрами елементарної комірки (Додаток В, табл. В32).

збільшеною по відношенню до Ni¹-S¹ ($\Delta d = 0.097$ Å), що пов'язано з хелатним ефектом та координацією різних таутомерних форм ліганду. На різнотипну координацію двох молекул ліганду вказує порівняння довжин зв'язків C⁸-S¹ з C²²-S² та N²-C⁸ з N⁵-C²² (Додаток В, табл. В33). При цьому тридентатно

На відміну від іонів Ni^{2+} , для іонів Pd^{2+} ($4d^8$) характерне високе значення енергії розщеплення кристалічним полем, що забезпечує формування плоскоквадратної геометрії координаційного поліедру

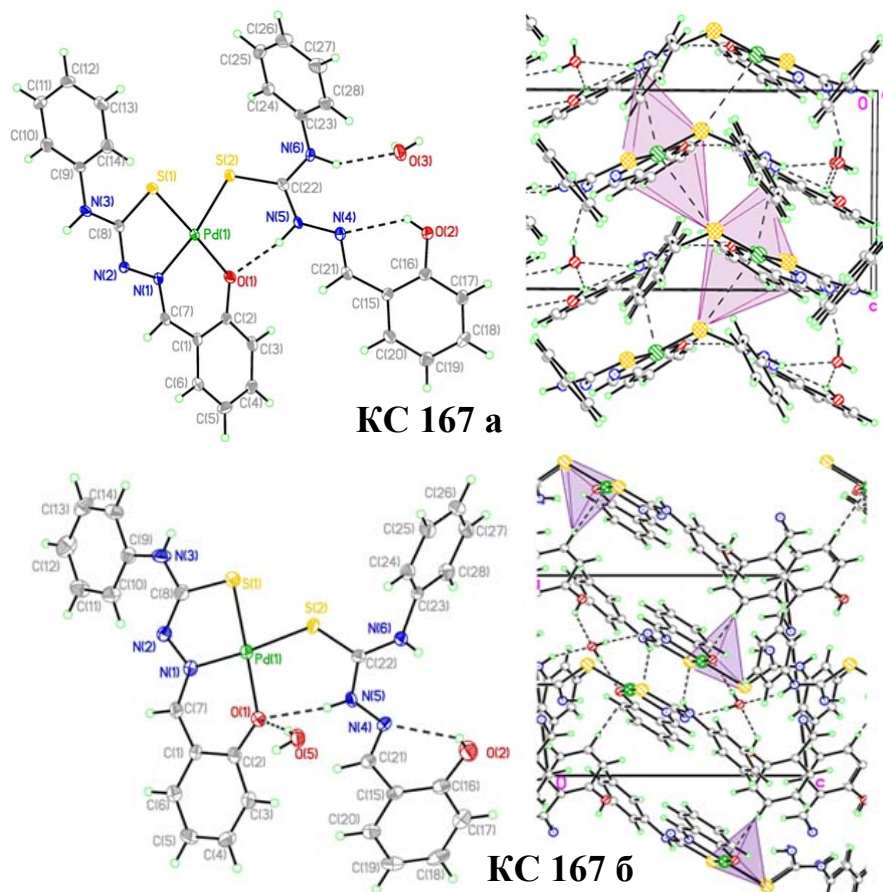


Рисунок 5.38 – Молекулярна структура КС **167a**, **167б** та їх молекулярна упаковка.

незалежно від сили поля ліганду. Кристали даного комплексу виділено в двох поліморфних модифікаціях (моноклінної та триклінної сингонії), які відрізняються виключно характером міжмолекулярних взаємодій (рис. 5.38). У моноклінній структурі **167a** спостерігаються слабкі міжмолекулярні взаємодії $\text{Pd}^1 \dots \text{S}^2\#1$ ($3.625(1) \text{ \AA}$), $\text{Pd}^1 \dots \text{N}^4\#2$ ($3.459(3) \text{ \AA}$) ($\#1 = x, 0.5-y, 0.5+z$; $\#2 = x, 0.5-y, -0.5+z$) вздовж осі 001, які добудовують координаційний поліедр паладію до утворення сильно витягнутого спотвореного октаедра (рис. 5.38). Тобто відбувається утворення так званої «4+2» координації. Середньоквадратичне відхилення для площини $\text{Pd}^1\text{O}^1\text{N}^1\text{S}^1\text{S}^2$ складає $0.0323 \text{ \AA}$ (з максимальним відхиленням для S^1 $0.0412(11) \text{ \AA}$). Відмінність довжин зв'язків N^2-C^8 та C^8-S^1 в порівнянні з N^5-C^{22} та $\text{C}^{22}-\text{S}^2$ (Додаток В, табл. В33) вказує на різні таутомерні форми координованого ліганду аналогічно КС **166**. Двогранний кут між бензольними кільцями становить $82.2(2)^\circ$ для тридентатно координованого карботіоаміду та $33.8(2)^\circ$ для монодентатного,

що є відмінним від КС **166**. Торсіонні кути $N^1-N^2-C^8-N^3$ та $N^4-N^5-C^{22}-N^6$ становлять $178.3(4)^\circ$ і $5.9(6)^\circ$ відповідно, що характеризує *E*- та *Z*-конформацію молекул ліганду. Як і в КС нікелю(II) структура стабілізована сильним внутрішньолігандним водневим зв'язком $N^5-H^5N...O^1$, в результаті чого формується псевдогетероцикл $Pd^1-S^2-C^{22}-N^5-H^5N-O^1$.

На відміну від КС **167a**, у структурі **167b** триклінної сингонії спостерігається слабка взаємодія центрального іона металу з ароматичним протоном сусідньої молекули $Pd^1...H^{18\#1}$ $2.930(4)$ Å (#1 -x, 1-y, -z) (рис. 5.38, Додаток В, табл. В34). Тобто відбувається утворення так званої «4+1» координації з формуванням викривленої квадратної піраміди. При цьому геометричні параметри поліморфних КС **167a**, **167b** є схожими (Додаток В, табл. В33). Тридентатно координована молекула H_2L^{22} має планарну геометрію з двограним кутом між фенольними ядрами $11.74(17)^\circ$, в той час як монодентатно координована – є непланарною з двограним кутом $36.71(16)^\circ$. Як і в КС **166**, **167a**, торсіонні кути $N^1-N^2-C^8-N^3$ і $N^4-N^5-C^{22}-N^6$ становлять $177.9(3)^\circ$, $-8.3(5)^\circ$, що вказує на *E*- і *Z*-ізомерію координованих лігандів. Крім того, КС **167b** містить розгалужену систему водневих зв'язків, які додатково стабілізують молекулу комплексу (Додаток В, табл. В34).

Слід відмітити, що різні поліморфні стани КС **167a**, **167b** впливають на їх розчинність. Комплекси триклінної поліморфної модифікації розчинні у воді, в той час як моноклінної – розчиняється в спирті тільки при нагріванні.

В кислому середовищі, в якому домінує тійна форма H_2L^{22} , прогнозовано утворюється КС нікелю **168** з октаедричною формою поліедру та хелатною координацією двох молекул ліганду (схема 5.11). Комплекс представляє собою димер, кристалографічна комірка якого містить дві молекули КС, зв'язані водневими зв'язками $O^2-H^2O...O^3$ та $O^4-H^4O...O^1$ (рис. 5.39), які формують 8-членний макроцикл $Ni^1-O^2-H^2O-O^3-Ni^2-O^4-H^4O-O^1$. Атоми нікелю знаходяться в октаедричному оточенні гетероатомів $O_2N_2S_2$. Дві молекули карботіоаміду координовані до центрального іона металу тридентатно-хелатним способом з формуванням п'яти- та 6-членних

металоциклів. При цьому, молекули ліганду знаходяться в тій самій таутомерній формі, дві з яких – монодепротоновані по гідроксильному атому

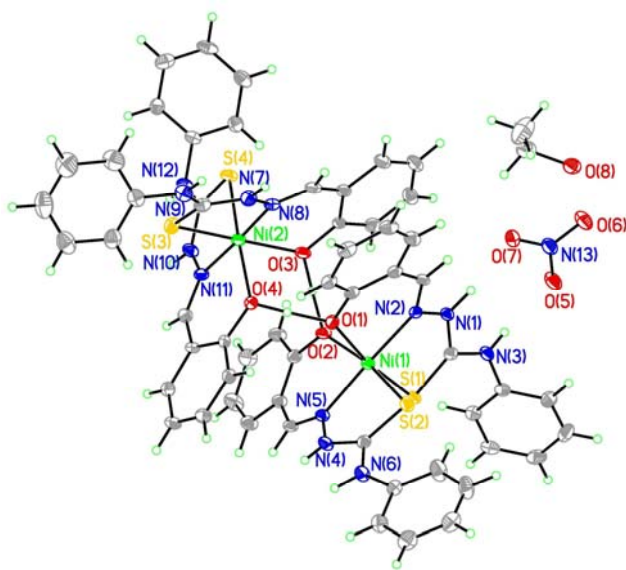


Рисунок 5.39 – Молекулярна структура $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^{22})_2\text{Ni}(\text{HL}^{22})_2](\text{NO}_3)_2$ (**168**)

O^1 , $\text{Ni}^1\text{-O}^2$, $\text{Ni}^1\text{-S}^1$, $\text{Ni}^1\text{-S}^2$ та $\text{Ni}^1\text{-N}^2$, $\text{Ni}^1\text{-N}^5$ становлять 2.060(4), 2.072(4), 2.392(2), 2.014(5) та 2.004(5), 2.004(5) Å відповідно (Додаток В, табл. В35) та порівняно з КС **166** є видовженими на 0.187/0.199, 0.262/0.214, 0.122 Å, що пов'язано з різною формою поліедрів та різною таутомерною формою ліганду.

З іонами цинку при співвідношенні компонентів $\text{M:L}=1:1$ прогнозовано утворюється біядерний комплекс **169** з квадратно-пірамідальним оточенням двох молекул ліганду (схема 5.11). Остов піраміди сформовано атомами O,N,S карботіоаміду, а вершину займає атом оксигену монодентатно координованого ацетат-аніону. При цьому молекули H_2L^{22} координовані тридентатно в тій самій таутомерній формі з замиканням одночасно п'яти- і шестичленних хелатних металоциклів. Утворення такого роду комплексів є характерним для лігандів, які містять «жорсткий» донорний центр. В даному випадку – це оксигени фенокиської групи тіосемикарбазону та гідроксилу оцтової кислоти вихідної солі металу і середовища синтезу. З літературних джерел відомо, що поява в координаційній сфері іона цинку «жорстких» донорних атомів сприяє його «координаційній ненасиченості», що може

оксигену, а інші дві – координовані без депротонування фенокиської групи. Заряд комплексу компенсований двома нітрат-аніонами. Нікель формує викривлений октаедр, в основі якого розміщені 2 атоми оксигену фенокиського ядра та 2 атоми сульфуру карботіоамідної групи, а у вершинах розташовані атоми нітрогену гідразогрупи (рис. 5.39).

При цьому довжини зв'язків $\text{Ni}^1\text{-O}^1$, $\text{Ni}^1\text{-O}^2$, $\text{Ni}^1\text{-S}^1$, $\text{Ni}^1\text{-S}^2$ та $\text{Ni}^1\text{-N}^2$, $\text{Ni}^1\text{-N}^5$ становлять 2.060(4), 2.072(4), 2.392(2), 2.014(5) та 2.004(5), 2.004(5) Å відповідно (Додаток В, табл. В35) та порівняно з КС **166** є видовженими на 0.187/0.199, 0.262/0.214, 0.122 Å, що пов'язано з різною формою поліедрів та різною таутомерною формою ліганду.

призводити до утворення гетеролігандних та поліядерних комплексів з координаційним числом центрального іона 5 або 6, що і реалізовано КС **169**.

За даними РСА, комплекс **169** кристалізується в моноклінній сингонії (Додаток В, табл. В36). Відстань між іонами Zn^1 і Zn^2 становить 3.174(2) Å, а відстань іонів Zn^1 і Zn^2 до площини остова координаційних поліедрів $\text{S}^2/\text{N}^4/\text{O}^2/\text{O}^1$ та $\text{S}^1/\text{N}^2/\text{O}^2/\text{O}^1$ – 0.5288(6) і 0.5668(6) Å відповідно (рис. 5.40 а).

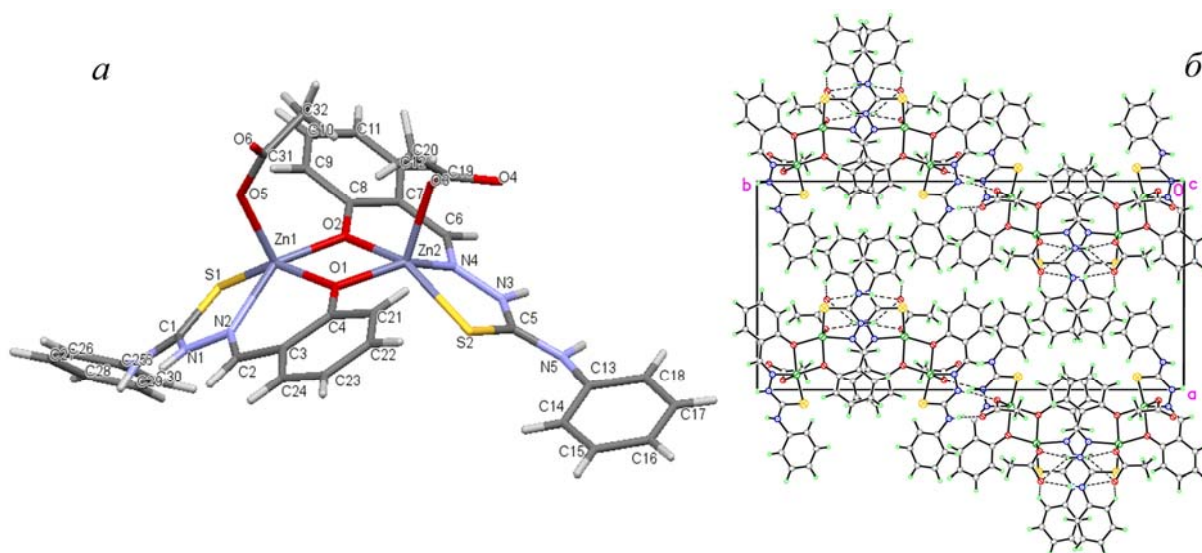


Рисунок 5.40– Загальний вигляд молекули КС **169** (а) та упаковка комплексу (б, проекція вздовж осі z). Термальні еліпсоїди наведено з 30% вірогідністю.

Двогранний кут між вказаними площинами становить 43.28(14)°. Делокалізація електронної густини між C-N і C-S зв'язками карботіоамідного фрагменту позначається на довжинах зв'язків $\text{C}^1\text{-S}^1$ (1.716(5) Å) і $\text{C}^5\text{-S}^2$ (1.735(6) Å), які є дещо подовженими (Додаток В, табл. В37). При цьому, відхилення від середньоквадратичної площини плоских п'ятичленних металоциклів становить 0.0654 Å для $\text{S}^1/\text{C}^1/\text{N}^1/\text{N}^2/\text{Zn}^1$ і 0.0494 Å для $\text{S}^2/\text{C}^5/\text{N}^3/\text{N}^4/\text{Zn}^2$, а шестичленні металоцикли $\text{N}^2/\text{C}^2/\text{C}^3/\text{C}^4/\text{O}^1/\text{Zn}^1$ і $\text{N}^4/\text{C}^6/\text{C}^7/\text{C}^8/\text{O}^2/\text{Zn}^2$ мають конформацію «конверта» з двогранними кутами 17.9(2)° і 26.8(2)°. В упаковці молекули комплексу об'єднані між собою розгалуженою системою водневих зв'язків N–H...O (рис. 5.40 б, Додаток В, табл. В38).

5.1.6.1 Спектральні (ІЧ, ЕСП, ЯМР ^1H , ^{13}C) характеристики комплексів Ni(II), Pd(II) і Zn(II) з карботіоамідом H_2L^{22}

Електронна спектроскопія. ЕСП карботіоаміду H_2L^{22} містить СП при 43300, 33450, 32470 та 29360 cm^{-1} , що відповідають внутрішньолігандним

$\pi \rightarrow \pi^*$ переходам в ароматичному кільці та $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ переходам ($C=N$) азометинового фрагменту і ($C=S$) карботіоамідної групи (рис. 5.41 а, б). При утворенні комплексів відбувається їх зміщення в довгохвильову область що свідчить про участь $C=N$ та $C=S$ в координації до центрального іона металу. При цьому, спектри комплексів **166**, **167** та **169** мають свою особливість.

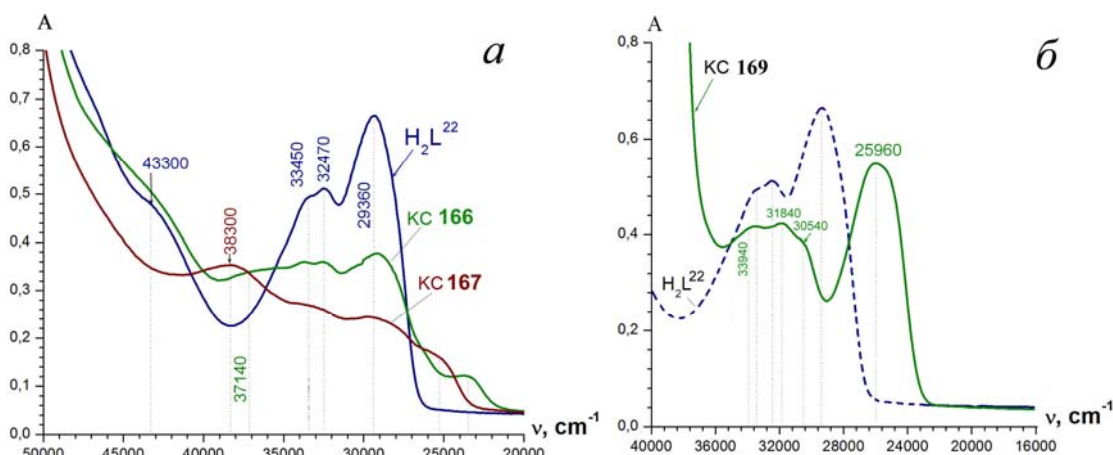


Рисунок 5.41 – ЕСП карботіоаміду H_2L^{22} та комплексів **166-169**

В ізоморфних КС Ni(II) і Pd(II) **166**, **167** СП $\pi \rightarrow \pi^*_{\text{PhOH}}$ переходів зміщуються в низькочастотну область на $\Delta\nu = 1770/1530 \text{ cm}^{-1}$ (до $41530/41770 \text{ cm}^{-1}$), що пов'язано з участю фенокиської групи в комплексоутворенні. Крім того, в спектрах даних КС появляються нові СП при $38300, 37140 \text{ cm}^{-1}$, що відповідають $\pi \rightarrow \pi^*_{(C=N)}$ переходам та характеризують утворення спряженої системи зв'язків $\text{Ph-CH=N-N}=(\text{CS}^-)\text{NH-Ar}$ тіольної форми координованого ліганду. Видима область спектру цих сполук містить слабо інтенсивні СП при 23505 cm^{-1} (для КС **166**) та 25315 cm^{-1} (для КС **167**), що відповідають $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(\text{P})$ переходам в іоні Ni^{2+} та $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1g}$ переходам в іоні Pd^{2+} [389].

В ЕСП комплексу Zn(II) також відбувається низькочастотне зміщення основних СП. Однак, на відміну від попередніх сполук, спектр КС **169** містить СП при 30540 cm^{-1} , що відповідає $n \rightarrow \pi^*$ переходам ($C=O$) координованих ацетат-аніонів. Крім того, СП при 25960 cm^{-1} відповідає ППЗЛМ $[\text{S} \rightarrow \text{Zn}]$, що пов'язано з участю $C=S$ в координації до іона металу з утворенням хелатного металоциклу [394].

Інфрачервона спектроскопія. Як і в спектрі попереднього ліганду, у високочастотній області ІЧ-спектру тіосемикарбазону H_2L^{22} присутні СП

$\nu(\text{OH})$, $\nu(\text{N-H})$, $\nu(=\text{CH})_{\text{HC=N}}$, $\nu(\text{CH})_{\text{Ar}}$, при 3395/3345, 3160, 3070, 3000 cm^{-1} . В діапазоні частот 1700-800 cm^{-1} проявляються коливання зв'язків $\delta_{\text{as}}(\text{NH})$, $\nu_{\text{s}}(\text{NCS})$, $\delta(\text{N-C-N})$ і $\nu(\text{C=S})$ (рис. 5.42). В спектрах комплексів **166**, **167** з різнотипною координацією двох молекул ліганду СП $\nu(\text{OH})$ зазнає розширення та проявляється при 3385-3390 cm^{-1} . При цьому СП $\nu(\text{NH})$ зсуваються у високочастотну область на 33-100 cm^{-1} та проявляються в діапазоні 3190-3260 cm^{-1} . На відміну від них, в спектрі біядерної КС **169** СП $\nu(\text{OH})$ є відсутньою, що пов'язано з депротонуванням фенокиської групи. Крім того, спектр містить додаткові СП $\nu_{\text{s}}(\text{CH})_{\text{CH}_3}$ координованих ацетат-аніонів при 2815 cm^{-1} (рис. 5.42) [389, 394].

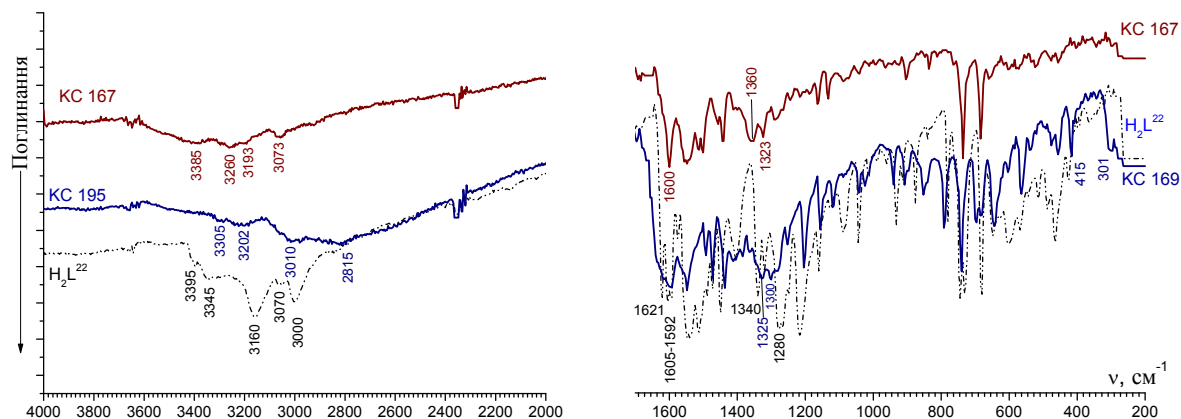


Рисунок 5.42 – ІЧ-спектри карботіоаміду H_2L^{22} та комплексів **167**, **169**

Діапазон частот 1700-1200 cm^{-1} містить ряд СП, зумовлених коливаннями зв'язків $\nu(\text{C=N})$, $\delta_{\text{as}}(\text{NH})$, $\nu(\text{C-C})_{\text{Ar}}$, $\nu(\text{N-CS-N})$. В спектрах комплексів **166**, **167** СП $\nu(\text{C=N})$ зазнає низькочастотного зміщення на 20 cm^{-1} та проявляється у формі одної чітко вираженої СП при 1600 cm^{-1} , що пов'язано з утворенням спряженої системи зв'язків $-\text{C=N-N=C}-$. Крім того, коливання зв'язку $-\text{N-CS-N}-$ проявляється у формі двох СП при 1360 та 1323 cm^{-1} , які відносно ліганду зазнають зміщення як у високо- (на 20 cm^{-1}), так і низькочастотну (на 17 cm^{-1}) область, що пов'язано з різнотипною координацією лігандів. На відміну від них, в спектрі КС **169** СП $\nu(\text{N-CS-N})$ зазнає тільки низькочастотного зміщення на 15 cm^{-1} (рис. 5.42).

Спектроскопія ЯМР ^1H , ^{13}C . Спектр ЯМР ^1H карботіоаміду H_2L^{22} містить ряд синглетів з хімічними зсувами 11.777, 10.058, 9.986, 8.512 м.ч., що відповідають сигналам протонів $\text{N}^{2'}\text{H}$, $\text{N}^{3'}\text{H}$, OH та $=\text{C}^7\text{H}$ груп. При цьому,

сигнал з хімічним зсувом 9.986 м.ч. обумовлений, вірогідно, утворенням водневого зв'язку (ОН...N^{1'}) (табл. 5.11). Протони ароматичних ядер розміщені в діапазоні хімічних зсувів 8.110-6.828 м.ч.

Спектр ЯМР ¹H КС **166** містить сигнали протонів ароматичних ядер з інтегральною інтенсивністю, що відповідає двом координованим молекулам ліганду, в той час як інтегральна інтенсивність сигналів в спектрі КС **167** відповідає лише одній координованій молекулі ліганду (табл. 5.11, рис. 5.43).

Таблиця 5.11 – Хімічні зсуви в спектрах ЯМР ¹H Н₂L²³ та КС **166**, **167**, **169**

Сполука	δ, м. ч.
Н₂L²³	6.828-6.917 (м, 2H, H ^{5,3}), 7.180-7.275 (м, 2H, H ^{12,4}), 7.376 (т, J=7.2 Hz, 2H, H ^{11,13}), 7.606 (д, J=7.8Hz, 2H, H ^{10,14}), 8.110 (д, J=7.8Hz, 1H, H ⁶), 8.512 (с, 1H, C ⁷ H), 9.986 (с, 1H, OH), 10.058 (с, 1H, N ^{3'} H), 11.777 (с, 1H, N ^{2'} H).
166	6.627 (д, J=7.8Hz, 1H, H ³), 6.814-6.898 (м, 4H, H ^{5,12,19,26}), 7.173-7.264 (м, 5H, H ^{17,13,20,25,27}), 7.366 (т, J=7.8 Hz, 3H, H ^{4,11,18}), 7.581(д, J=7.8Hz, 4H, H ^{10,14,24,28}), 8.068 (д, J=7.8Hz, 1H, H ⁶), 8.402 (с, 1H, C ⁷ H), 9.986 (с, 1H, OH), 10.062 (с, 1H, N ^{3'} H), 11.795 (с, 1H, N ^{2'} H).
167	6.767 (т, J=7.8Hz, 1H, H ⁵), 6.917-7.031 (м, 2H, H ^{3,4}), 7.224-7.343 (м, 3H, H ^{11,12,13}), 7.537 (д, J=7.8Hz, 2H, H ^{10,14}), 8.061 (с, 1H, =C ⁷ H), 8.448 (д, J=7.8Hz, 1H, H ⁶), 9.706 (с, 1H, OH _{N5}), 10.439 (с, 1H, N ^{3'} H).
169	1.92 (с, 3H, CH ₃ CO); 6.70 (м, 1H, C ⁵ H _{Ar}); 6.88 (т, 1H, J=7.0 Hz, C ⁴ H _{Ar}); 6.97 (м, 1H, C ³ H _{Ar}); 7.22 (м, 3H, C ^{11,12,13} H _{Ar}); 7.36 (м, 1H, C ⁶ H _{Ar}); 7.82 (д, 2H, J=8.0 Hz, C ^{10,14} H _{Ar}); 8.61(с, 1H, =C ⁷ H); 8.92(с, 1H, N ^{3'} H); 11.97 (с, 1H, N ^{2'} H).

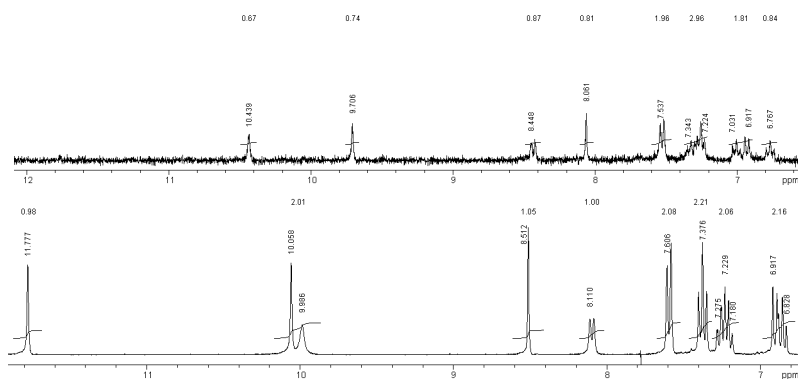


Рисунок 5.43 – Спектри ЯМР ¹H карботіоаміду Н₂L²³ та КС **167**

Це може вказувати на те, що при розчиненні в ДМСО монодентатно координована молекула ліганду витісняється з координаційного оточення металу молекулою розчинника, або

відбувається перетворення комплексу (наприклад, як показано на схемі 5.12) [389]. Найбільшого хімічного зсуву зазнають резонуючі в магнітному полі сигнали протонів C^7H , C^3H і C^6H на $\Delta\delta = -0.451$, 0.345 і 0.113 м.ч., що викликано формуванням хелатного металоциклу з участю фенокиської та азометинової груп. В спектрі КС **169** суттєвого зсуву зазнають сигнали

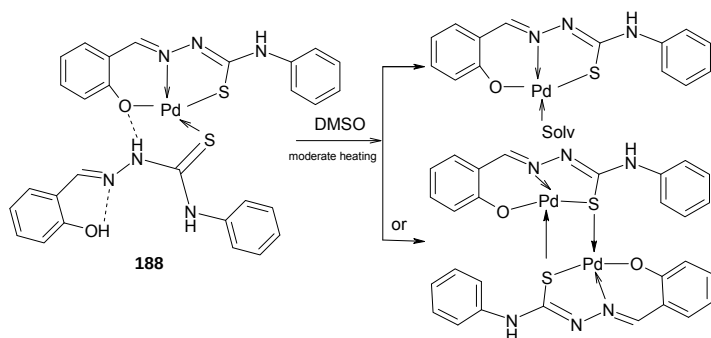


Схема 5.12 – Можливі перетворення КС **167**

протонів 4–6, ($\Delta\delta = -0.32/-0.16/-0.75$ м.ч) та NH карботіоамідної групи (N^2H $\Delta\delta = +0.19$ м.ч., N^3H $\Delta\delta = -1.14$). На присутність молекул оцтової кислоти в координаційному оточенні

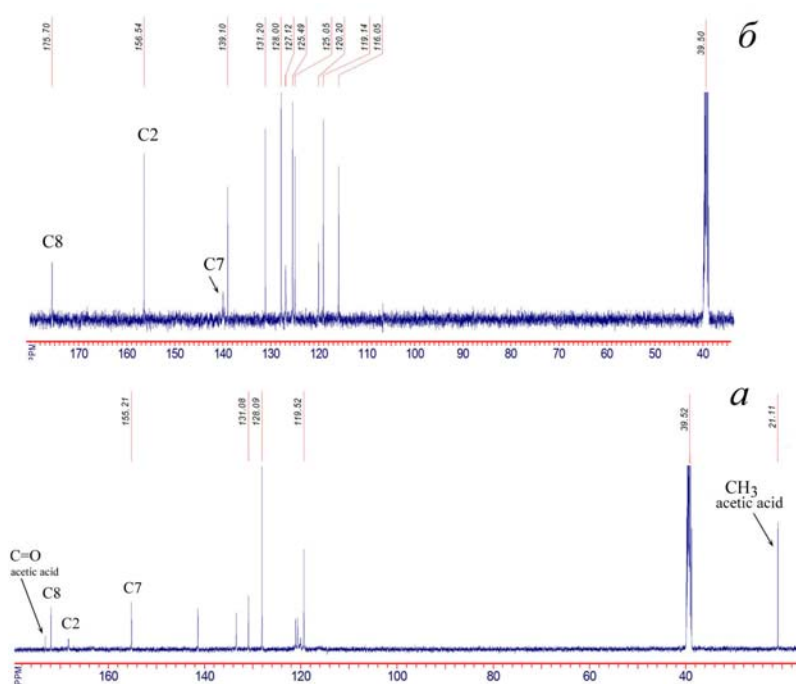


Рисунок 5.44 – Спектри ЯМР ^{13}C карботіоаміду H_2L^{22} (a) та КС **169** (б)

іона $Zn(II)$ вказує наявність інтенсивного синглету в сильному полі спектру ЯМР ^1H при 1.92 м.ч., а також сигналів атомів карбону в спектрі ЯМР ^{13}C при 173.31 ($C=O$) і 21.11 (CH_3) м.ч. (рис. 5.44). Більшість сигналів атомів карбону в спектрі ЯМР ^{13}C КС **169** зсуваються в слабе поле (за винятком C^8 , C^{10} і C^{14} , які зсуваються в слабе

полк на $\Delta\delta = -3.71/5.97$ м.ч.). Разом з цим, значного слабопольного зсуву зазнають сигнали C^2 ($\Delta\delta = +11.86$ м.ч.) і C^7 ($\Delta\delta = +15.06$ м.ч.), що характерно при формуванні гетероциклу з утворенням зв'язків $Zn-O$ та $Zn \leftarrow N$.

Таким чином, в даному підрозділі показано вплив таутомерних форм ліганду на формування відповідного координаційного поліедру в комплексах $Ni(II)$: встановлено, що тіольна таутомерна форма ліганду сприяє утворенню

плоскоквадратного координаційного поліедру. Крім того, показано вплив «жорстких» донорних центрів в молекулах лігандів на формування біядерних гетеролігандних комплексів Zn(II) з координаційним числом 5.

5.2. Особливості координації та внутрішньолігандне перегрупування *N*-аліл-2-(2-гідроксибензиліден)гідразінкарботіоаміду (H_2L^{23}) в умовах синтезу різнотипних комплексів 3d, 4d-металів

На прикладі взаємодії 2-(2-гідроксибензоїл)-*N*-метилгідразінкарботіоаміду (H_3L^{21}) з іонами платинових металів в розділі 5.1.5 показано здатність похідних тіосечовини у відповідних умовах комплексоутворення до внутрішньомолекулярного перегрупування в триазоли. Оскільки, циклізація заміщених тіосечовин займає важливе місце в органічній хімії, з метою вивчення умов, що призводять до циклізації органічних сполук під впливом металів чи умов синтезу координаційних сполук, а також з метою пошуку умов, що сприяють утворенню комплексів 3d, 4d-елементів без циклізації вихідних реагентів, в роботі досліджено взаємодію *N*-аліл-2-(2-гідроксибензиліден)гідразінкарботіоаміду (H_2L^{23}) з іонами Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ru^{3+} , Rh^{3+} , Pd^{2+} .

Особливістю даного реагенту є наявність алільного фрагменту, який, в залежності від умов синтезу, може підлягати різного роду хімічним перетворенням [515].

5.2.1. Дослідження впливу таутомерних форм карботіоаміду (H_2L^{23}) та природи металу на геометрію координаційного поліедру в комплексах Fe(III), Co(III), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Ru(III), Rh(III), Pd(II)

Реакції проводили згідно схем 5.13–5.15. Здатність карботіоаміду H_2L^{23} до тіон-тіольної таутомерії обумовлює його координацію як в молекулярній, так і у формі одно- або двозарядного аніону, що залежить від умов синтезу та природи металу. Розташування різних (згідно теорії ЖМКО) донорних гетероатомів O,N,S в стерично вигідному для хелатоутворення положенні та наявність подвійного зв'язку алільного фрагменту робить його універсальним для вивчення конкурентної координації до іонів 3d, 4d-

металів. В ізоструктурних комплексах **170**, **171** катіонного типу з тридентатною O,N,S-координацією молекул карботіоаміду в монодепротонованій тійній таутомерній формі, отриманих при взаємодії $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ та $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ з H_2L^{23} , очікувано іони металу формують координаційні поліедри октаедричної будови (схема 5.13). Зовнішньосферні аніони NO_3^- та Cl^- характеризують трьохвалентний стан центрального іона металу в обох КС. При цьому, на відміну від КС **170**, центральний іон в КС **171** зазнав окиснення до Co^{3+} киснем повітря, що обумовлено аеробними умовами синтезу та сильними σ -донорними властивостям ліганду H_2L^{23} , завдяки яким стабілізуються високі ступені окиснення металів. Встановлено, що в нейтральному середовищі реакції комплексоутворення супроводжуються швидким виділенням дрібнодисперсного осаду, який, скоріш за все, є сумішшю КС Co^{2+} та Co^{3+} , яка не підлягає розділенню та якісному дослідженню. Тому для пониження рН та сповільнення реакції, до реакційної суміші додавали HCl . Як наслідок, отримано КС **171** з зовнішньосферним розміщенням аніона хлору.

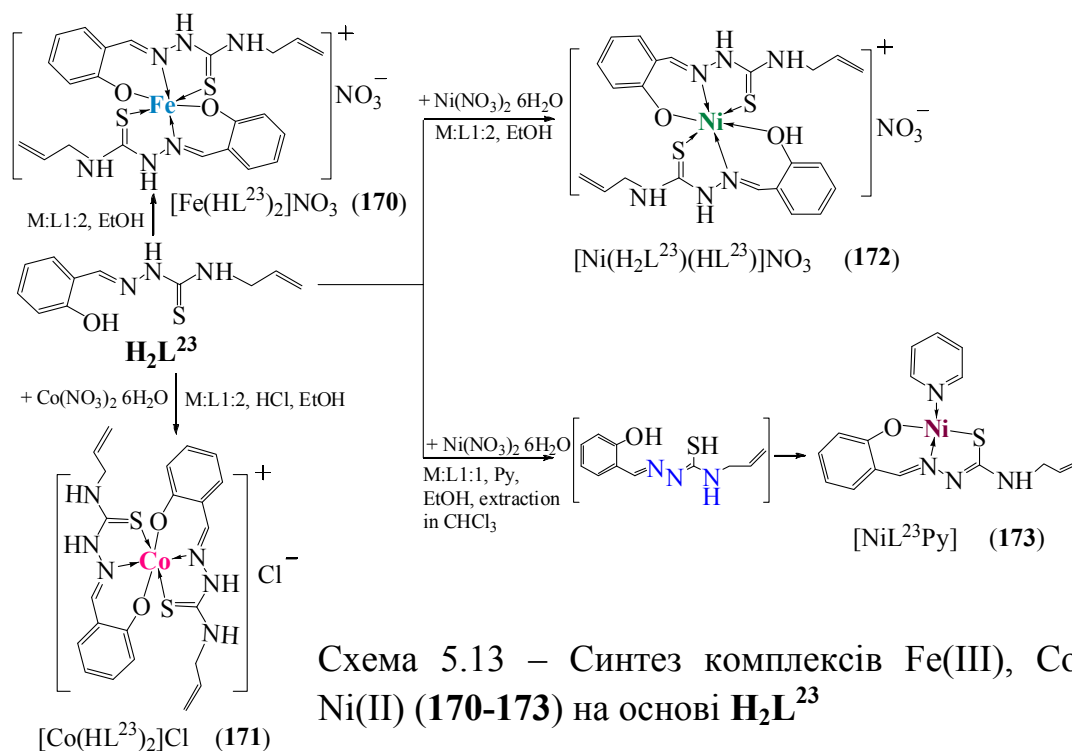


Схема 5.13 – Синтез комплексів Fe(III), Co(III), Ni(II) (**170-173**) на основі H_2L^{23}

Взаємодія $\text{Ni}(\text{NO}_3)_3$ з H_2L^{23} в спиртовому розчині призводить до утворення КС **172** зеленого кольору з октаедричною геометрією координаційного поліедру та тридентатною O,N,S-координацією двох

молекул ліганду в тій самій таутомерній формі (схема 5.13). При цьому, одна молекула координована як моноаніон, а друга – в молекулярній формі, що пояснює наявність нітрат-іону в зовнішній сфері комплексу, хоча локалізувати положення протонів на оксигенах феноксихильних груп методом РСА не вдалося через низьку якість параметрів кристалу. Аналіз кристалічної упаковки комплексу показав наявність коротких контактів між координованими атомами оксигену феноксихильних ядер O(1A)...O(1B) 2.423 Å, O(2A)...O(2B) 2.43 Å (сума Ван-дер-Ваальсових радіусів O-O становить 3.04 Å) (рис. В4, додаток В, табл. В43), що вказує на наявність сильних водневих зв'язків між даними атомами і дає можливість припустити таку різнотипну координацію двох молекул карботіоаміду. На прикладі отримання даної КС ми стикнулися з проблемою визначення як якісного складу комплексу, так і ступеня окиснення центрального іона металу, що призвело до необхідності застосування додаткових методів дослідження – РФС та MALDI мас-спектроскопії (що описано нижче). Слід відмітити, що в деяких випадках, навіть при достовірному встановленні структури комплексів, може бути неправильно визначений ступінь окиснення центрального атома. Іноді дуже важко, або взагалі неможливо виявити з даних РСА місце локалізації протону в молекулі ліганду, особливо, якщо параметри кристалу були не достатньо якісними [545]. Щоб запобігти цьому, слід завжди звертати увагу на відстані між атомами. Навіть якщо група ОН залишається протонованою, то вона має бути задіяна в утворенні водневого зв'язку з будь-яким атомом акцептору, що призводить до формування короткого контакту між ОН та акцептором з відстанню, значно меншою за суму Ван-дер-Ваальсових радіусів. Тому у випадку утворення КС **172** проаналізовано відстані між координованими атомами оксигену феноксихильних груп (Додаток В, табл. В44).

Було здійснено спробу отримати комплекс Ni(II), ізоструктурний до КС **166**, з плоскочватратною будовою координаційного вузла та різнотипним способом координації H_2L^{23} . Однак, виділити дану КС в кристалічному стані не вдалося, хоча утворення червоно-коричневого розчину при розчиненні КС **172** в ДМСО вказує на зміну будови координаційного поліедру з

октаедричної в плоскоквадратну (схема 5.16, розділ 5.2.2.2). Однак, сигнали протонів не зазнають суттєвого зсуву в спектрі ^1H ЯМР даного розчину порівняно з карботіоамідом H_2L^{23} , що виключає можливість хелатної координації ліганду після розчинення КС **172** в ДМСО.

Взаємодія H_2L^{23} з $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ в етанольно-піридиновому розчині (pH 8–9) супроводжується переходом карботіоаміду в тіольну таутомерну форму з подальшою його тридентатною O,N,S-координацією і утворенням змішанолігандної КС **173** з плоскоквадратною геометрією координаційного поліедру. При цьому молекула піридину доповнює четверту позицію в координаційній сфері іона $\text{Ni}(\text{II})$. Розчинність даного комплексу в хлороформі дозволила застосувати для його синтезу екстракційний метод.

При стехіометричному співвідношенні $\text{M:L} = 1:1$ в кислому середовищі прогнозовано отримано КС **174** з O,N,S- координацією тіонної таутомерної форми H_2L^{23} та формуванням п'яти- і шестичленних хелатних металоциклів (схема 5.14). Вакантне четверте координаційне місце в оточенні атома купруму займає аніон хлору вихідної солі металу.

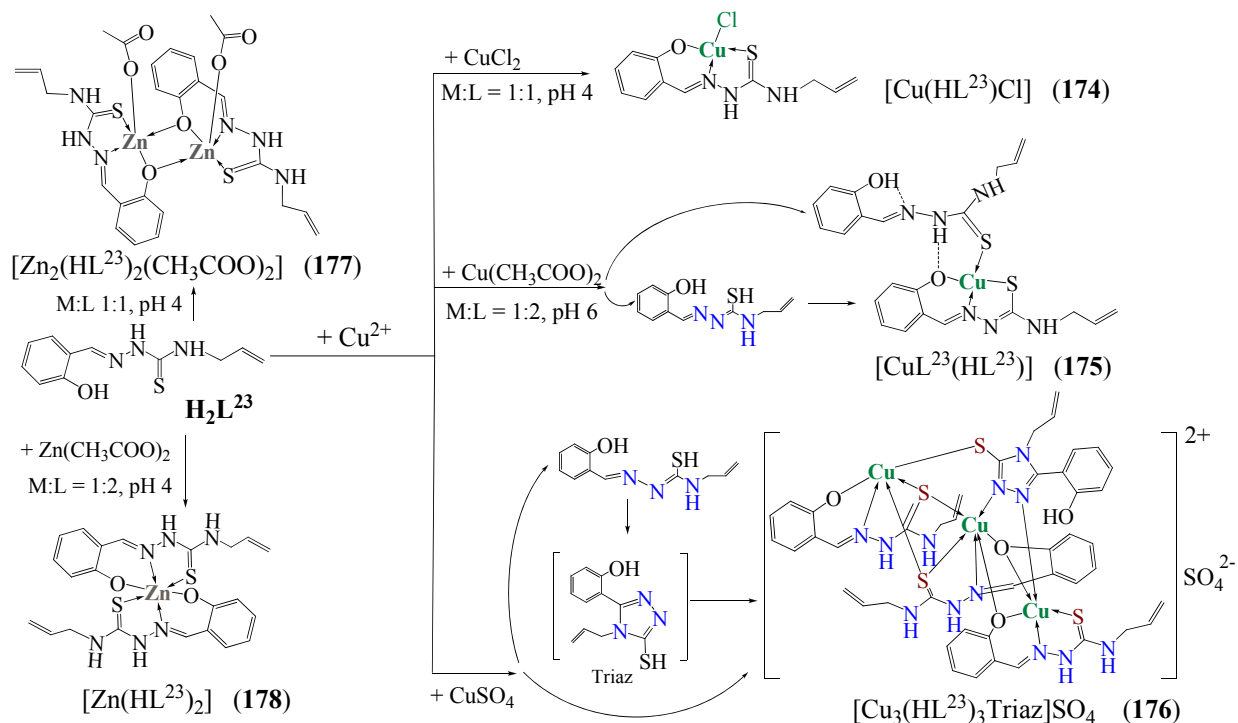


Схема 5.14 – Синтез комплексів $\text{Cu}(\text{II})$ і $\text{Zn}(\text{II})$ (**174-178**) на основі карботіоаміду H_2L^{23}

Згідно теорії кристалічного поля, для іонів $\text{Cu}(\text{II})$ в комплексах можливе утворення координаційного вузла у формі витягнутого октаедру, квадратної

піраміди, тригональної біпіраміди або плоского квадрату, що залежить від сили поля лігандів. Чим більша сила поля лігандів, тим сильніше розщеплення термів полем лігандів, тим енергетично вигідніше утворення плоскоквадратних комплексів що і відбувається при синтезі КС **175** (схема 5.14). Перехід карботіоаміду в тіольну таутомерну форму супроводжується формуванням спряженої системи зв'язків $-\text{CH}=\text{N}-\text{N}=\text{C}(\text{SH})-$, що підвищує силу поля ліганду, сприяючи формуванню плоскоквадратної геометрії координаційного вузла [207-209]. Як наслідок, аналогічно КС Ni(II) **166**, двократний надлишок реагенту призводить до утворення КС **175** з координацією тіольної та тіонної форм тіосемикарбазону одночасно, хелатним та монодентатним способом.

При нагріванні в нейтральному середовищі реакція комплексоутворення даного карботіоаміду з іонами купруму супроводжується циклізацією ліганду до меркаптотриазолу. В результаті утворюється змішанолігандний трьохядерний комплекс **176** кластерного типу, в якому три молекули H_2L^{23} координовані до трьох іонів металу тридентатноциклічно із взаємним розташуванням по типу «голова до хвоста». А продукт циклізації 2-(4-аліл-5-меркапто-4*H*-1,2,4-триазол-3-іл)-фенол (Triaz) координований до трьох іонів купруму N,S-атомами депротонованої меркаптогрупи та триазольного ядра. Крім того, іони металу в комплексі зв'язані між собою $\mu_2\text{-S}$ карботіоамідного фрагменту та $\mu_2\text{-O}$ феноксильної групи. Така здатність ліганду до внутрілігандного перегрупування є фактором, що призводить до утворення комплексів непрогнозованої будови.

З іонами цинку даний тіосемикарбазон при співвідношенні компонентів $\text{M:L}=1:1$ утворює біядерний комплекс **177**, в якому два іони металу зв'язані між собою $\mu_2\text{-O}$ феноксильної групи аналогічно КС **179** (розділ 5.1.6). Як було зазначено в розділі 5.1.6, утворення такого роду структур є характерним при взаємодії цинку з лігандами, які містять «жорсткий» донорний центр. Центральний іон металу утворює квадратну піраміду, остов якої складають атоми кисню двох депротонованих феноксильних груп, нітроген і сульфур карботіоамідного угруповання, а кисні двох ацетат-аніонів розташовані у її вершині (схема 5.14).

При двохкратному надлишку реагенту утворюється моноядерний комплекс цинку **178** з октаедричною формою поліедру та координацією двох молекул тіосемикарбазону аналогічно комплексам Fe(III) та Co(III) **170**, **171**.

Взаємодія RuCl_3 та RhCl_3 з двократним надлишком H_2L^{23} в кислому середовищі, в якому домінує тійна форма реагенту, призводить до утворення КС **179**, **180** катіонного типу з тридентатною координацією ліганду та зовнішньосферним розташування хлорид-аніону аналогічно комплексам **150**, **181**. В слаболужному середовищі, в якому домінує тіольна

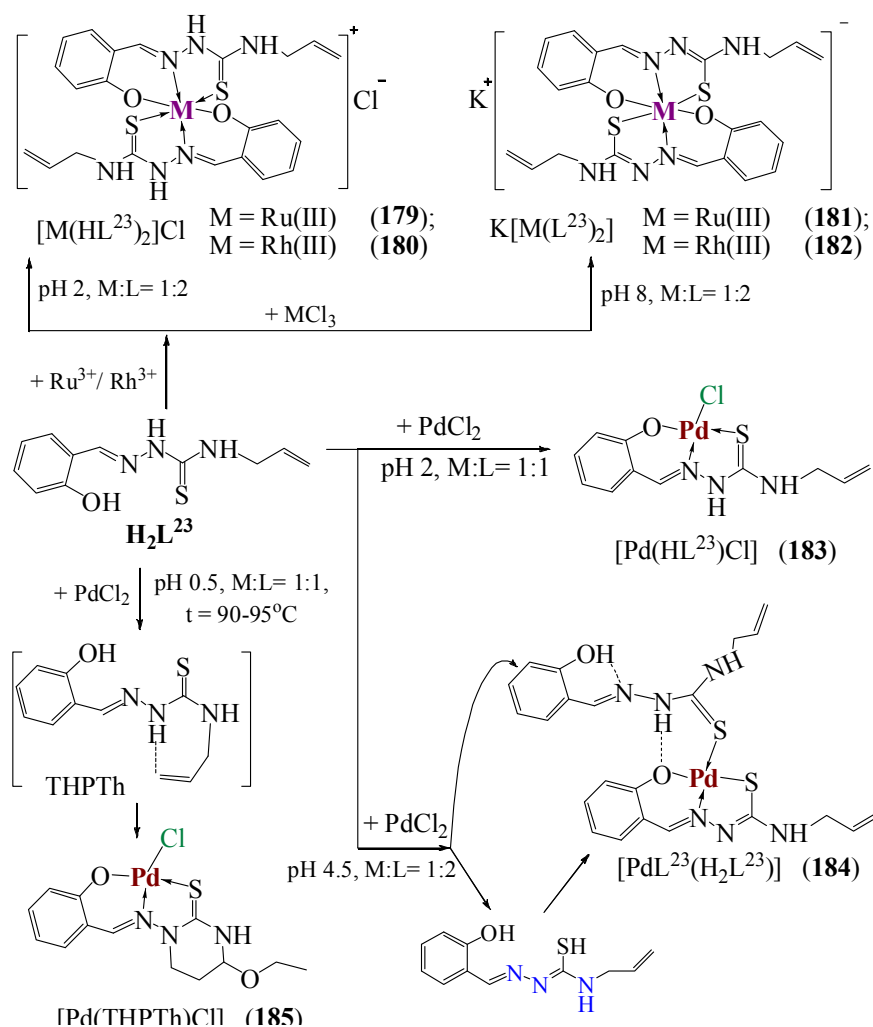


Схема 5.15 – Синтез комплексів Ru(III), Rh(III), Pd(II) на основі H_2L^{23}

форма реагенту, така взаємодія призводить до формування КС **181**, **182** аніонного характеру з зовнішньосферним розташуванням катіону K^+ із середовища синтезу (схема 5.15). Центральний іон металу в даних комплексах формує поліедр у формі викривленого октаедру, що є характерним для іонів Ru(III) та Rh(III). В кислому

середовищі при $\text{pH} = 2.0-2.5$ та $\text{M:L} = 1:1$ взаємодія PdCl_2 з H_2L^{23} протікає з утворенням комплексу **183**, ізоструктурного до КС купруму **174** (схеми 5.15, 5.14). В середовищі етанолу при $\text{M:L} = 1:2$ та $\text{pH } 4.5$ прогнозовано утворюється комплекс **184** з різнотипною координацією двох молекул

ліганду аналогічно КС нікелю, паладію та купруму **166**, **167**, **175** (схеми 5.11, 5.14).

В сильно кислому середовищі при $\text{pH}=0.5$ і співвідношенні $\text{M:L}=1:1$ утворюється КС **185**. Під дією 6н соляної кислоти, що додається до розчину для повного розчинення вихідної солі PdCl_2 та усунення гідролізу паладію, карботіоамід H_2L^{23} підлягає циклізації з утворенням 4-етокси-1-(2-гідроксибензиліденаміно)тетрагідропіримідин-2(1*H*)-тіону (THPTh), який в подальшому координується до металу (схема 5.15). Утворення останнього відбувається в результаті складного синхронного процесу, що включає реакції комплексоутворення, циклізації та приєднання молекули етанолу. Слід зазначити, що при відсутності комплексоутворювача похідні алілтіосечовин під дією мінеральних кислот та ряду електрофільних реагентів [546] перетворюються на відповідні дигідротіазоли, що вказує ще і на каталітичний спосіб утворення КС **185**.

Детальний опис усіх структур комплексів на основі карботіоаміду H_2L^{23} та їх основні кристалографічні дані наведено в додатку В, рис. В2-В14, табл. В39-В58.

Таким чином показано, що вплив металів на утворення різнотипних комплексів обумовлений їх електронною будовою (електронною конфігурацією зовнішнього рівня іона металу), спорідненостю до донорних атомів та координаційною ємністю. Так, іони Cu^{2+} ($3d^9$) формують різну геометрію координаційних поліедрів в комплексах: тетрагональну піраміду (**144**, **176**), плоский квадрат (**174**, **175**), октаедр (**176**), що завдячує сильному ефекту Яна-Теллера. В комплексах іонів Ru^{3+} ($4d^5$) (**179**, **181**), Rh^{3+} ($4d^6$) (**180**, **182**), Fe^{3+} ($3d^5$) **170** та Co^{3+} ($3d^6$) **171** реалізується октаедрична форма координаційного поліедру. Для іонів Ni^{2+} ($3d^8$) проявляються два граничні випадки: октаедр (**173**, **168**, **172**) і плоский квадрат (**146**, **166**, **173**), що залежить від сили поля лігандів. Встановлено, що плоскоквадратні низькоспінові комплекси Ni(II) утворюються тільки з тіольною формою карботіоамідів, що пов'язано з формуванням спряженої системи подвійних зв'язків. Тіонна форма ліганду забезпечує формування комплексів Ni(II) з октаедричною формою координаційного вузла. Завдяки високому значенню

енергії розщеплення кристалічним полем, для іонів Pd^{2+} ($4d^8$) завжди є характерним формування плоскоквадратної будови координаційного поліедру. Як наслідок, співвідношення метал:полідентатний карботіоамід 1:2 забезпечує формування комплексів з різнотипною координацією лігандів (КС **163, 167, 184**). При цьому, належність Pd(II) до «м'якої кислоти» Пірсона, сприяє монодентатній координацію другої молекули полідентатного карботіоаміду «м'яким» атомом сульфуру. Крім того слід відзначити, що в біслігандних комплексах Pd(II) і Ni(II) з плоско-квадратною формою КВ тіонна таутомерна форма сприяє *транс*-положенню тіосечовин (КС **140, 141, 148, 155**), в той час як тіольна – *цис*-положенню при їх N,S- координації до центрального іона металу (КС **146, 147, 151**). Моно- та бідентатна координація карботіоамідів призводить до формування іонами Zn^{2+} ($3d^{10}$) комплексів з тетраедричною геометрією КВ (КС **145, 152**), в той час як тридентатна - сприяє утворенню квадратно пірамідальній (КС **169, 167**) або октаедричній формі КВ (КС **178**).

Разом з цим, в даному розділі з'ясовано особливість будови ізоморфних комплексів Pd(II) **188 а, б** та Ni(II) . Встановлено, що моноклінна та триклинна сингонії комплексів відрізняються виключно характером міжмолекулярних взаємодій, що впливає на їх розчинність.

Виявлено здатність *N*-аліл-2-(2-гідроксибензиліден)гідразін-карботіоаміду (H_2L^{23}) до циклізації в залежності від умов синтезу комплексних сполук. Встановлено, що довготривала взаємодія H_2L^{23} з іонами Cu(II) у водно-етанольному середовищі супроводжується циклізацією карботіоаміду до меркаптотриазолу з утворенням змішанолігандного трьохядерного комплексу **176** кластерного типу. Напротивагу цьому, в сильно кислому середовищі в діапазоні рН 0.5–1.0 та температурі 90-95 °С під дією кислоти відбувається циклізація алільного фрагменту ліганду з утворенням додаткового тетрагідропіримідін-2(1H)-тіонового циклу, який бере участь у формуванні координаційного вузла з іонами Pd(II) (КС **185**). Така здатність ліганду під дією різних умов до внутрілігандного перегрупування належить до факторів, які призводять до утворення комплексів непрогнозованої будови.

5.2.2. Спектральні характеристики КС d-металів 170-185 на основі *N*-аліл-2-(2-гідроксибензиліден)гідразинкарботіоаміду (H_2L^{23})

Спектроскопія ЕСП. Електронний спектр етанольного розчину вільного карботіоаміду H_2L^{23} містить чотири смуги поглинання (табл. 5.12).

Таблиця 5.12 – Дані ЕСП (ν , cm^{-1}) карботіоаміду H_2L^{23} та комплексів 170–185

Сполука	ν ($\pi \rightarrow \pi^*$) _{Ph}	ν ($\pi \rightarrow \pi^*$) / ($n \rightarrow \pi^*$) _{C=N}	ν ($\pi \rightarrow \pi^*$), ($n \rightarrow \pi^*$) _{C=S}	ν (ППЗЛМ)	ν (<i>d-d</i>)
H_2L^{23}	43000, 41230	34030, 32800 / 30000	28720	–	–
[Fe(HL^{23}) ₂] NO_3 (170),	41000, 39545	33880, 32630 / 30190,	28400	26500	25700, 24070
[Co(HL^{23}) ₂] Cl (171)	41000, 39550	33750, 32600 / 30120	28500	24272	19440, 15050
[Ni(H_2L^{23})(HL^{23})] NO_3 (172),	43340, 39830	33625, 32700 / 29680	28700	25730	23700, 20700 15000
[Ni(L^{23})Py] (173),	40655,	34557*, 32630/ 29772	–	27470	24400 20917
[Cu(HL^{23}) Cl] (174)	40325	33745, 32707 / 29850	28520	25615	20541, 16255
[CuL ²³ (H_2L^{23})]· H_2O (175),	40500	33450, 31800 / 30150	28600	25500	20500, 16000
Zn ₂ (CH ₃ COO) ₂ (HL^{23}) ₂ (177)	**	32190, 31000	ш 26650		–
[Zn(HL^{23}) ₂] (178)	**	32190, 31000	ш 26650		–
[Ru(HL^{23}) ₂] Cl (179)	42600, 39500	33900, 32700 / 31000	28300 ^[1]	–	26650, 26000
[Rh(HL^{23}) ₂] Cl (180)	42200, 39300	33850, 32700, 30350	28500 ^[1]	–	23800, 21050
K[Ru(L^{23}) ₂] (181)	42500, 39500	33800, 32300 / 29500	–	–	26500, 25800
K[Rh(L^{23}) ₂] (182)	42500, 39300	33600, 32500, 29800	–	–	24000, 22500, 20000
[Pd(HL^{23}) Cl] (183)	39435	33500 / 30800	29500 ^[1]	27038 ^[1]	24103
[PdL ²³ (H_2L^{23})] (184),	39440	33700, 33000, / 30800	28370		24741
[Pd(THPTTh) Cl] (185)	40100	35110, 32802 ^[1] , 30800	29090 ^[1]	27000 ^[1]	24103

* – СП, що відповідає за електронні переходи $\pi \rightarrow \pi^*$ / $n \rightarrow \pi^*$ C=N піридину;

** – не ідентифіковано із-за високої інтенсивності СП, обумовленої високою концентрацією комплексу; ^[1] – ідентифіковані СП після розкладу на Гаусові компоненти.

Електронним $\pi \rightarrow \pi^*$ переходам в ароматичному ядрі відповідає широка плечеподібна СП в короткохвильовій області при 43000-41230 cm^{-1} (рис.

5.45). За ними розміщені СП, зумовлені $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ та $n \rightarrow p^*$ електронними переходами азометинової групи ($C=N$) (30000, 32800 та 34030 cm^{-1}). При цьому СП, характерна для $\pi \rightarrow \pi^*$ та $n \rightarrow \pi^*$ електронних переходів ($C=S$), не візуалізується, хоча одна з Гаусових компонент (28720 cm^{-1}) широкої СП при 30000 cm^{-1} може відповідати саме цим переходам..

В спектрах комплексів **170-175** найбільшого зсуву в низькочастотну область зазнають СП ($\pi \rightarrow \pi^*$)_{ph} на $\Delta\nu=230-1930 \text{ cm}^{-1}$ (табл. 5.12).

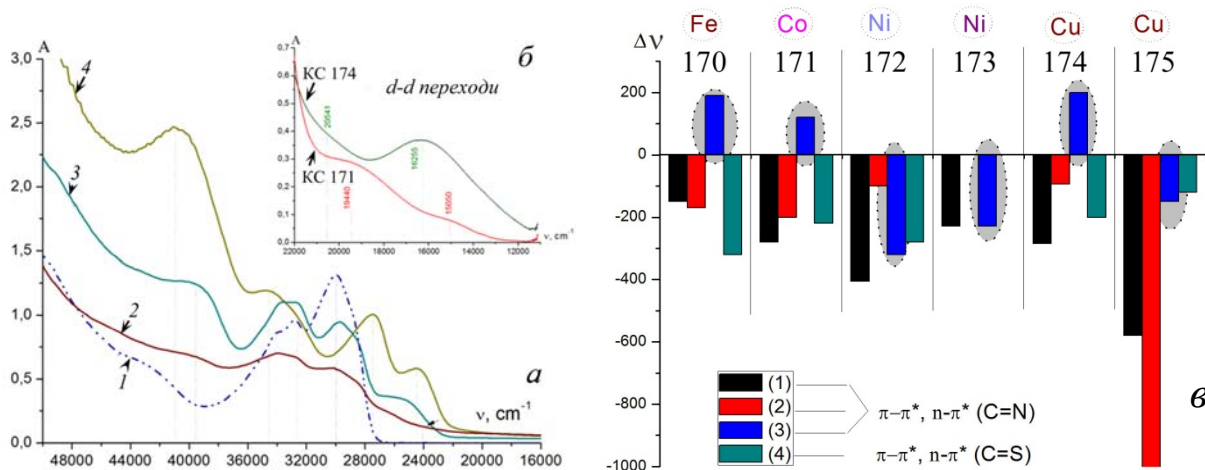


Рисунок 5.45 – (а) – Спектри ЕСП карботіоаміду H_2L^{23} (1) та комплексів **170, 172, 173** (2-4), (б) – СП d-d в іонах металів КС **171, 174**

(в) – Діаграма зсувів смуг поглинання внутрішньолігандних ППЗ $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ ($C=N$) та ($C=S$) в комплексах **170-175**.

Крім того, зміщуються також і СП внутрішньолігандних ППЗ ($\pi \rightarrow \pi^*$), ($n \rightarrow \pi^*$) азометинової та тіосечовинної груп відповідно на $\Delta\nu=-(150-580)$, $-(93-1000)$, $-228-(+200) \text{ cm}^{-1}$, що свідчить про участь вказаних функціональних груп в координації до центрального іона металу (рис. 5.45 в). При цьому, координація тіонної форми ліганду супроводжується гіпсохромним зміщенням СП $n \rightarrow \pi^*(C=N)$, в той час як тіольної (в КС **173**) – батохромним зміщенням даних смуг поглинання, що зумовлено утворенням спряженої системи подвійних зв'язків. Слід відмітити, що батохромне зміщення СП $n \rightarrow \pi^*(C=N)$ домінує також і в спектрах комплексів з одночасною координацією двох таутомерних форм ліганду, що, ймовірно, обумовлено утворенням хелатних металоциклів саме тіольною формою карботіоаміду (табл. 5.12, рис. 5.45 в). Очікувані СП, які відповідають ППЗЛМ в даних

комплексах проявляються в діапазоні 24270–27470 см^{-1} , що залежить від способу координації ліганду та природи металу. Відповідні СП $d-d$ переходів в іонах металу візуалізуються лише при збільшенні концентрації комплексів до 0.01 М (табл. 5.12, рис. 5.45 б), які характеризують октаедричне оточення іонів Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} в КС **170–172** та плоскоквадратне в КС Ni(II) і Cu(II) **173–175** (табл. 5.12) [30, 398].

Незважаючи на різну геометрію координаційного поліедру, розміщення СП в спектрах комплексів Zn(II) **177**, **178** є однаковим, що свідчить про однаковий спосіб координації ліганду (рис. 5.46 а). Смуги поглинання внутрішньолігандних ППЗ $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ ($\text{C}=\text{N}$) в спектрах даних сполук зазнають батохромного зміщення та проявляються при 32190 і 31000 см^{-1} , що свідчить про участь азометинового фрагменту в координації до іона металу [394]. Крім того, присутня широка СП при 26650 см^{-1} , зумовлена перекриванням ППЗ $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ ($\text{C}=\text{S}$) та ППЗЛМ $[\text{S} \rightarrow \text{Zn}]$, які виникають при хелатному способі координації даного карботіоаміду.

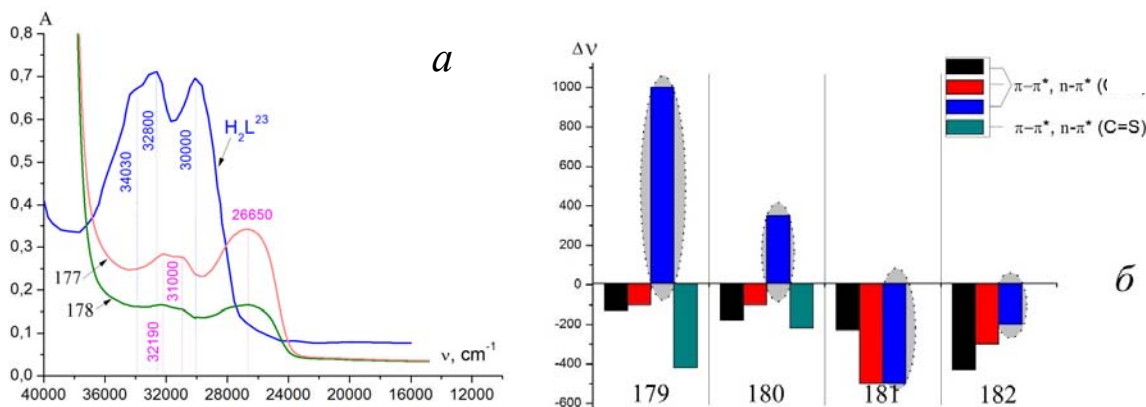


Рисунок 5.46 – ЕСП H_2L^{23} і комплексів **177**, **178** (а) та діаграма зсувів смуг поглинання ППЗ $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ ($\text{C}=\text{N}$) і ($\text{C}=\text{S}$) в КС **179–182** (б)

Аналогічно комплексам **170–172**, в ЕСП Ru(III) та Rh(III) **179–182** з октаедричною геометрією поліедрів координація тіонної форми карботіоаміду супроводжується гіпсохромним зміщенням внутрілігандних ППЗ $n \rightarrow \pi^*$ ($\text{C}=\text{N}$) на $\Delta v = +350/+1000 \text{ см}^{-1}$, а тіольної форми – батохромним зміщенням на $\Delta v = -500/-200 \text{ см}^{-1}$ (рис. 5.46 б). При цьому СП ППЗ $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ ($\text{C}=\text{S}$) ідентифікуються лише в КС **179**, **180** після розкладу їх на Гаусові компоненти (табл. 5.12). Вони зазнають батохромного зміщення на $-420/-220 \text{ см}^{-1}$. В ЕСП **181**, **182** дані СП є відсутніми, що зумовлено

переходом ліганду в тіольну таутомерну форму. Смуги поглинання $d-d$ переходів візуалізуються в діапазоні $25800 - 26650 \text{ см}^{-1}$ для КС Ru(III) та $20000 - 24000 \text{ см}^{-1}$ для КС Rh(III), зумовлені переходами $^3T_1 \rightarrow ^1T_2$, $^1T_2 \rightarrow ^4T_1$ (для Ru^{3+}) і $^1A_1 \rightarrow ^3T_1$, $^1A_1 \rightarrow ^3T_2$ (для Rh^{3+}) [388].

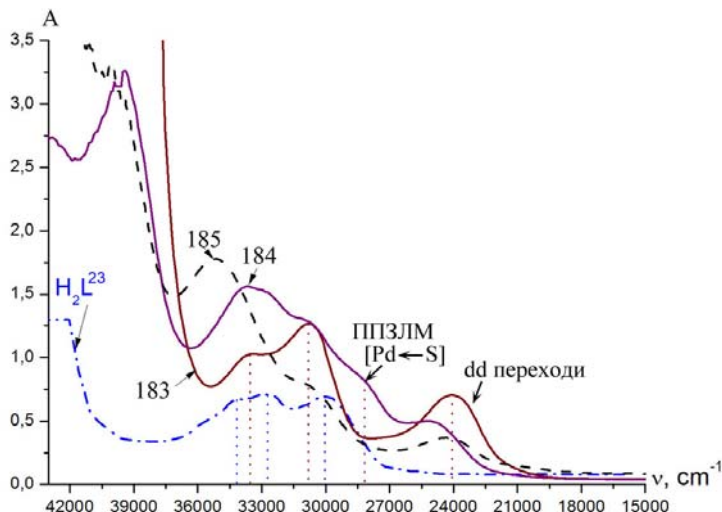


Рисунок 5.47 – ЕСП комплексів **183–185**

що очікувані смуги поглинання ППЗЛМ $[S \rightarrow \text{Pd}]$ в комплексах **183** і **185** не візуалізуються. Вони виявляються тільки після розкладання СП на Гаусові компоненти. Однак, плечеподібна форма СП при 28370 см^{-1} в ЕСП КС **184** відповідає саме за ППЗЛМ $[S \rightarrow \text{Pd}]$, що, пов'язано з *цис*-розташуванням (C=S) і (C-S) груп в координаційному вузлі. Крім того, у видимій області спектрів КС **183–185** присутні СП $d-d$ переходів в іоні металу при 24741 і 24103 см^{-1} , які характеризують плоскоквадратну будову координаційного поліедру (рис. 5.47, табл. 5.12).

Спектроскопія ІЧ. У високочастотній області ІЧ-спектру вихідного карботіоаміду H_2L^{23} смуги поглинання при 3399 і 3167 см^{-1} відповідають валентним коливанням (OH) та (NH) груп. Піки при 3100 , 3004 , 2943 і 2804 см^{-1} відповідають $\nu(\text{CH})_{\text{Ph}}$ та $\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$ і $\nu_{\text{s}}(\text{C-H})$ алільного фрагмента (рис. 5.48, табл. 5.13). Оскільки H_2L^{23} знаходиться в тіонній таутомерній формі, то в діапазоні частот $2700-2500 \text{ см}^{-1}$ відсутні СП $\nu(\text{S-H})$. Натомість, присутні СП деформаційних $\delta(\text{NH-CS-NH})$ та валентних коливань $\nu(\text{C=S})$ при 1545 , 1520 і 1352 см^{-1} відповідно (табл. 5.13).

У комплексах з тіонною формою координованого ліганду СП $\nu(\text{C=S})$ зазнає зміщення у високочастотну область на $3-28 \text{ см}^{-1}$, що залежить від

В комплексах **183–185** спостерігається суттєве батохромне (СП $(\pi \rightarrow \pi^*_{\text{Ph}})$) та гіпсохромне зміщення СП $(n \rightarrow \pi^*, n \rightarrow p^*_{\text{C=N}} \text{ і } \text{C=S})$, що свідчить про участь фенокиської, азометинової та карботіоамідної груп в координації до центрального іона металу. Слід відмітити,

способу його координації. Хелатний спосіб призводить до зміщення СП $\nu(\text{C}=\text{S})$ на $\Delta\nu = 13\text{--}28\text{ см}^{-1}$, а монодентатний – лише на $\Delta\nu = 3\text{ см}^{-1}$ (табл. 5.13).

Таблиця 5.13 – Положення характеристичних СП в ІЧ-спектрах карботіоаміду H_2L^{23} та комплексів **170–185**

Сполука	$\nu(\text{OH})_{\text{Ph}}$	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\delta(\text{NH-CS-NH})$	$\nu(\text{PhH})$	$\nu(\text{CS})$	$\nu(\text{M-N})$	$\nu(\text{M-S})$
H_2L^{23}	3399	3167	1620,1600	1545, 1520	1485–1406	1352	—	—
$[\text{Fe}(\text{HL}^{24})_2]\text{NO}_3$ (170)	—	3279	1595	1534	1465–1433	1380	415	277
$[\text{Co}(\text{HL}^{24})_2]\text{Cl}$ (171)	—	3205	1597	1531	1438–1412	1380	360	275
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^{24})(\text{HL}^{24})]\text{NO}_3$ (172)	*	3257	1566	1520, 1503	1436–1406	1380	398	280
$[\text{Ni}(\text{L}^{24})\text{Py}]$ (173)	—	3221	1600	1560, 1535	1468–1444	—**	357	286
$[\text{Cu}(\text{HL}^{24})\text{Cl}]$ (174)	—	3281	1600	1537	1466–1405	1365	342 ^[1]	277
$[\text{CuL}^{24}(\text{H}_2\text{L}^{24})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (175)	3390 _{сл}	3280, 3137	1600	1535, 1500	1465–1410	1355 _{сл}	345	278
$\text{Zn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{HL}^{24})_2$ (177)	—	3242	1608,1592	1550	1474–1409	1365	438	285
$[\text{Zn}(\text{HL}^{24})_2]$ (178)	—	3245	1605	1550	1470–1410	1365	440	285
$[\text{Ru}(\text{HL}^{24})_2]\text{Cl}$ (179)	—	3230	1610	1570, 1530	1450–1405	1380	480	295
$[\text{Rh}(\text{HL}^{24})_2]\text{Cl}$ (180)	—	3200	1605	1550, 1530	1465–1435	1375	475	285
$\text{K}[\text{Ru}(\text{L}^{24})_2]$ (181)	—	3135	1595	1570, 1540	1450–1405	—**	480	298
$\text{K}[\text{Rh}(\text{L}^{24})_2]$ (182)	—	3135	1600	1565, 1535	1470–1430	—**	485	285
$[\text{Pd}(\text{HL}^{24})\text{Cl}]$ (183)	—	3290	1622,1600	1538	1469–1414	1370	398 ^[1]	275
$[\text{PdL}^{24}(\text{H}_2\text{L}^{24})]$ (184)	3370 _{сл}	3194, 3123	1620,1572	1540	1468–1418	1355	395	278
$[\text{Pd}(\text{THPTTh})\text{Cl}]$ (185)	—	3282	1610,1594	1578, 1536	1468–1420	1365	395 ^[1]	278

* – СП не ідентифіковано через перекривання її з широкою СП при 3461, зумовленої внутрішньолігандним водневим зв'язком; ** – СП відсутня, натомість присутня СП при 1247 (для КС **173**) та 1220 см^{-1} (для КС **181**, **182**), характерна для коливання одинарного зв'язку $\nu(\text{C-S})$; ^[1] – присутня СП при 304/303/305 см^{-1} , зумовлена $\nu(\text{Pd-Cl})$; сл. – СП слабої інтенсивності.

У комплексах з координацією лише тіольної таутомерної форми H_2L^{23} (КС **173**, **181**, **182**) дана СП відсутня, що зумовлено утворенням одинарного зв'язку C-S з коливанням при 1247–1220 см^{-1} (табл. 5.13). У високочастотній області комплексів (за винятком КС **175**, **184**) СП $\nu(\text{OH})$ відсутня, що зумовлено депротонуванням даної групи при комплексоутворенні. А в КС **175**, **184** монодентатна координація однієї з молекул ліганду обумовлює наявність в спектрах слабо інтенсивної СП при 3390 та 3370 см^{-1} (табл. 5.13).

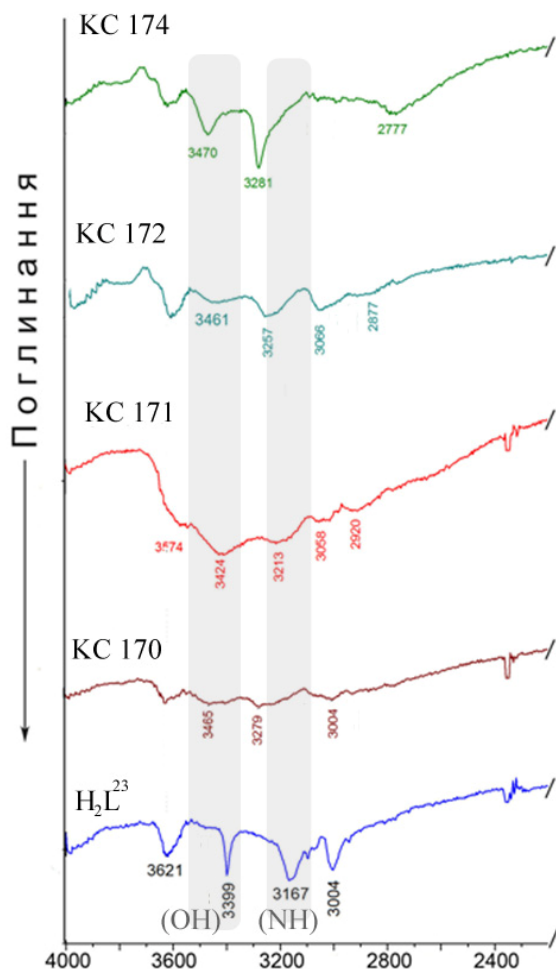


Рисунок 5.48 – Високочастотна область ІЧ-спектрів H_2L^{23} та КС 170–174

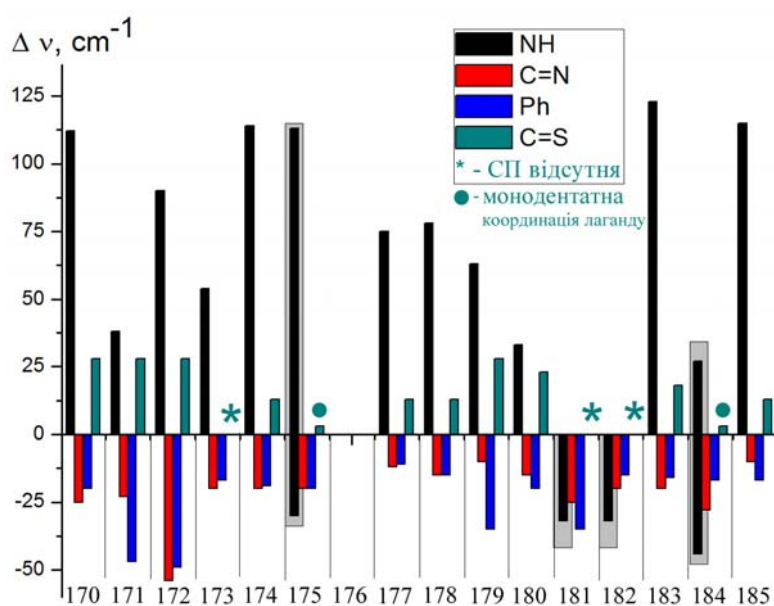


Рисунок 5.49 – Діаграма зсувів СП $\nu(NH)$, $\nu(C=N)$, $\nu(C=S)$ і $\nu(Ph)$ в ІЧ-спектрах 170–185

Крім цього, одночасно монодентатний та хелатний спосіб координації двох молекул ліганду в КС 175, 184 обумовлює розщеплення СП $\nu(NH)$ на дублет (3280, 3137 / 3194, 3123 cm^{-1}) з чітко вираженими піками. При цьому, порівняно зі спектром вихідного ліганду, дані піки зміщені одночасно у височастотну ($\Delta\nu=+113/+27$ cm^{-1}) і низькочастотну ($\Delta\nu=-30/-44$ cm^{-1}) область (табл. 5.13, рис. 5.49), що також характеризує різнотипну координацію двох молекул ліганду. У всіх інших комплексах СП $\nu(NH)$ зазнають височастотного зміщення на $\Delta\nu=+(33-123)$ cm^{-1} . На відміну від СП $\nu(NH)$, участь азометинової та фенокиської груп у формуванні хелатних металоциклів в

досліджуваних комплексах призводить до низькочастотного зміщення СП $\nu(C=N)$ і $\nu(Ph)$ в ІЧ-спектрах усіх комплексів на $\Delta\nu=-10-(-54)$ та $\Delta\nu=-11-(-49)$ cm^{-1} відповідно.

Слід також зазначити, що у височастотній області ІЧ-спектрів усіх

комплексів присутні розширені СП коливань міжмолекулярних та внутрішньомолекулярних водневих зв'язків в діапазоні 3700-3450 cm^{-1} .

У низькочастотній області ІЧ-спектрів даних сполук присутні СП $\nu(\text{M-N})$ і $\nu(\text{M-S})$ відповідно при 485–342 і 298–275 cm^{-1} (табл. 5.13). Крім цього, для комплексів **174**, **183**, **185** характерна наявність СП $\nu(\text{M-Cl})$ при 304/303/305 cm^{-1} . Ідентифікувати коливання зв'язку $\nu(\text{M-O})$ в ІЧ-спектрах комплексів неможливо через їх перекривання з $\delta(\text{CH})_{\text{allyl}}$ або позаплощинними деформаційними коливаннями $\delta(\text{CH})_{\text{Ar}}$ ароматичного кільця.

Рентгенофотоелектронна спектроскопія. Наявність зовнішньосферних аніонів NO_3^- і Cl^- в комплексах **170–172** та здатність рутенію до окисно-відновних перетворень спонукало нас до визначення ступеня окиснення центрального атому металу методом рентгенофотоелектронної спектроскопії в КС **170-172** та **184**, **185** (рис. 5.50, табл. 5.14). Результати показали, що енергія зв'язку ($E_{\text{зв.}}$) $\text{Fe}2p_{3/2}$, $\text{Co}2p_{3/2}$, $\text{Ni}2p_{3/2}$ та $\text{Ru}3d_{5/2}$ в даних комплексах становить 709.9, 780.1, 854.0 та 281.3 еВ, що відповідає ступеню окиснення +3 для іонів феруму, кобальту та рутенію і +2 для іонів нікелю [416-417].

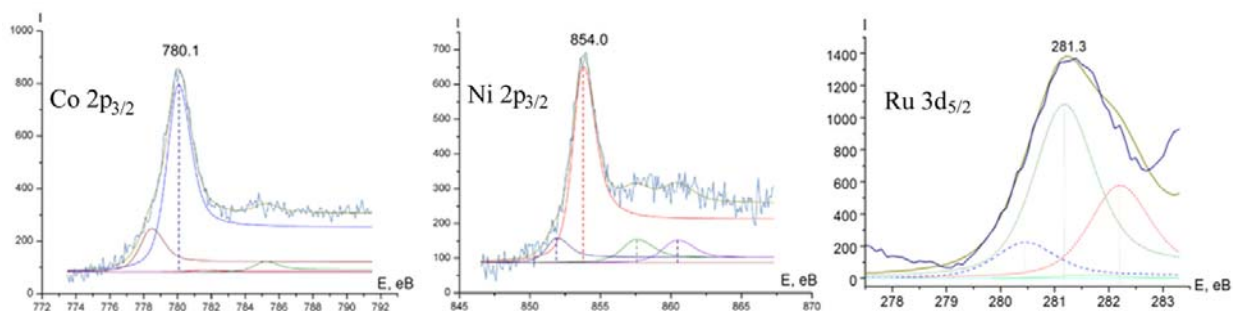


Рисунок 5.50 – $E_{\text{зв.}}$ $\text{Co}2p_{3/2}$, $\text{Ni}2p_{3/2}$ та $\text{Ru}3d_{5/2}$ в РФС КС **171**, **172**, **179**

Окрім того, нами досліджено положення N1s лінії даних сполук в спектрах РФС, оскільки атоми нітрогену є складовою зовнішньосферних аніонів NO_3^- та відіграють одну з ключових ролей у з'ясуванні координації відповідної таутомерної форми ліганду (рис. 5.51, табл. 5.14).

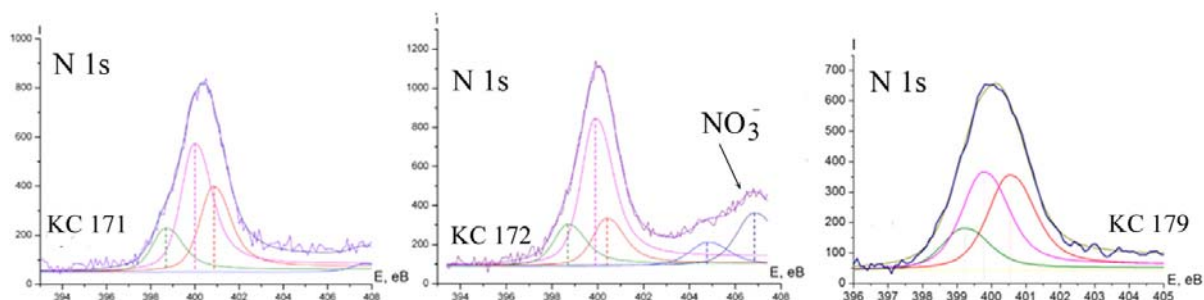


Рисунок 5.51 – $E_{зв.} N1s$ в РФС КС **171** (а), **172** (б), **179** (в)

Таблиця 5.14 – Значення енергії зв'язку ($E_{зв.}$, eВ) в КС **170-172**, **179**, **181**

Комплекс	M $2p_{3/2}$ / $3d_{5/2}$, eВ	N 1s, eВ	S 2p, eВ	Cl 2p, eВ
170	709.9 (Fe $2p_{3/2}$)	400.2 (399.2, 399.9, 400.7); 406.55. (404.7, 406.55)	162.90	—
171	780.1 (Co $2p_{3/2}$)	400.4 (398.7, 400.0, 400.86)	162.85	197.5
172	854 (Ni $2p_{3/2}$)	400.0 (398.7, 399.9, 400.4); 406.84 (404.77, 406.84)	162.70	—
189	281.3 (Ru $3d_{5/2}$)	400.2 (399.2, 399.8, 400.7)	162.80	197.9
181	281.5 (Ru $3d_{5/2}$)	400.2 (399.0, 399.7, 400.4)	162.35	—

Виявлено три складові лінії N1s в РФС КС **170–172** та **179**, **181** (табл. 5.14), які відповідають трьом нееквівалентним атомам нітрогену: протонованим групам N^1H , N^2H та азометиновому $-N^3=$. Крім цього встановлено, що лінії N1s в КС **170**, **172** мають додаткові компоненти (табл. 5.14), які відповідають зовнішньосферним нітрат-аніонам (рис. 5.51 б) [398], що значно відрізняється від лінії N1s в КС **171**. В РФС КС **179** значення $E_{зв.}N1s$ 399.2; 399.8 eВ відповідають протонованим атомам нітрогену $NH^{(1,2)}$. При цьому, більше значення $E_{зв.}N1s$ 400.7 eВ обумовлено наявним в комплексі нітрогену депротонованої групи $-N^{(3)}$, якою карботіоамід координований до металу. В РФС КС **181** зафіксовано зростання інтенсивності лінії при $E_{зв.}N1s$ 400.2 eВ та відповідних компонент при 399.7, 400.4 eВ, що обумовлено збільшенням кількості депротонованих атомів нітрогену в комплексі внаслідок координації ліганду до рутенію в тільній депротонованій формі [383].

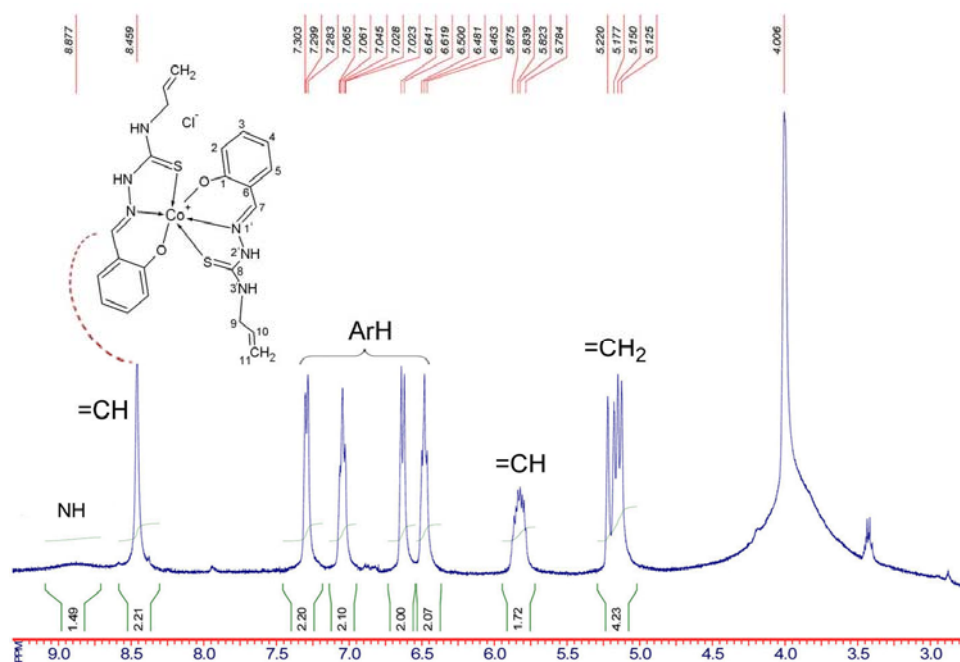
Оскільки дослідження стану атомів сульфуру відіграють також

важливу роль у з'ясуванні таутомерної форми ліганду, нами вивчено положення $S2p$ -лінії в спектрі РФС. В результаті встановлено, що значення $E_{зв.}S2p$ в спектрі вільного карботіоаміду H_2L^{23} складає 162.2 еВ. При координації ліганду до металу в тіонній формі завдяки утворенню зв'язку $S \rightarrow M$ (КС 170, 171, 172, 179), енергія $S2p$ зростає до 162.7–162.9 еВ (табл. 5.14). У випадку КС 181 $E_{зв.}S2p=162.35$ еВ, що відрізняється від ліганду лише на 0.15 еВ та свідчить про утворення ковалентного зв'язку ($S-Ru$) при координації тіольної форми H_2L^{23} до металу. Крім того, визначено $E_{зв.}Cl2p_{3/2}$ в КС 171, 179, які складають 197.5, 197.8 еВ, що свідчить про зовнішньосферну локалізацію Cl^- аніонів (табл. 5.14) [398].

Спектроскопія ЯМР ^1H , ^{13}C . Форма та положення сигналів протонів спектру ЯМР ^1H КС 171 (рис. 5.52) свідчать про діамангнітний стан комплексу, що також підтверджено положенням $Co2p_{3/2}$ -лінії в наведених вище спектрах РФС. Сигнал протону ОН групи фенокисьного ядра в спектрі даного КС відсутній, що викликано її депротонуванням при утворенні зв'язку $M-O$. При цьому дублети C^5H_{Ar} , C^2H_{Ar} та триплети C^3H_{Ar} , C^4H_{Ar} ароматичного ядра зазнають зсуву в сильне поле на $\Delta\delta = -0.67, -0.25, -0.18$ і -0.36 м.ч (табл. 5.15). Сильнопольного зсуву зазнають також сигнали протонів, що знаходяться в *орто*-положенні до основного ланцюга молекули карботіоаміду та *пара*-положенні до зв'язку $M-O$. Делокалізація протонів

Таблиця 5.15 – Хімічні зсуви (δ , м.ч.) в ^1H ЯМР H_2L^{23} та КС 171

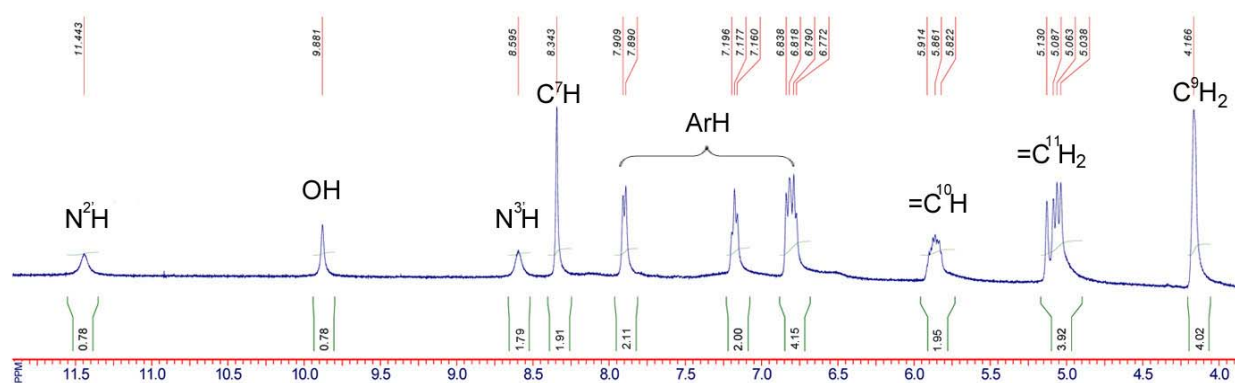
H_2L^{23}	комплекс 171	$\Delta\delta$	віднесення
4.23 м, 2H	4.00 м ($C^9H_2 + H_2O$)	-0.23	$C^9H_{2(allyl)}$
5.135 дд, $j_{trans}=17.2$ Гц, $j_{cis}=10.4$ Гц, 2H	5.17 дд, $j_{trans}=17.2$ Гц, $j_{cis}=10$ Гц, 4H	-0.035	$C^{11}H_{2(allyl)}$
5.925 м, 1H	5.83 м, 2H	-0.095	$C^{10}H_{(allyl)}$
6.84 т, $j=7.4$ Гц, 1H	6.48, т, $J=7.2$ Гц, 2H	-0.36	$C^4H_{(Ar)}$
6.89 д, $j=8.0$ Гц, 1H	6.64 д, $j=8.8$ Гц, 2H	-0.25	$C^2H_{(Ar)}$
7.23 т, $j=8.4$ Гц, 1H	7.05 т, $j=8$ Гц, 2H	-0.18	$C^3H_{(Ar)}$
7.97 д, $j=7.6$ Гц, 1H	7.30 д, 2H, $j=7.2$ Гц	-0.67	$C^5H_{(Ar)}$
8.40 с, 1H	8.46 с, 2H	+0.06	C^7H
8.62 т, $j=5.6$ Гц, 1H	8.88 ш. м, 2H	+0.26	N^3H
9.92 с, 1H	—	—	ОН
11.48 с, 1H	8.88 ш. м.	- 2.60	N^2H

Рисунок 5.52 – Спектр ЯМР ^1H комплексу **171**

N^2H , N^3H
зумовлює їх
появу у формі
розширеного,
слабо
вираженого
мультиплету
при 8.88 м.ч.
(рис. 5.52).
Одже, скоріш за
все, координація
ліганду до
металу в розчині

та твердому стані залишається однаковою.

Як було зазначено вище, при розчиненні КС **172** в ДМСО розчин змінив своє забарвлення на червоно-коричневий колір, що опосередковано свідчить про зміну будови координаційного поліедру з октаедричного в плоский квадрат. Спочатку ми вважали, що відбувається утворення КС типу **A** (схема 5.16). Однак, сигнали протонів не зазнають суттєвого зміщення в спектрі ЯМР ^1H диметилсульфоксидного розчину КС **172** порівняно з вихідним H_2L^{23} (рис. 5.53, табл. 5.16), що виключає можливість хелатної координації карботіоаміду. При цьому, співвідношення інтегральних значень

Рисунок 5.53 – Спектр ЯМР ^1H комплексу **172** в ДМСО

Таблиця 5.16 – Хімічні зсуви (δ , м.ч.) в ^1H ЯМР КС **172**

комплекс 172	$\Delta\delta$	віднесення
4.17 м, 4H	-0.06	$2\text{C}^9\text{H}_{2(\text{allyl})}$
5.13–5.04 дд, $J_{\text{trans}}=16.9$ Гц, $J_{\text{cis}}=10.3$ Гц, 4H	-0.005	$2\text{C}^{11}\text{H}_{2(\text{allyl})}$
5.91–5.82 м, 2H	-0.015	$2\text{C}^{10}\text{H}_{(\text{allyl})}$
6.84–6.77 м, 4H	-0.05	$2\text{C}^{2,4}\text{H}_{(\text{Ar})}$
7.18 т, $J=7.25$ Гц, 2H	-0.05	$2\text{C}^3\text{H}_{(\text{Ar})}$
7.91 д, $J=7.7$ Гц, 2H	-0.06	$2\text{C}^5\text{H}_{(\text{Ar})}$
8.34 с, 2H	-0.06	$2\text{C}^7\text{H}$
8.59 м, 2H	-0.03	$2\text{N}^3\text{H}$
9.88 с, 1H	-0.04	ОН
11.44 с, 1H	- 0.04	$\text{N}^{2'}\text{H}$

кривої інтенсивностей протонів $\text{N}^{2'}\text{H}$ і ОН комплексу з інтегральними значеннями сигналів інших протонів комплексу складає 1:2, що може свідчити про перебування однієї з молекул ліганду в тіольній таутомерній формі з відповідною його перекоординацією по типу **Б** (схема 5.16) або утворення

суміші лігандів при деструкції комплексу в ДМСО.

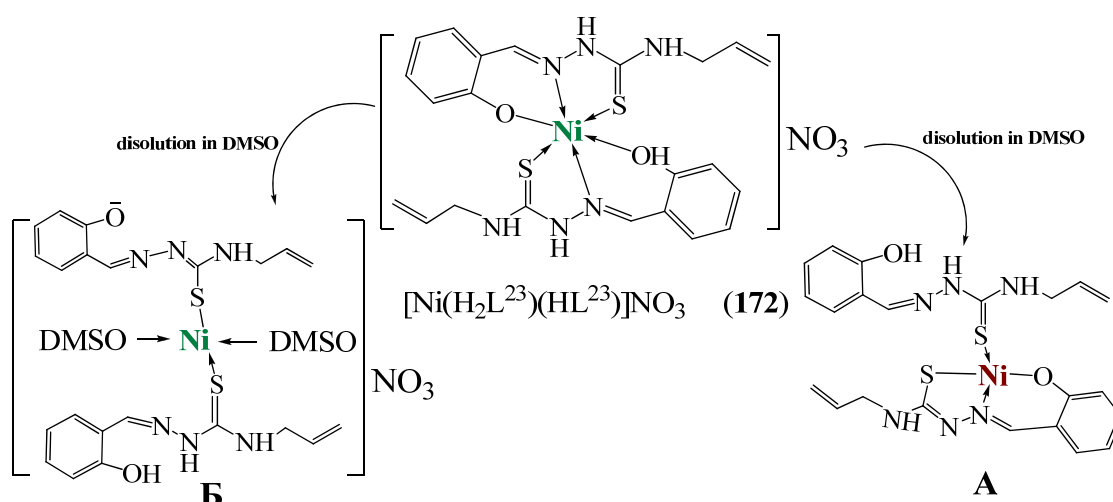


Схема 5.16 – Можливі перетворення КС **172** при розчиненні в ДМСО

На жаль, продукт реакції з плоскочватратною формою поліедру у твердому стані не виділено.

На відміну від КС **172**, наступний комплекс **173** зберігає свою будову при розчиненні в ДМСО. Аналіз його спектру ЯМР ^1H показав, що слабопольний зсув сигналу протону N^3H хелатно координованого ліганду (табл. 5.17) призводить до його перекривання з сигналом протону $=\text{C}^7\text{H}$ з утворенням широкого синглету при 8.60 м.ч. (рис. 5.54).

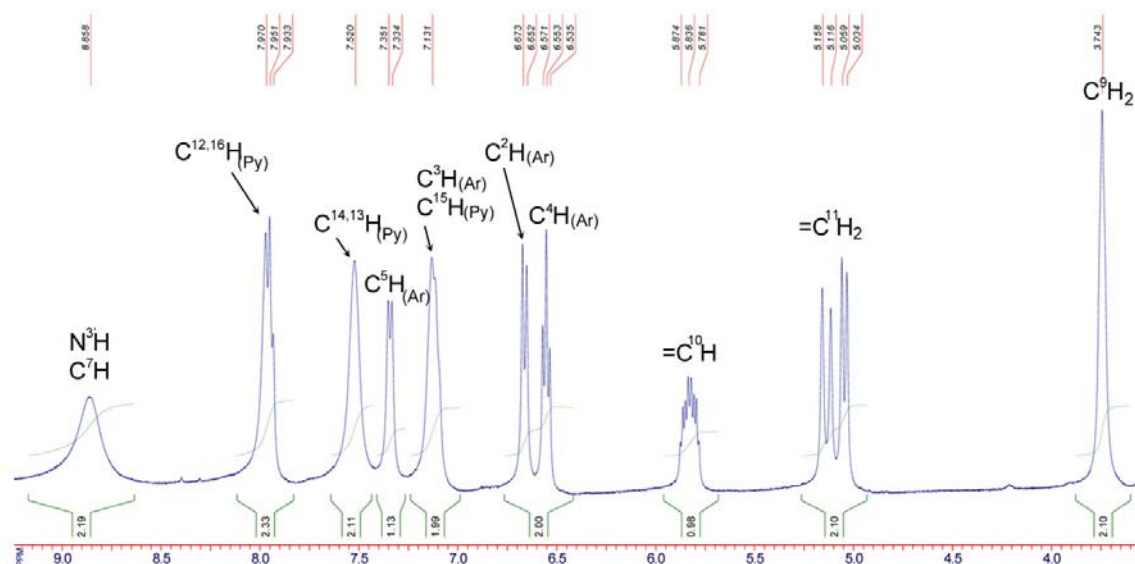


Рисунок 5.54 – Спектр ЯМР ^1H комплексу **173** в ДМСО

Таблиця 5.17 – Хімічні зсуви (δ , м.ч.) в ЯМР ^1H КС **173**

комплекс 173	$\Delta\delta$	віднесення
3.74 м, 2H	-0.49	$\text{C}^9\text{H}_{2(\text{allyl})}$
5.16–5.03 дд, $j_{\text{trans}}=17.2$ Гц і $j_{\text{cis}}=10$ Гц, 2H	+0.025	$\text{C}^{11}\text{H}_{2(\text{allyl})}$
5.87–5.78 м, 1H	-0.055	$\text{C}^{10}\text{H}_{(\text{allyl})}$
6.55 т, $J = 7.2$ Гц, 1H	-0.29	$\text{C}^4\text{H}_{(\text{Ar})}$
6.67 д, $J = 8.4$ Гц, 1H	-0.22	$\text{C}^2\text{H}_{(\text{Ar})}$
7.13 м, 2H	–	$\text{C}^{15}\text{H}_{(\text{Py})}$
	-0.10	$\text{C}^3\text{H}_{(\text{Ar})}$
7.35 д, $J = 8.0$ Гц, 1H	-0.62	$\text{C}^5\text{H}_{(\text{Ar})}$
7.52 м, 2H	–	$\text{C}^{14,13}\text{H}_{(\text{Py})}$
7.97–7.93 м, 2H	–	$\text{C}^{12,16}\text{H}_{(\text{Py})}$
8.86 ш.м, 2H	+0.24	N^3H
	+0.46	C^7H

При цьому, сигнали протонів $\text{C}^2\text{H}_{(\text{Ar})}$, $\text{C}^3\text{H}_{(\text{Ar})}$, $\text{C}^4\text{H}_{(\text{Ar})}$, $\text{C}^9\text{H}_{2(\text{allyl})}$ зазнають зсуву в сильне поле на $\Delta\delta = -0.22/ -0.10/ -0.29/ -0.49$ м.ч. (табл. 5.17). Крім того, в спектрі КС відсутній синглет групи N^2H . Все це свідчить про хелатну координацію тіольної форми молекули H_2L^{23} . Разом з цим, спектр КС містить мультиплети протонів $\text{C}^{12,16}\text{H}_{(\text{Py})}$ та $\text{C}^{14,13}\text{H}_{(\text{Py})}$

координованої молекули піридину.

В спектрі ЯМР ^{13}C комплексу **173** найбільших зсувів зазнають сигнали карбонів $\text{C}^7=\text{N}$ ($\Delta\delta=+12.83$), C^8-S ($\Delta\delta=-8.07$), C^6-O ($\Delta\delta=+4.71$), що характерно при координації даних груп до цетрального іона металу. Крім того, подібно C^6 , зазнають зсуву також і сигнали C^2 ($\Delta\delta=+5.60$), C^4 ($\Delta\delta=+4.82$ м.ч.) ($\Delta\delta=-+5.60$), які знаходяться в *орто*- і *пара*-положеннях до аліфатичного ланцюга

(рис. 5.55, табл. 5.19). Разом з цим, порівняно з вихідним лігандом, спектр комплексу містить три додаткові сигнали координованої молекули піридину.

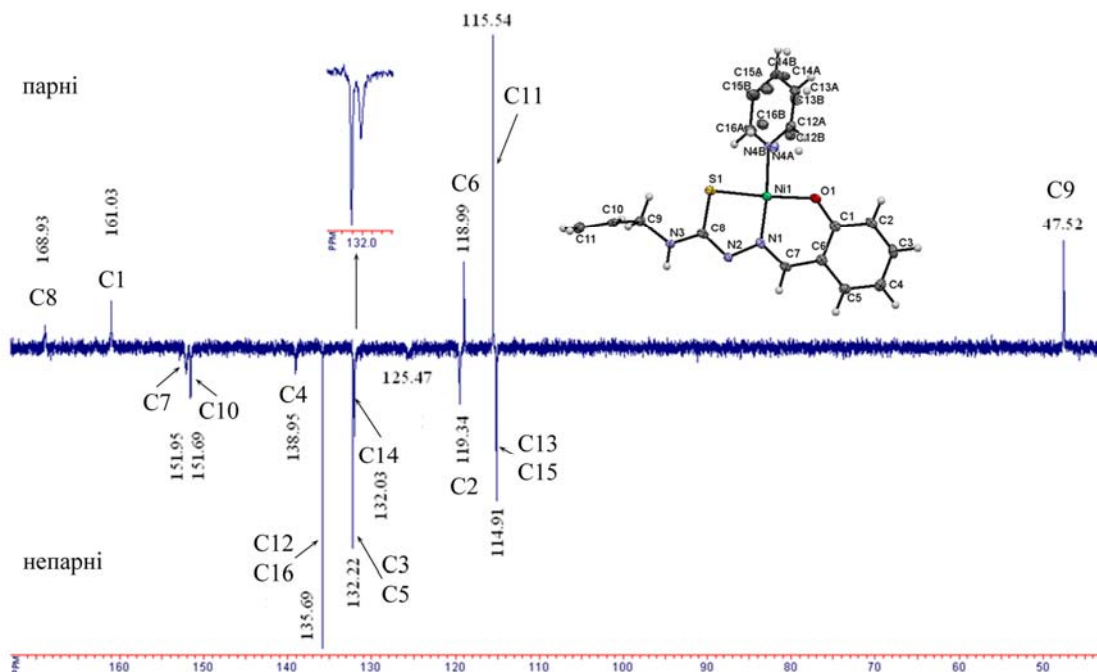


Рисунок 5.55 – Спектр ЯМР ^{13}C комплексу **173** за методикою АРТ

В спектрі ЯМР ^1H КС Zn(II) **177**, **178** всі сигнали протонів (за винятком N^2H та $\text{C}^4\text{H}_{(\text{Ar})}$) зазнають зсуву в сильне поле (табл. 5.18). Резонуючі в магнітному полі протони фенокисьного ядра в положенні 5 ($\Delta\delta = -0.72/-0.72$), 3 ($\Delta\delta = -0.58/-0.59$), 4 ($\Delta\delta = +0.26/+0.27$) виявились найбільш чутливими до комплексоутворення, що опосередковано вказує на формування зв'язку Zn-O . Разом з цим, суттєвого зсуву зазнають протони N^3H , N^2H та $\text{C}^9\text{H}_{2(\text{allyl})}$, що є характерним при участі тіоуреїдної групи в комплексоутворенні. Наявність сигналів протонів N^3H , N^2H свідчить про тіольну форму координованого карботіоаміду.

Як і в попередньому комплексі, найпоказовішим в спектрах ЯМР ^{13}C даних сполук є суттєвий зсув сигналів карбонів $\text{C}^7=\text{N}$ ($\Delta\delta = +13.11/13.04$), C^8-S ($\Delta\delta = -4.58/4.61$) та C^6-O ($\Delta\delta = +6.83/6.68$) (табл. 5.19), що свідчить про хелатний спосіб координації ліганду з формуванням зв'язків Zn-N , Zn-S та Zn-O . Координація аніонів оцтової кислоти супроводжується навністю в спектрах ЯМР ^1H , ^{13}C додаткових сигналів при 1.91 (в ЯМР ^1H КС **177**) та 173.29, 21.19 м.ч. (в ЯМР ^{13}C КС **177**), табл. 5.18, 5.19.

Таблиця 5.18 – Хімічні зсуви (δ , м.ч.) в ЯМР ^1H КС **177**, **178**

КС 177	$\Delta\delta$	КС 178	$\Delta\delta$	віднесення
1.91 с, 3H	–	–	–	CH_3COO^-
11.80 с, 1H	+0.32	11.80 с, 1H	+0.32	N^{2^*}H
–	–	–	–	OH
6.89 м, 1H	-1.73	6.89 м, 1H	-1.73	N^{3^*}H
8.24 с, 1H	-0.16	8.24 с, 1H	-0.16	C^7H
7.25 д, $j = 6.7$ Гц, 1H	-0.72	7.25 д, $j = 6.7$ Гц, 1H	-0.72	$\text{C}^5\text{H}_{(\text{Ar})}$
6.65 м, 1H	-0.58	6.64 м, 1H	-0.59	$\text{C}^3\text{H}_{(\text{Ar})}$
6.78 м, 1H	-0.11	6.78 м, 1H	-0.11	$\text{C}^2\text{H}_{(\text{Ar})}$
7.10 т, $j = 7.5$ Гц, 1H	+0.26	7.11 т, $j = 7.5$ Гц, 1H	+0.27	$\text{C}^4\text{H}_{(\text{Ar})}$
5.86–5.92 м, 1H	-0.031	5.86–5.92 м, 1H	-0.031	$\text{C}^{10}\text{H}_{(\text{allyl})}$
5.01–4.99 дд, $j_{\text{trans}} = 17.1$ Гц, $j_{\text{cis}} = 10.5$ Гц, 2H	-0.085	5.01–5.00 дд, $j_{\text{trans}} = 17.1$ Гц, $j_{\text{cis}} = 10.5$ Гц, 2H	-0.085	$\text{C}^{11}\text{H}_{2(\text{allyl})}$
3.91 м, 2H	-0.32	3.90 м, 2H	-0.33	$\text{C}^9\text{H}_{2(\text{allyl})}$

Таблиця 5.19 – Хімічні зсуви (δ , м.ч.) в ЯМР ^{13}C КС **173**, **177**, **178**

H_2L^{23}	КС 173	$\Delta\delta$	КС 177	$\Delta\delta$	КС 178	$\Delta\delta$	віднесення
–	–		173.29	–	–	–	$\text{C}^{(\text{C=O})}$
177.00	168.93	-8.07	172.42	-4.58	172.39	-4.61	C^8 (п)
156.32	161.03	+4.71	163.15	+6.83	163.00	+6.68	C^6 (п)
139.12	151.95	+12.83	152.23	+13.11	152.16	+13.04	C^7
–	151.69	–	–	–	–	–	C^{Py}
–	132.22	–	–	–	–	–	C^{Py}
–	125.47	–	–	–	–	–	C^{Py}
134.73	138.95	+3.76	136.29	+1.56	136.33	+1.60	C^{10}
130.77	135.69	+4.82	132.95	+2.18	132.86	+2.09	C^4
126.43	132.03	+5.60	130.28	+3.85	130.20	+3.77	C^2
120.35	118.99	-1.36	120.74	+0.39	120.68	+0.33	C^1 (п)
118.92	119.34	+0.42	121.06	+2.14	121.09	+2.17	C^3
115.95	114.91	-1.04	116.06	+0.11	117.06	+1.11	C^5
115.40	115.54	+0.14	114.71	-0.69	114.70	-0.70	C^{11} (п)
45.71	47.52	+1.81	44.25	-1.46	44.25	-1.46	C^9 (п)
–	–	–	21.19	–	–	–	$\text{C}^{(\text{Ac})}$

п – сигнали парних атомів ^{13}C

Схожа тенденція в зміні хімічних зсувів спостерігається також і в спектрах ЯМР ^1H комплексів Ru(III) і Rh(III) **179–182** (табл. 5.20). Слід відмітити, що координація тіонної форми ліганду в ізоструктурних комплексах (за винятком КС цинку **177**, **178**) зумовлює незначне зміщення

сигналів протонів N^3H ($\Delta\delta=-0.01/-0.04$ м.ч.), в той час як тіольна – суттєве їх зміщення в сильне поле ($\Delta\delta=-0.42/-0.32$ м.ч.), що, пов'язано з формуванням спряженої системи зв'язків при переході карботіоаміду з тіонної в тіольну таутомерну форму. В комплексах цинку з тіонною формою координованого ліганду протони N^3H зазнають навіть більш суттєвого сильнопольного зсуву (табл. 5.20), однак це пов'язано з розміщенням карботіоаміду в основі квадратної піраміди, у вершині якої розташовані ацетат аніони.

Таблиця 5.20 – Хімічні зсуви (δ , м.ч.) в ЯМР ^1H КС **179–182**

КС 179	$\Delta\delta$	КС 180	$\Delta\delta$	КС 181	$\Delta\delta$	КС 182	$\Delta\delta$	Віднесення
11.78 с, 2H	+0.30	11.80 с, 2H	+0.32	—	—	—	—	$2N^{2'}H$
—	—	—	—	—	—	—	—	ОН
8.61м, 2H	-0.01	8.58 м, 2H	-0.04	8.20 м, 2H	-0.42	8.30 м, 2H	-0.32	$2N^{3'}H$
8.19 с, 2H	-0.21	8.23 с, 2H	-0.17	8.12 с, 2H	-0.28	8.10 с, 2H	-0.30	$2C^7H$
7.85 д, J =8.0 Гц, 2H	-0.12	7.89 д, J =8.0 Гц, 2H	-0.08	7.29 д, J =8.0 Гц, 2H	-0.68	7.30 д, J =8.0 Гц, 2H	-0.67	$2C^5H_{(Ar)}$
7.32 м, 2H	+0.09	7.33 м, 2H	+0.10	7.00 м, 2H	-0.23	7.02 м, 2H	-0.21	$2C^3H_{(Ar)}$
7.05 м, 2H	+0.16	7.00 м, 2H	+0.11	6.64 м, 2H	-0.25	6.69 м, 2H	-0.20	$2C^2H_{(Ar)}$
6.98 м, 2H	+0.14	6.94 м, 2H	+0.10	6.58 м, 2H	-0.26	6.50 м, 2H	-0.34	$2C^4H_{(Ar)}$
5.83 м, 2H	-0.095	5.86 м, 2H	-0.065	5.88 м, 2H	-0.045	5.84 м, 2H	-0.085	$2C^{10}H_{(allyl)}$
5.17 м, 4H	+0.035	5.28 м, 4H	+0.145	5.17 м, 4H	+0.035	5.19 м, 4H	+0.05	$2C^{11}H_{2(allyl)}$
4.00 м, 4H	-0.23	4.04 м, 4H	-0.19	3.82 м, 4H	-0.41	3.90 м, 4H	-0.33	$2C^9H_{2(allyl)}$

На відміну від попередніх сполук, сигнали протону N^3H групи координованих молекул ліганда в спектрах ЯМР ^1H КС **183**, **184** зміщені в слабе поле на $\Delta\delta_{(NH)}=+0.714/+0.71$ м.ч. (табл. 5.21), що пов'язано з участю їх у формуванні міжмолекулярних водневих зв'язків, аналогічно КС **171**. Сигнал протона N^3H КС **185** зазнає ще більш суттєвого зміщення в слабе поле на $\Delta\delta_{(NH)}=+2.23$ м.ч, що викликано входженням його у новосформований тетрагідропіримідин-2(1H)-тіоновий цикл. Спільним в спектрах ЯМР ^1H КС **183**, **185** є досить істотний зсув сигналів протонів $C^5H_{(Ar)}$, $C^4H_{(Ar)}$ в сильне поле на $\Delta\delta_{Ar}=-(0.59-0.41)$ м.ч., що опосередковано вказує на утворення зв'язку Pd-O. Відмінною рисою спектрів ЯМР ^1H даних комплексів є наявність сигналів протонів алільного фрагменту в КС **183** і відсутність таких у спектрах КС **185**. Натомість, в сильному полі КС **185** присутні сигнали протонів C^9H_2 , $C^{10}H_2$, $C^{11}H$ тетрагідропіримідин-2(1H)-

тіонового циклу, а також сигнали протонів приєднаного до нього етанолу $C^{12}H_2$, $C^{13}H_3$ (рис. 5.56). Слід також зазначити, що аксіальне і екваторіальне розміщення протонів при атомах C^9 , C^{10} сприяє їх розщепленню в спектрах на мультиплети при 4.4, 4.03, 2.19 та 1.99 м. ч. (табл. 5.21, рис. 5.56).

Таблиця 5.21 – Хімічні зсуви (δ , м.ч.) в ЯМР ^1H КС **183–185**

183	$\Delta\delta$	184	$\Delta\delta$	185	$\Delta\delta$	Віднесення
11.457 с, 1H	-0.023	– / 11.46 с, 1H, N^5H	– / -0.02	–	–	N^2H
–	–	– / 10.15 с	– / +0.23	–	–	ОН
9.334 т, $J=5.6$ Гц, 1H	+0.714	9.33 т, $J=5.1$ Гц / 8.60 т, $J=5.4$ Гц, N^6H , 1H	+0.71 / -0.02	10.85 с, 1H	+2.23	N^3H
8.26 с, 1H	-0.14	8.29 с, 1H / 8.47 с, 1H, $C^{18}H$	-0.11 / +0.07	8.59 с, 1H	+0.19	C^7H
7.38 д, $J=8.0$ Гц, 1H	-0.59	7.95 д, $J=7.8$ Гц 1H / 8.07 д, $J=7.8$ Гц, $C^{17}H_{Ar}$, 1H	-0.02 / +0.10	7.56 д, $J=8.1$ Гц, 1H	-0.41	$C^5H_{(Ar)}$
7.32 т, $J=8.3$ Гц, 1H	+0.09	7.53 т, $J=8.4$ Гц, 1H / 7.30 т, $J=8.4$ Гц, 1H, $C^{16}H_{Ar}$	+0.30 / +0.07	7.35 т, $J=7.8$ Гц, 1H	+0.12	$C^3H_{(Ar)}$
6.85 д, $J=8.0$ Гц, 1H	-0.04	6.97–6.83 м, 2H, $C^{3,17}H_{Ar}$	+0.08	6.83 д, $J=8.0$ Гц, 1H	-0.06	$C^2H_{(Ar)}$
6.60 т, $J=7.3$ Гц, 1H	-0.24	6.72–6.52 м, 2H, $C^{5,15}H_{Ar}$	-0.12	6.63 т, $J=7.5$ Гц, 1H	-0.21	$C^4H_{(Ar)}$
5.88–5.82 м, 1H	-0.045	6.32–6.15 м, 1H / 5.98–5.81 м, 1H, $C^{21}H$	+0.395 / +0.055	4.76 с, 1H, $C^{11}H^*$; 4.4 м, 1H, $C^{9a}H^*$; 4.03 м, 1H, $C^{9b}H^*$; 3.63 м, 1H, $C^{12a}H_2^{**}$; 3.52 м, 1H, $C^{12b}H_2^{**}$; 2.19 м, 1H, $C^{10a}H^*$; 1.99 м, 1H, $C^{10b}H^*$; 1.14 м, 3H, $C^{13}H_3^{**}$		$C^{10}H_{(allyl)}$
5.21 дд, $J=17.2$, 11 Гц, 2H	+0.075	5.11–5.07 м, 2H / 5.20–5.18 м, 2H, $C^{22}H_2$	-0.025 / +0.065			$C^{11}H_{2(allyl)}$
3.96 м, 2H	-0.27	3.83 м, 2H / 4.21 м, 2H, $C^{20}H_2$	-0.4 / -0.02			$C^9H_{2(allyl)}$

* – сигнали протонів тетрагідропіримідин-2(1H)-тіонового циклу;

** – сигнали протонів етанолу.

На відміну від КС **183**, **185**, в спектрі ЯМР ^1H КС **183** присутні два набори сигналів різнотипно координованих молекул ліганда. У порівнянні з вихідним карботіоамідом H_2L^{23} , сигнали протонів тридентатно координованого ліганду зміщуються як в слабке, так і сильне поле. При цьому сигнали протонів монодентатно координованої молекули ліганду зміщуються незначно (табл. 5.21). Винятком є положення сигналу ОН ($\Delta\delta_{OH}=+0.23$ м.ч.), що пов'язано з участю цієї групи у формуванні як внутрішньомолекулярних, так і міжмолекулярних водневих зв'язків.

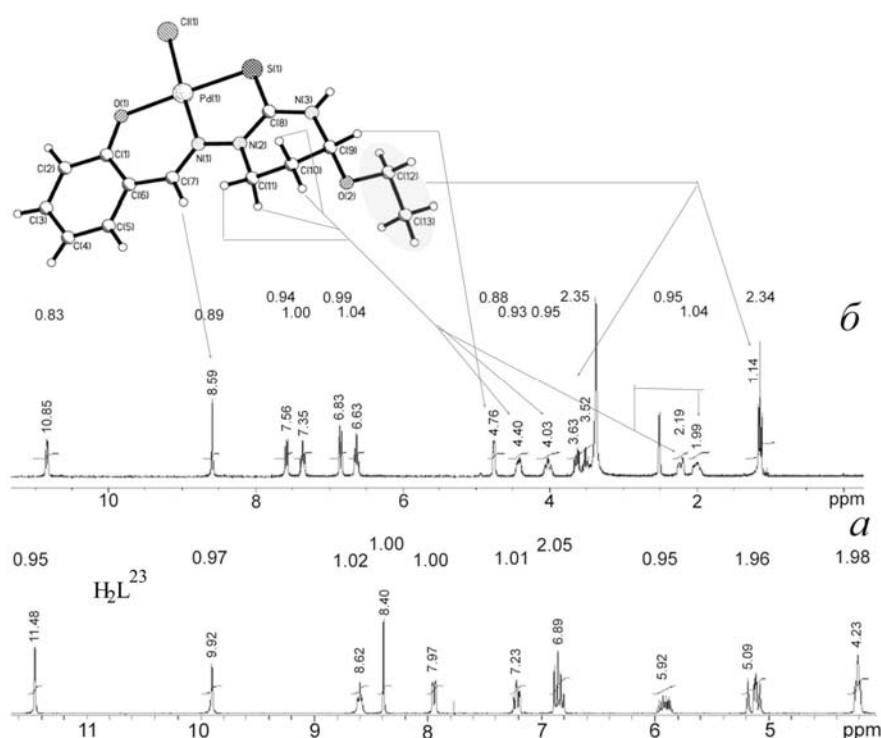


Рисунок 5.56 – Спектр ЯМР ^1H H_2L^{23} (a) та комплексу **185** (б)

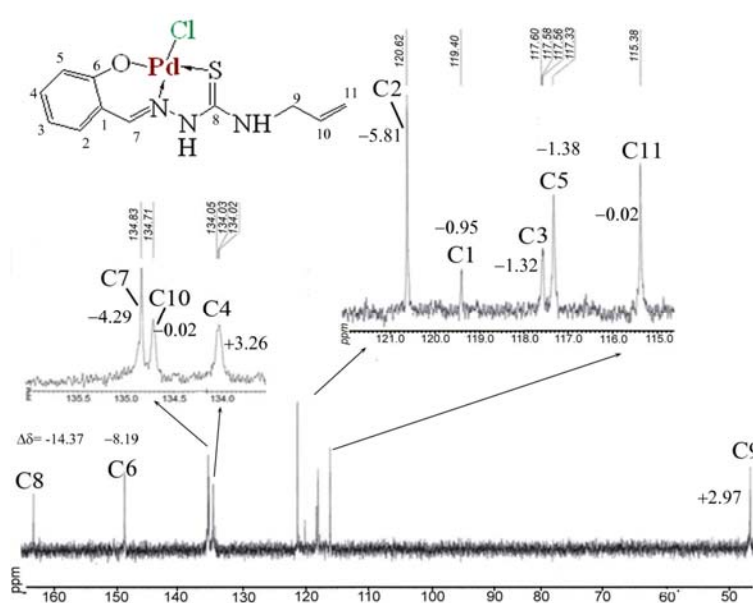


Рисунок 5.57 – Спектр ЯМР ^{13}C КС**183**

В спектрі ЯМР ^{13}C комплексів **183–185** найбільш істотного зсуву в сильне поле зазнають сигнали атомів карбону C^6 ($\Delta\delta = -5.79 - (-8.19)$ м.ч.), C^7 ($\Delta\delta = -4.22 - (-4.29)$ м.ч.), C^8 ($\Delta\delta = -14.37 - (-15.68)$ м.ч.), табл. 5.22), безпосередньо зв'язаних з киснем, нітрогеном і сульфуром, які приймають участь у формуванні координаційних зв'язків $\text{Pd}-\text{O}$, $\text{Pd}-\text{N}$ та $\text{Pd}-\text{S}$. Крім того, відповідного зсуву зазнають також і сигнали карбонів C^2 ($\Delta\delta = -5.61 - (-6.08)$ м.ч.) та C^4 ($\Delta\delta = +3.26 - (+3.38)$ м.ч.), що знаходяться в *орто*- і *пара*-положенні до вуглецевого ланцюга (рис. 5.57). В спектрі КС **205** із двох наборів сигналів, найбільш суттєвого зміщення зазнають сигнали карбонів тіольної форми хелатно координованого ліганду, в той час як сигнали атомів карбонів монодентатно координованого ліганду зсуваються незначно (табл.

5.22). На основі отриманих даних побудовано діаграми хімічних зсувів сигналів ^{13}C та ^1H (рис. 5.58). Аналіз діаграми хімічних зсувів сигналів ^{13}C

Таблиця 5.22 – Хімічні зсуви (δ , м.ч.) в ЯМР ^{13}C КС **183–185**

183	$\Delta\delta$	184		$\Delta\delta$		185	$\Delta\delta$	Віднесення
		тіольна	тіонна	тіольна	тіонна			
162.63	-14.37	161.32	176.97 C^{19}	-15.68	-0.03	162.63	-14.37	C^8 (п)
148.13	-8.19	150.53	158.00 C^{13}	-5.79	+1.68	148.24	-8.08	C^6 (п)
134.83	-4.29	134.88	140.00 C^{18}	-4.24	+0.88	134.90	-4.22	C^7
134.71	-0.02	134.79	134.79 C^{21}	+0.06	+0.06	—	—	C^{10}
134.03	+3.26	134.15	131.75 C^{15}	+3.38	+0.98	134.20	+3.34	C^4
120.62	-5.81	120.35	126.98 C^{17}	-6.08	+0.55	120.82	-5.61	C^2
119.40	-0.95	119.93	121.00 C^{12}	-0.42	+0.65	119.45	-0.90	C^1 (п)
117.60	-1.32	117.56	119.15 C^{16}	-1.36	+0.23	117.80	-1.12	C^3
117.33	-1.38	117.05	116.47 C^{22}	+1.10	+0.52	117.32	+1.37	C^5
115.38	-0.02	115.15	116.08 C^{14}	-0.25	+0.68	—	—	C^{11} (п)
48.68	+2.97	48.63	46.84 C^{20}	+2.92	+1.13	—	—	C^9 (п)
—	—	—	—	—	—	47.88 C^{9*} , 78.32 C^{11*} , 61.55 C^{12*} , 28.45, C^{10*} , 15.11 C^{13*} .		

$\text{C}^{9*}-\text{C}^{13*}$ – сигнали атомів карбону тетрагідропіримідин-тіонового циклу.

показав, що хелатний спосіб координації карботіоаміду H_2L^{23} в досліджуваних комплексах супроводжується значним зміщенням в ЯМР ^{13}C сигналів C^6 , C^7 , C^8 , безпосередньо зв'язаних з донорними атомами O,N,S, через які відбувається формування зв'язків M-O, M-N, M-S (рис. 5.58a).

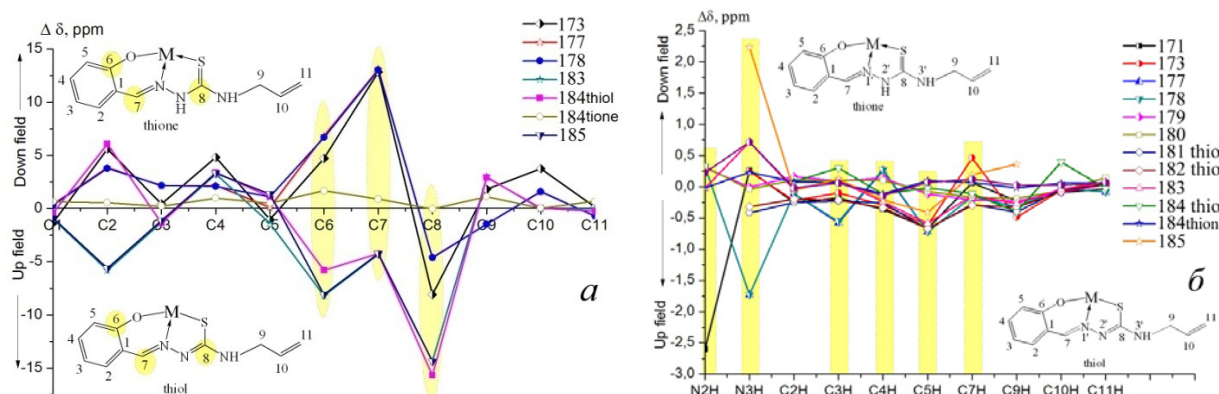


Рисунок 5.58 – Діаграми хімічних зсувів сигналів ^1H (a) та ^{13}C (б) в спектрах ЯМР КС **171-185**.

Аналогічна діаграма хімічних зсувів відповідних сигналів протонів досліджуваних сполук (рис. 5.58б) показала, що хелатний спосіб координації ліганду супроводжується значним зміщенням протонів N^2H і N^3H карботіоамідної групи, що зумовлено формуванням п'ятичленного

металоциклу, до якого входить протон $N^2'H$. При цьому протон $N^3'H$ знаходиться в близькості до групи $C=S$, яка бере участь у формуванні зв'язку $M\leftarrow S$ або $M-S$. Крім того, істотного зсуву зазнають також і сигнали протонів C^7H азометинової групи та C^5H , C^4H , C^3H фенокисьного ядра, що знаходяться в *орто*- і *пара*-положенні до основного вуглецевого скелету.

MALDI-TOF мас-спектрометрія комплексів 171, 172. Незважаючи на наявність даних РСА КС **171**, **172**, ми стикнулися з проблемою визначення остаточного їх якісного складу. Адже, за даними РСА не виявлено протон OH групи однієї з координованих молекул карботіоаміду в КС **172**. Крім того, присутність зовнішньосферного аніону хлору в КС **171** також поставило під сумнів остаточний склад даного комплексу. Тому ми застосували додатковий метод дослідження – MALDI мас-спектрометрію.

Аналіз MALDI мас-спектру КС **171** показав наявність патерну з масою 526.57 m/z , що відповідає молекулярному іону $C_{22}H_{24}N_6CoO_2S_2$ ($[Co(HL^{23})_2]Cl - HCl$) (рис. 5.59). Як впливає з наведених даних, в умовах проведення мас-спектрів, зовнішньосферний аніон миттєво відщеплюється. На відміну від даного спектру, мас-спектр комплексу **172** містить декілька піків, що відповідають фрагментам: $[C_{22}H_{25}N_6NiO_2S_2-CH_2 + \text{синапова кислота}]$ 737 m/z , $[C_{22}H_{25}N_6NiO_2S_2+NO_3 + H_2O]$ 607 m/z та $[C_{22}H_{25}N_6NiO_2S_2-CH_2]$ 513 m/z (рис. 5.59). Таким чином, патерн з масою 607 m/z повністю відповідає запропонованому складу комплексу **172**.

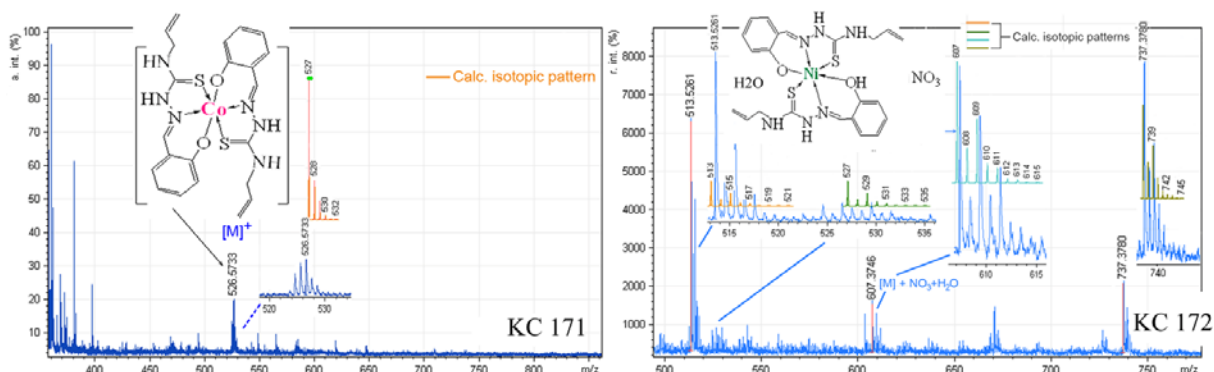


Рисунок 5.59 – MALDI-TOF мас-спектри комплексів **171**, **172**

Таким чином, на основі результатів підрозділу 5.2 встановлені наступні закономірності:

- в спектрах ЕСП координація тіонної форми ліганду супроводжується гіпсохромним зміщенням СП $n \rightarrow \pi^*(C=N)$, в той час як тіольної – батохромним зміщенням даних смуг поглинання, що зумовлено утворенням спряженої системи подвійних зв'язків $-C=N-N=C-$. Батохромне зміщення СП $n \rightarrow \pi^*(C=N)$ домінує також і в спектрах комплексів з одночасною координацією двох таутомерних форм ліганду, що викликано утворенням хелатних металоциклів саме тіольною формою карботіоаміду. Смуги поглинання, які відповідають переходам з переносом заряду з ліганду на метал (ППЗЛМ) проявляються в діапазоні $24000-30000 \text{ см}^{-1}$, що залежить від способу координації ліганду та природи металу;
- в ІЧ-спектрах комплексів хелатний спосіб координації ліганду призводить до істотного зміщення СП $\nu(C=S)$ ($\Delta\nu = 15-40 \text{ см}^{-1}$), а монодентатний – до незначного зміщення ($\Delta\nu = 3-5 \text{ см}^{-1}$). У спектрах КС з координацією лише тіольної таутомерної форми карботіоаміду СП $\nu(C=S)$ відсутня, що зумовлено утворенням одинарного зв'язку $C-S$ з коливанням при $1247-1220 \text{ см}^{-1}$. Крім того, різнотипна координація (хелатним та нехелатним способом) двох молекул ліганду супроводжується розщепленням СП $\nu(NH)$ на чітко виражений дублет з одночасним зміщенням його піків у високочастотну ($\Delta\nu=+113/+27 \text{ см}^{-1}$) і низькочастотну ($\Delta\nu=-30/-44 \text{ см}^{-1}$) область (відносно ліганду);
- координація тіонної форми карботіоаміду супроводжується збільшенням енергії зв'язку $S2p$ в спектрах РФС на $\Delta E=0.5-0.9 \text{ eV}$, що обумовлено формуванням зв'язку $M \leftarrow S$. Тіольна форма ліганду призводить до збільшення значення $E S2p$ лише на $0.1-0.2 \text{ eV}$;
- хелатний спосіб координації карботіоамідів в досліджуваних комплексах супроводжується значним зміщенням в ЯМР ^{13}C сигналів карбонів, безпосередньо зв'язаних з донорними атомами O,N,S, через які відбувається формування зв'язків $M-O$, $M-N$, $M-S$. В спектрах ЯМР ^1H відбувається значне зміщення протонів NH карботіоамідної групи, що зумовлено формуванням п'ятичленного металоциклу, до якого входить протон NH . Крім того, істотного зсуву зазнають також і сигнали протонів

HC=N та H^{3,4,5} феноксильного ядра, що знаходяться в *орто*- і *пара*-положенні до (OH)_{Ph} групи та основного вуглецевого скелету, які беруть участь в утворенні хелатних металоциклів.

Результати даного підрозділу можуть стати наочним посібником для вищих навчальних закладів при вивченні будови координаційних сполук. В ньому показано, що за відсутності рентгеноструктурних даних, застосування сукупності фізичних методів дослідження, таких як ЕСП, ІЧ, РФС, ЯМР ¹H і ¹³C та мас-спектрометрії, є цілком ефективним у вивченні конкурентної координації органічних молекул-лігандів в координаційних сполуках. За допомогою даних методів з великою точністю можна досліджувати координацію різних таутомерних та ізомерних форм лігандів, визначати склад зовнішньої та внутрішньої сфери комплексів, встановлювати ступінь окиснення центрального атому. На теперішній час в Україні для дослідження координаційних сполук широко застосовують методи ІЧ, ЕСП, в той час як спектроскопія ЯМР (яка є основною в дослідженні органічних сполук), РФС (зазвичай використовують тільки для дослідження неорганічних об'єктів, в основному металічних поверхонь) та мас-спектрометрія не є такими поширеними. Звичайно, що для цих методів є деякі обмеження в дослідженнях (наприклад, важливим є розчинність комплексів у відповідних розчинниках, що не завжди є можливим, а в деяких сполуках відбувається зміна координаційного поліедру при розчиненні в ДМСО та повна перекоординація ліганду.). Крім того, парамагнітність багатьох металів (Fe³⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺) ускладнює або унеможливорює інтерпретацію спектрів ЯМР. Найефективнішим в таких випадках є застосування методів РФС та ІЧ. В західних країнах з успіхом застосовують твердотільний ЯМР. На жаль, в нашій країні методи ЯМР, РФС та мас-спектрометрії є мало доступними для навчання та застосування їх на практиці. Адже необхідні прилади є лише в таких містах як Київ, Львів, Харків, в той час як в західних країнах вони мають широке застосування не тільки в дослідних лабораторіях інститутів чи університетів, але, навіть, в коледжах та деяких школах.

5.3 *N*-Аліл-2-(2-гідроксибензиліден)гідразинкарботіоамід H_2L^{23} як реагент для визначення, вилучення та розділення Ru(III), Rh(III) і Pd(II) в сумісній їх присутності

Аналіз літературних джерел за останні 5 років показав (розділи 1.1 та 1.1.4), що попит в країнах Європи на розробку простих лабораторних методів вилучення платинових металів (особливо Ru, Rh і Pd) зростає із-за стрімкого розвитку паливно-енергетичного комплексу та погіршення стану забруднення довкілля вихлопними газами [124, 492, 553, 554], що містять ПМ, які використовують як автомобільні каталізатори нового покоління. Одним з найпростіших методів у вирішенні цієї проблеми є розробка екстракційно-фотометричного методу з підбором найуніверсальнішого аналітичного реагенту для вилучення ПМ в сумісній присутності. В розділі 3.5 показано, що такими реагентами можуть виступати 2-гідроксибензиліден-бензогідразиди $\text{H}_2\text{L}^1\text{--H}_2\text{L}^{12}$. Утворення комплексів **173**, **175**, **181**, **182**, **184** свідчить про те, що, аналогічно реагентам $\text{H}_2\text{L}^1\text{--H}_2\text{L}^{12}$, тридентатний карботіоамід H_2L^{23} (в залежності від рН або природи середовища синтезу) також може реагувати як дианіон, утворюючи комплекси молекулярного або аніонного типу. Останні, в свою чергу, можуть утворювати з основними барвниками (R^+) іонні асоціати за схемою¹:



Як наслідок, такі іонні асоціати (ІА) екстрагуються різними полярними та неполярними розчинниками, що стає приводом їх дослідження для розробки екстракційно-фотометричного методу визначення та вилучення ПМ.

Аналогічно розділу 3.5, в ролі основного барвника використано астрафлосин (AF), солі якого є стійкими в кислих та лужних середовищах.

Для визначення оптимальних умов утворення та екстракції ІА Ru(III), Rh(III) і Pd(II) досліджено вплив рН на процес комплексоутворення (рис. 5.60 а). З побудованих кривих визначено оптимальний відрізок рН з відповідним «плато», в якому спостерігається максимальне вилучення ІА Ru(III), Rh(III) і

¹ Аналогічно схемі 3.9, розділ 3.

Pd(II). Порівняння діапазонів $pH_{\text{опт.}}$ утворення ІА Ru(III), Rh(III) і Pd(II) показало, що вони відрізняються і, аналогічно до ІА на основі гідразидів, мають точку, в якій один метал вилучається максимально, а інший мінімально (при pH 4.5 вилучення Ru(III) відбувається мінімально, а Rh(III) максимально, при pH 6.5 – Pd(II) мінімально, а Ru(III)/Rh(III) максимально). Криві залежності оптичної густини від часу нагрівання систем показали різну швидкість утворення іонних асоціатів (рис. 5.60 б): рівновага утворення ІА Pd(II) досягається за 5, Rh(III) – 20-25, Ru(III) – 35-40 хв. Експериментально встановлено, що, на відміну від ІА Ru(III) і Rh(III), рівновага утворення ІА Pd(II) настає уже при кімнатній температурі через 20 хвилин перемішування вихідних компонентів, що використано для розробки методики екстракційно-фотометричного визначення та поетапного розділення цих елементів з модельних розчинів їх хлоридів (див. далі).

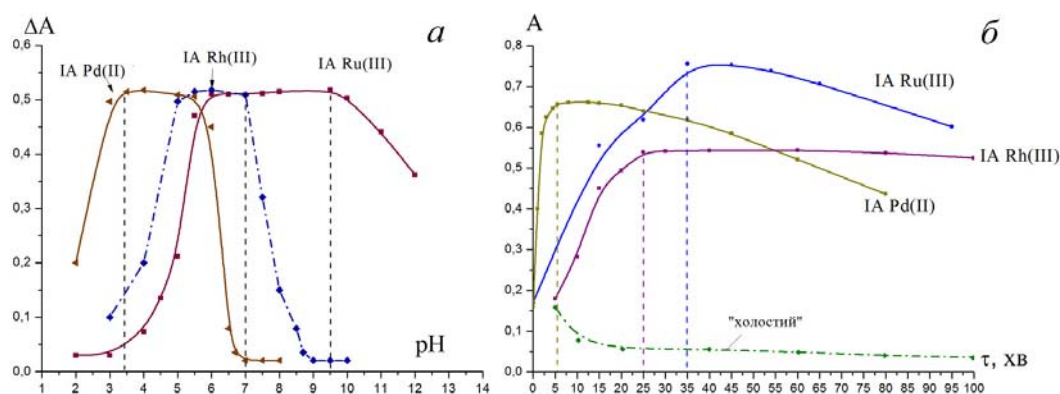


Рисунок 5.60 – Залежність оптичної густини екстрактів ІА Ru (3), Rh (2), Pd (1) від pH (а) та часу нагрівання (б) ($C_{H_2L(23)}=4 \times 10^{-4} M$; $C_{AF}=6 \times 10^{-5} M$; $C_M=2 \times 10^{-5} M$; $l=0.3$ см; $\lambda=540$ нм, 1' – «холостий» дослід)

Дослідження впливу сторонніх іонів показало, що утворенню ІА Ru(III), Rh(III) і Pd(II) не заважають іони лужних та лужно-земельних елементів, а також катіони Cu^{1+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Al^{3+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} , Ru^{3+} , Rh^{3+} , Ir^{3+} і аніони SO_4^{2-} , Cl^- , CH_3COO^- , $H_2PO_4^-$, NO_3^- , CO_3^{2-} . Заважають визначенню іони Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ru^{4+} , методики вилучення яких запатентовані нами в патентах України № 15575 і 16213 [431, 433].

Результати підбору оптимальних екстрагентів для досліджуваних систем $M-H_2L^{23}$ -AF показали, що найефективнішими екстрагентами для ІА Ru(III) виявилися етилацетат ($R=97.12\%$), бутилацетат ($R=97.02\%$) та CCl_4

($R=96.54\%$), для Rh(III) – бензол ($R=90.92\%$), толуол ($R=90.68\%$), а для Pd(II) – бутилацетат ($R=90.65\%$) та суміш $\text{CHCl}_3:\text{CCl}_4=1:1.5$ ($R=95.75\%$) (табл. 5.23). В оптимальних умовах комплексоутворення та екстракції визначено склад ІА методом ізомолярних серій та зсуву рівноваг (рис. 5.61).

Криві ізомолярних серій в системі Pd- H_2L^{23} -АФ перегинаються при співвідношенні компонентів $M:L = 1:1$ та $M:AF = 1:1$ (рис. 5.61 а), в той час як в системі Ru/Rh- H_2L^{23} -АФ – при співвідношенні $M:L = 1:2$, а $M:AF = 1:1$ (рис. 5.61 в), що відповідає наступній формулі ІА: $AF[\text{Pd}(\text{L}^{23})\text{Cl}]$, $AF[\text{Ru}(\text{L}^{23})_2]$, $AF[\text{Rh}(\text{L}^{23})_2]$.

Таблиця 5.23 – Результати розрахунку ступенів вилучення (R , %) та коефіцієнтів розподілу (D , %) ІА Ru(III), Rh(III) та Pd(II) з H_2L^{23} та АФ

Комплекс	Розчинник	C_m до екстракції (мг/см ³)	C_m після екстракції (мг/см ³)	R , %	D
$AF[\text{Ru}(\text{L}^{23})_2]$	Бензол	0.325	0.0146	95.50	21.22
	Толуол	0.325	0.0202	93.77	15.05
	<i>o,n</i> -Ксилол	0.325	0.0177	94.53	17.28
	Етилацетат	0.325	0.0094	97.12	33.72
	Бутилацетат	0.325	0.0097	97.02	32.56
	CCl_4	0.325	0.0112	96.54	27.90
$AF[\text{Rh}(\text{L}^{23})_2]$	Бензол	0.228	0.0207	90.92	10.03
	Толуол	0.228	0.0212	90.68	9.73
	Етилбензол	0.228	0.0523	77.05	3.36
	<i>o,n</i> -Ксилол	0.228	0.0610	73.25	2.74
	Ізоамілацетат	0.228	0.0681	70.12	2.35
	$\text{CHCl}_3:\text{CCl}_4$ (1.5:1)	0.228	0.0388	83.00	4.88
$AF[\text{Pd}(\text{L}^{23})\text{Cl}]$	Бензол	0.437	0.1623	62.85	1.69
	Толуол	0.437	0.1432	67.23	2.05
	Етилбензол	0.437	0.0474	89.15	8.22
	Бутилацетат	0.437	0.0409	90.65	9.70
	<i>o,n</i> -Ксилол	0.437	0.0832	80.95	4.25
	$\text{CHCl}_3:\text{CCl}_4$ (1.5:1)	0.437	0.0186	95.75	22.53

Встановлений склад ІА підтверджено також і методом зсуву рівноваг (рис. 5.61 б, г). Криві графічної залежності $\lg(A_x/A_\infty - A_x) = f(\lg C_L)$ (де C_L – концентрація H_2L^{23} , A_x – оптична густина екстракту в точці кривої насичення, A_∞ – максимальна оптична густина екстракту) мають форму прямої з кутом нахилу $45^\circ/45^\circ$ (для Pd- H_2L^{23} -АФ, рис. 5.61 б) та $64/62^\circ$ і $47/42^\circ$ (для Ru/Rh- H_2L^{23} -АФ, рис. 5.61 г), що відповідає співвідношенню $M:L = 1:1:1$ та $1:2:1$. Визначені основні хіміко-аналітичні характеристики досліджуваних ІА

Ru(III), Rh(III) і Pd(II) (табл. 5.24), які показують відмінну стійкість, достатньо широкий інтервал $pH_{\text{опт}}$ їх утворення, хорошу чутливість та широкий діапазон лінійності градуувального графіка, що характеризує карботіоамід H_2L^{23} як ефективний універсальний аналітичний реагент для визначення та вилучення зазначених елементів.

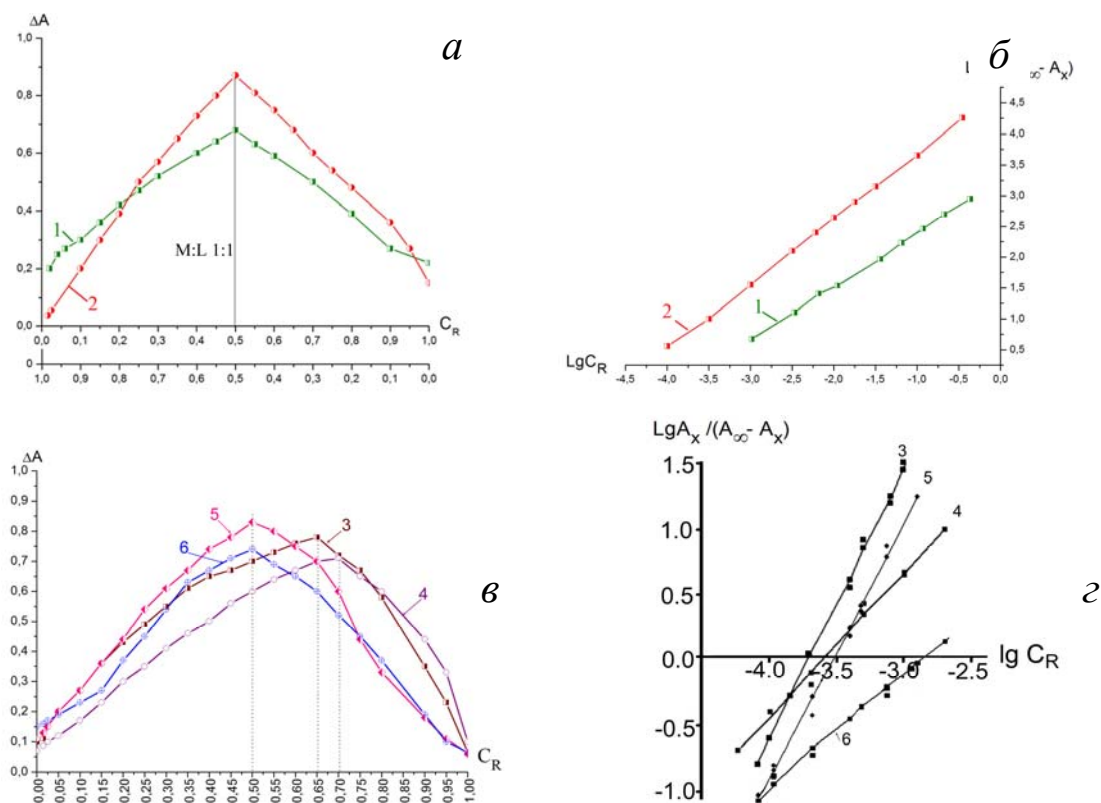


Рисунок 5.61 – Метод ізомолярних серій (*a*, *б*) та зсуву рівноваг (*б*, *з*) у визначенні співвідношення $M:L$ та $M:AF$:

a – сумарна концентрація $Pd+H_2L^{23}$ або $Pd+AF=1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $pH=4$;
1 – $Pd: H_2L^{23}$, 2 – $Pd:AF$.

б – сумарна концентрація $M+H_2L^{23}$ або $M+AF=1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, 3 – $Ru: H_2L^{23}$, $pH=8.5$;
4 – $Rh: H_2L^{23}$, $pH=6.0$; 5 – $Ru:AF$, 6 – $Rh:AF$,
 $l=0.3$ см; $\lambda=540$ нм

б – 1 – $Pd: H_2L^{23}$ ($tg\beta=tg45^\circ=1$),
2 – $Pd:AF$ ($tg\alpha=tg45^\circ=1$).

з – 3 – $Ru: H_2L^{23}$ ($tg\beta=tg64^\circ=2$);
4 – $Ru:AF$ ($tg\alpha=tg47^\circ=1$);
5 – $Rh: H_2L^{23}$ ($tg\beta=tg62^\circ=2$);
6 – $Rh:AF$ ($tg\alpha=tg42^\circ=1$)

Таблиця 5.24 – Основні хіміко-аналітичні характеристики ІА Ru, Rh і Pd

ІА	$pH_{\text{опт}}$	$\epsilon \times 10^5$ $l \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	Діапазон лінійності ГГ, мг/см ³	МВ, мг/см ³	$K_n 10^{-9}$ $n=5$
AF[PdL ²³ Cl]	3.5–5.5	0.85	0.004–8.9	0.0045	0.095
AF[Rh(L ²³) ₂]	5.5–7.5	0.88	0.008–7.1	0.0085	0.029
AF[Ru(L ²³) ₂]	6.0–10.0	0.75	0.01–5.83	0.0185	0.185

МВ – нижня межа визначення концентрацій; ГГ- градуувальник графік.

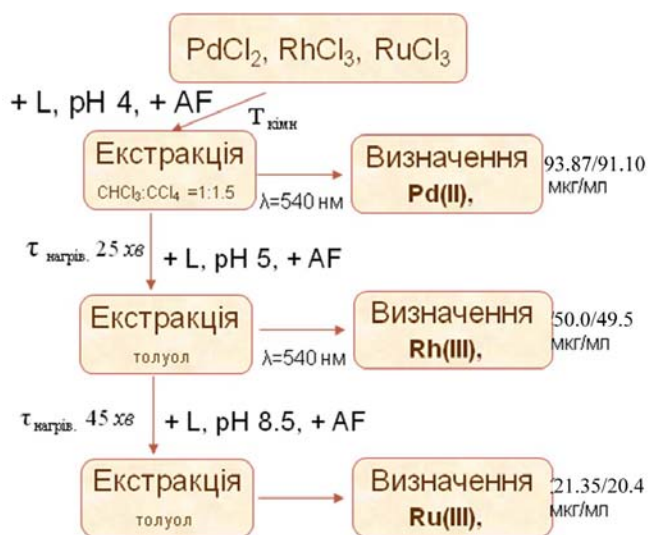


Схема 5.17 – Схема методики екстракційно-фотометричне розділення Pd(II), Rh(III), Ru(III)

Тому на основі даних результатів розроблено методику екстракційно-фотометричного поетапного розділення Ru(III), Rh(III) і Pd(II) із модельних розчинів хлоридів в сумісній їх приступності, описану в розділі 2 та представлену на схемі 5.17.

5.4. Висновки до розділу 5

- На прикладі взаємодії d-металів з *N*-(піридин-2-іл)морфолін-4-карботіоамідом (**HL**¹⁷) та 1-аліл-3-(піридин-2-іл)тіосечовиною (**HL**¹⁸) показано вплив дентатності і умов синтезу на спосіб координації лігандів:
 - показано, що, незважаючи на наявність в молекулі **HL**¹⁷ п'яти донорних нуклеофільних центрів, стеричне розташування їх зумовлює тільки бідентатну координацію ліганду до іонів металів атомом нітрогену піридинового ядра та сульфуру карботіоамідного фрагменту. Стабільність тійонної форми ліганду у відповідних умовах синтезу (pH 2-4) сприяє отриманню комплексних сполук прогнозованої будови переважно катіонного типу, які є розчинними у воді, що робить їх перспективними для біодосліджень;
 - виявлено схильність **HL**¹⁷ до перетворень при зміні pH та природи розчинника. В середовищі сильної основи (піридину) даний карботіоамід піддається етанолізу з утворенням 2-(етокситіоксометил)амінопіридину, який в подальшому координується до центрального іона металу бідентатно, утворюючи молекулярний комплекс з співвідношенням $\text{M:L}=1:1$. Під дією соляної кислоти протікають процеси гідролізу та окиснення тіосечовини **HL**¹⁷, що призводить до утворення сечовини (*N*-(піридин-2-іл)морфолін-4-карбоксаміду) і сірчаної кислоти. Остання реагує з етанолом з утворенням моноетанолсульфату, який в подальшому

координується до центрального іона металу. В результаті утворюється змішанолігандний комплекс з координацією до іону металу обох побічних продуктів реакції. Повільна взаємодія **HL**¹⁷ з CuCl₂ з доступом повітря та світла також призводить до окиснення тіосечовини **HL**¹⁷ в сечовину з наступною її бідентатно-хелатною координацією до іона металу через стадію окисно-відновних перетворень Cu(II)→Cu(I)→Cu(II), ймовірно, під дією купруму, як каталізатора. Утворення таких змішанолігандних комплексів не є прогнозованим та викликане побічними процесами реакцій комплексоутворення, однак, методики їх синтезу є відтворюваними;

с) в середовищі етанолу або хлороформу карботіоаміди **HL**¹⁷ та **HL**¹⁸ переходять в тіольну таутомерну форму з подальшою N,S-координацією в формі моноаніону та утворенням комплексів молекулярного типу. Формування таких комплексів є прогнозованим і, дотримуючись наведених умов, можна проводити їх керований синтез.

2. Визначено умови утворення різних поліморфних модифікацій комплексів Ni(II) і Pd(II) з **HL**¹⁷. Повільна взаємодія вихідних компонентів при кімнатній температурі призводить до кристалізації комплексів в триклінній поліморфній модифікації з більшою щільністю упаковки їх молекул. Нагрівання вихідних компонентів та прискорена при цьому швидкість кристалізації призводить до утворення кристалів моноклінної сингонії з меншою щільністю упаковки. Поліморфні модифікації відрізняються виключно характером міжмолекулярних взаємодій та мають різну розчинність (моноклінна КС розчинна у воді, триклінна – розчинна тільки в етанолі при нагріванні).

3. Встановлено, що біслігандні комплекси з N,S-хелатною координацією карботіоамідів та однаковою плоскочватратною будовою координаційного вузла мають різну стереобудову, обумовлену відмінністю координованих в них таутомерних форм ліганду. Тіонна таутомерна форма сприяє *транс*-положенню тіосечовин, в той час тіольна – *цис*-положенню. При цьому, шестичленні хелатні металоцикли, утворені біслігандною N,S-координацією тіонної форми карботіоаміду в

транс-положенні, мають конформацію «сходина», а металоцикли, утворені тіольною таутомерною формою – конформацію «напівкрісла».

4. В змішанолігандному комплексі з плоскоквратною будовою координаційного поліедру, сформованого N,S-координованою молекулою карботіоаміду, хлорид-аніоном та молекулою трифенілфосфіну, остання завжди координується «м'яким» атомом фосфору та займає *транс*-положення в поліедрі відносно «м'якого» атому нітрогену, в той час як більш «жорсткий» хлорид-аніон – *транс*-положення до сульфуру імідотіольної групи.
5. Встановлено, що незалежно від умов синтезу комплексів, полідентатні 2-(4,6-диметилпіримідин-2-іл)-N-фенілгідразинкарботіоамід (H_2L^{19}) та 2-(5,6-диметил-4-оксо-3,4-дигідротієно[2,3-*d*]піримідин-2-іл)-N-фенілгідразинкарботіоамід (H_2L^{20}) координуються бідентатно з реалізацією п'ятичленних хелатних металоциклів. При цьому диметил-заміщене піримідинове ядро або тієнопіримідиновий гетероцикл не приймають участі в формування координаційного зв'язку, що пов'язано з несприятливим (для утворення більш стійких п'яти- і шестичленних металоциклів) розташуванням в них атомів нітрогену. Підвищення рН середовища синтезу сприяє переходу ліганду при комплексоутворенні в тіольну таутомерну форму з координацією в моноаніонній формі та внутрішньомолекулярною міграцією подвійного зв'язку. При переході H_2L^{20} в тіольну таутомерну форму утворюється спряжена система подвійних зв'язків $-C=N-N=C-$, що робить можливим участь в координації донорних атомів гетероциклічного замісника тільки при умові місткової координації ліганду з утворенням поліядерних координаційних сполук.
6. На прикладі взаємодії платинових метлів з 2-(2-гідроксибензоїл)-N-метилгідразинкарботіоамідом (H_3L^{21}) та N-аліл-2-(2-гідроксибензиліден)гідразинкарботіоамідом (H_2L^{23}) показано, що збільшення кількості донорних центрів в молекулі ліганду не тільки підвищує його дентатність, але і сприяє проходженню реакцій внутрішньомолекулярної гетероциклізації з наступним формуванням

фізіологічно активних сполук іншого класу (2-(5-меркапто-4-метил-4*H*-[1,2,4]триазол-3-іл)фенолу у випадку перегрупування H_3L^{21} та 2-(4-аліл-5-меркапто-4*H*-1,2,4-триазол-3-іл)-фенолу або 4-етокси-1-(2-гідроксибензиліденаміно)тетрагідропіримідин-2(1*H*)-тіону у випадку перегрупування H_2L^{23}).

7. Розроблено методики синтезу змішанолігандних комплексів на основі реакцій лігандного обміну, реакцій гідролізу та окиснення вихідних лігандів з наступною координацією продуктів реакції до іонів металів, а також реакцій з внутрілігандними перегрупуваннями з наступною координацією продуктів циклізації до метала-комплексоутворювача.
8. На прикладі взаємодії Ni(II) та Cu(II) з 2-(2-гідроксибензиліден)-*N*-фенілгідразинкарботіоаміду (H_2L^{22}) та *N*-аліл-2-(2-гідроксибензиліден)гідразинкарботіоамідом (H_2L^{23}) встановлено, що тіонна форма ліганду забезпечує формування комплексів Ni(II) та Cu(II) з октаедричною формою координаційного вузла, в той час як тіольна – сприяє формуванню плоскоквadratних поліедрів. Це може бути пов'язано з формуванням спряженої системи подвійних зв'язків, яке впливає на силу поля лігандів.
9. Показано, що роль металів в утворенні різнотипних комплексів полягає в їх електронній будові (електронній конфігурації зовнішнього рівня іону металу), спорідненості до донорних атомів та координаційній ємності.
10. Побудовано та проаналізовано діаграми хімічних зсувів сигналів $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ в спектрах ЯМР комплексів. Показано, що найбільшого резонуючого впливу в магнітному полі зазнають сигнали карбону чи протону, які знаходяться в безпосередній близькості до донорних центрів, які приймають участь в формуванні координаційного зв'язку.
11. Розроблено екстракційно-фотометричний метод визначення та поетапного розділення Ru(III), Rh(II) і Pd(II) із розчинів в сумісній їх присутності на основі різних умов утворення іонних асоціатів $\text{AF}[\text{RuL}_2]$, $\text{AF}[\text{RhL}_2]$, $\text{AF}[\text{PdLCl}]$ (L – карботіоамід H_2L^{23} , AF – барвник астрафлосин).

РОЗДІЛ 6

БІОЛОГІЧНА АКТИВНІСТЬ КОМПЛЕКСІВ

6.1 Вивчення впливу *Z*- і *E*-ізомерів гідроксиімінооцтових кислот $Z\text{-H}_2\text{L}^{15}$, $E\text{-H}_2\text{L}^{16}$ та їх комплексів Pd(II), Cu(II) на *про*- і *анти*-проліферацію ендотеліальних клітин лінії HeLa

Похідні 2-гідроксиіміно-2-фенілоцтової кислоти відомі в літературі як ефективні інгібітори фактора, викликаного гіпоксією (гіпоксія-індуцибельного фактору HIF-1), який трансактивує велику кількість генів, включаючи гени стимуляції ангіогенезу [559, 560]. Тому пошук методів управління рівнем активності HIF-1 лежить в основі розробки нових препаратів з *про*- і антиангіогенною активністю.

Відомо, що ріст ендотеліальних капілярів (які утворюють в судинах розгалужену ендотеліальну систему) запускає процес ангіогенезу, що знаходиться під чітким контролем *про*- і антиангіогенних факторів. Дисбаланс останніх приводить до запуску різного роду патологій. Надмірний ангіогенез викликає розвиток злоякісних пухлин, хронічних запальних захворювань, псоріазу тощо [561-565]. І навпаки, недостатній ріст судин або порушення механізму їх регресії викликає виразку шлунку та дванадцятипечної кишки, ішемію мозку, серця, остеопороз та затримку загоювання ран тощо [561-565]. Тому, перш за все, оцінюють вплив біологічно активних речовин на ріст і проліферацію ендотеліальних клітин при їх скринінгу.

Оскільки похідні 2-гідроксиіміно-2-фенілоцтової кислоти є інгібіторами HIF-1, в даній роботі ми синтезували два структурні аналоги цих сполук – *Z*-,*E*-ізомерні 2-(2-амінотіазоліл)гідроксиімінооцтової кислоти і їх комплексні сполуки з іонами Pd(II) та Cu(II) а також дослідили їх вплив на ендотеліальні клітини мишей лінії HeLa (карцинома шейки матки).

Відомо, що поліфункціональні гідроксиімінооцтові кислоти в біологічному середовищі функціонують як інгібітори металовмісних ензимів

і протеїнів завдяки їх здатності координуватися до пептидних фрагментів та зв'язувати у стійкі комплекси іони металів (які входять до складу деяких протеїнів або знаходяться в активному сайті ряду ферментів) [566, 567]. Так, ряд амідів досліджуваних кислот проявляють високу протипухлинну активність завдяки їх інгібуючому впливу на гістондеацетилази (Zn-вмісних ферментів) [568]. Крім того, 2-амінотіазоліл- і гідроксиіміноацетатна група, що входять до складу *Z*- і *E*-ізомерів H_2L^{15} , H_2L^{16} , входять також і в структуру багатьох біологічно активних сполук та використовуються як скеффолди для модифікації або отримання нових фармацевтичних препаратів [333, 364, 365, 367, 569].

При дослідженні впливу $Z-H_2L^{15}$ і $E-H_2L^{16}$ на ендотеліальні клітини встановлено, що *Z*-ізомерна форма стимулює проліферацію клітин на 23.7% в діапазоні концентрацій речовини (0.000008–0.000125 моль/л), проявляючи тим самим, мітогенний вплив. На відміну від $Z-H_2L^{15}$, $E-H_2L^{16}$ пригнічує проліферацію ендотеліальних клітин (за винятком концентрації 0.00032 моль/л) у всьому досліджуваному діапазоні концентрацій (рис. 6.8а).

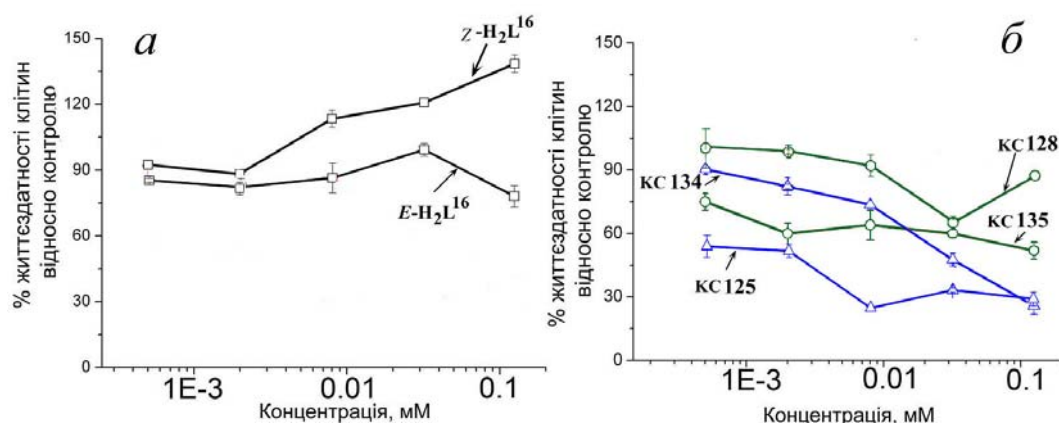


Рисунок 6.8 – Вплив $Z-H_2L^{15}$, $E-H_2L^{16}$ та їх комплексів **125**, **128**, **134**, **135** на проліферацію ендотеліальних клітин

В порівнянні з вихідними лігандами, комплекси **125**, **128**, **134**, **135** у всьому досліджуваному діапазоні пригнічують проліферацію (за винятком КС **128**, який спочатку пригнічує проліферацію, а потім, в діапазоні концентрацій 0.00005-0.000125 моль/л підвищує проліферацію клітин) (рис. 6.8 б).

Щодо пухлинних клітин лінії Hela (трансформовані клітини епітеліального походження) то було виявлено цитотоксичний вплив для обох ізомерів (рис. 6.9а).

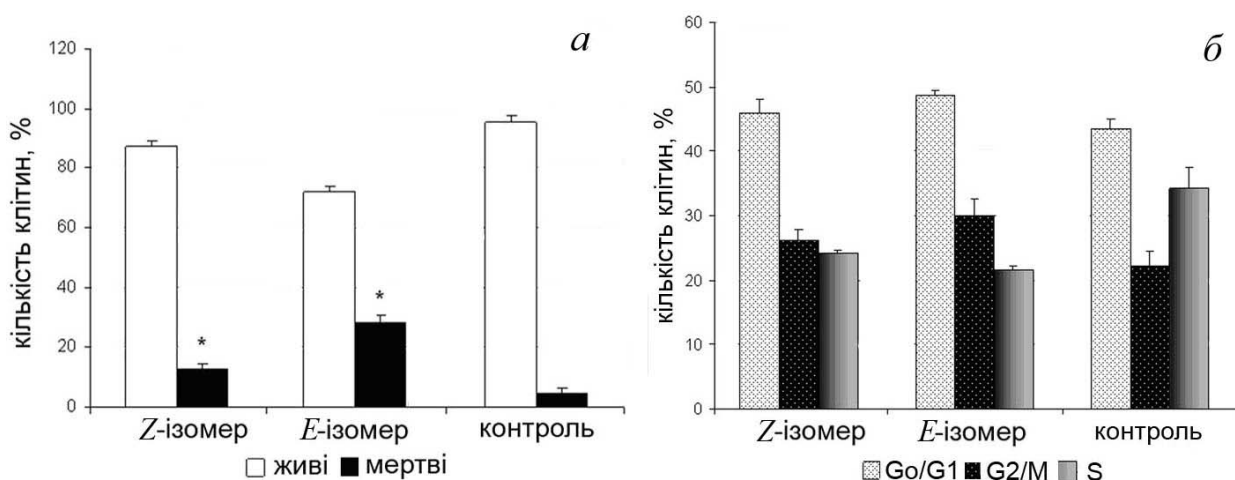


Рисунок 6.9 – Вплив $Z\text{-H}_2\text{L}^{15}$, $E\text{-H}_2\text{L}^{16}$ на показник виживаності клітин (а) та параметри клітинного циклу (б) Hela

Згідно наведених на рисунку даних вміст мертвих клітин під впливом $Z\text{-H}_2\text{L}^{15}$ зріс в 2.5 рази, а під впливом $E\text{-H}_2\text{L}^{16}$ – більше ніж в 6 разів ($p < 0.01$), порівняно з контролем. Також для обох сполук зафіксовано незначну цитостатичну дію (рис. 6.9б). Так, в контролі вміст клітин при перерозподілі фаз G0/G1 становив $43.45 \pm 1.6\%$, під дією $Z\text{-H}_2\text{L}^{15}$ $46.02 \pm 2.1\%$, а під дією $E\text{-H}_2\text{L}^{16}$ $48.59 \pm 0.9\%$. Крім того, під дією досліджуваних сполук спостерігався перерозподіл клітин в проліферативному пулі. Якщо в контролі популяція клітин S-фази становила $34.26 \pm 3.3\%$, то $Z\text{-H}_2\text{L}^{15}$ призводив до зменшення цього показника в 1.4 рази ($p < 0.01$); а $E\text{-H}_2\text{L}^{16}$ – відповідно в 1.6 рази ($p < 0.01$).

Також важливо відмітити проапоптичну дію обох досліджуваних сполук на пухлинні клітини (рис. 6.10а). Результати цитофлуориметричного аналізу показали, що $Z\text{-H}_2\text{L}^{15}$ збільшує популяцію клітин ($G_2/M+S$) проліферативного пулу в 1.8 раз в порівнянні з $E\text{-H}_2\text{L}^{16}$ та контролем.

Як було зазначено вище, порівняно з КС паладію **134**, виявлено незначну стимуляцію проліферації клітин під впливом комплексу купруму **135**, що супроводжувалось 1.5 кратним зростанням відсотку клітин в G_2/M -

фазі (табл. 6.1). Водночас з цим, перерозподіл клітин в G_2/M та S , по відношенню до контролю був подібним для обох комплексів (34.91 ± 0.65 та 31.34 ± 2.13 %), що проявлялось в збільшенні відсотку клітин в S -фазі та зменшенні їх субпопуляції G_2/M фазах. Однак, інкубація клітин із комплексом **135** приводила до зменшення вмісту мертвих клітин, в ой час як кількість мертвих клітин під впливом КС **134** незначно відрізнялася від контрольного показника (рис. 6.10 *а, б*). Водночас, при підрахунку клітин з трипановим синім та в МТТ-тесті для обох комплексів виявлено цитотоксичний вплив ($IC_{50} = 1.34 \cdot 10^{-4}$ М для **135** та $IC_{50} = 2.53 \cdot 10^{-5}$ М для **134**).

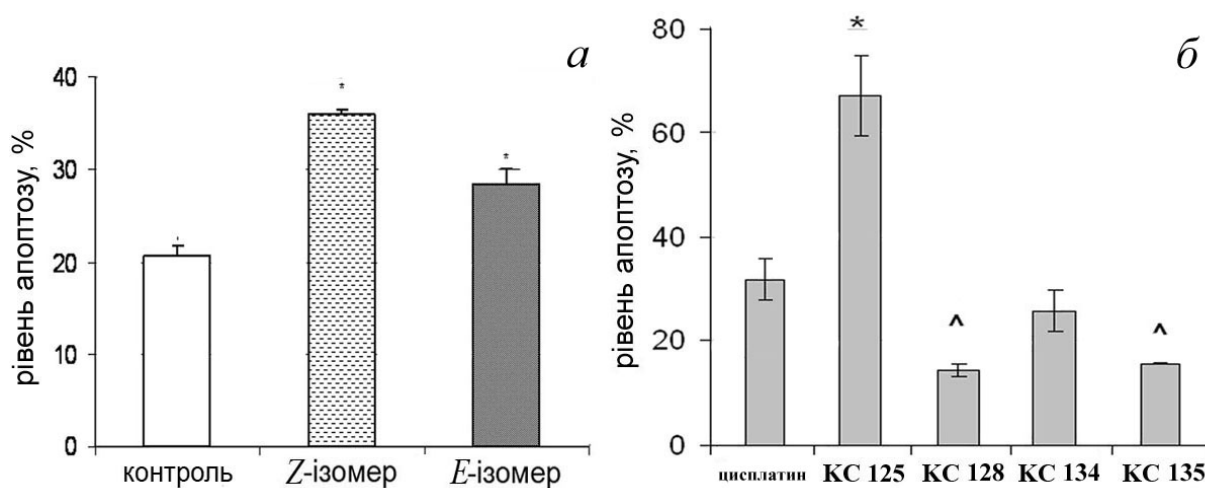


Рисунок 6.10 – Рівень апоптичних клітин під дією $Z-H_2L^{15}$, $E-H_2L^{16}$ (*а*) та їх комплексів **125**, **128**, **134**, **135** і цисплатину (*б*).

При дослідженні впливу комплексів **134**, **135** на основі E -ізомерної форми H_2L^{16} на перерозподіл клітин по фазам клітинного циклу виявлено їх цитотоксичний ефект, який супроводжувався зменшенням субпопуляції клітин при переході їх з G_2 до M фази та збільшенням їх в S -фазі порівняно з контролем, що відрізняє вплив даних КС порівняно з вихідним лігандом (табл. 6.1). Такий перерозподіл клітин може стати причиною їх переходу до постсинтетичного стану, і як наслідок, до аутофагової загибелі.

Z -ізомерна форма H_2L^{15} проявляє мітогенний вплив на ендотеліальні клітини при інкубації їх з $Z-H_2L^{15}$, що супроводжується збільшенням

проліферації клітин. При цьому, комплекси металів на основі даного ліганду проявляють протилежний ефект: найбільш вираженим є перерозподіл клітин в G_2/M та S фазах під впливом КС **125**, **128** як по відношенню до контролю (вміст клітин зменшується на 22.71/10.43 %), так і по відношенню до вихідного ліганду (на 29.93/17.65 %), хоча КС **125**, **128** майже не впливають на вміст клітин в G_0/G_1 фазі (+2.3/ 4.68 % відносно контролю). При цьому, за популяцією клітин в S фазі вплив даних комплексів відрізняється: під впливом КС **125** популяція клітин зростає майже в 10 разів порівняно з контролем та в 1.2 рази порівняно з **Z-H₂L¹⁵**, тоді як під впливом КС **128** популяція клітин зростає в 2.6 разів порівняно з контролем та ~2.4 раз порівняно з **Z-H₂L¹⁵** (табл. 6.1).

Таблиця 6.1 – Розподіл клітин по фазам клітинного циклу під впливом досліджуваних сполук

Сполука	IC ₅₀ , М	G ₀ /G ₁	G ₂ /M	S	G ₂ /M+S
контроль	–	67.39±1.2	29.07±2.16	3.54±0.01	32.61±2.17
Z-H₂L¹⁵	–	41.64±1.02 ^{b,c}	36.29±2.09 ^a	22.07±0.74 ^b	58.36±2.83 ^b
E-H₂L¹⁶	–	67.05±2.06	19.24±1.02 ^a	13.71±1.04 ^b	32.95±2.06
КС 125	4.2·10 ⁻⁸	65.09±0.22 ^d	6.36±0.07 ^{b,d}	28.25±2.18 ^{b,d}	34.61±0.95 ^d
КС 128	3.2·10 ⁻⁶	72.07±0.34 ^{a,d}	18.64±1.00 ^{a,d}	9.29±0.33 ^{a,d}	27.93±1.3 ^{a,d}
КС 134	2.5·10 ⁻⁵	68.66±1.32	14.08±0.80 ^b	17.26±1.65 ^b	31.34±2.45
КС 135	1.33·10 ⁻⁴	62.40±1.06 ^{a,c}	21.12±1.16	16.49±1.34 ^b	37.61±2.52 ^{a,c}
цисплатин	5.7·10 ⁻⁵	54.67±2.67	31.78±1.56	13.56±3.41	–

^(a) – p<0.05, ^(b) – p<0.01 – в порівнянні з контролем, ^(c) – p<0.05 в порівнянні з **E-H₂L¹⁶**, ^(d) – p<0.05 – в порівнянні з **Z-H₂L¹⁵**.

Зазвичай, такий вплив сполук супроводжується модифікацією активності білка p53 та викликає «арешт» переходу клітин в G_2 фазу і, як наслідок, ініціює їх апоптоз. На це вказують показники рівня апоптичних клітин на рис. 6.10 б, на якому відсоток апоптичних клітин під впливом КС **125** зростає

в тричі порівняно з контролем та в 2 рази порівняно з цисплатиною. Порівняно з контролем і комплексом **125**, КС **128** проявляє незначний цитостатичний вплив. Таким чином, проведене дослідження вказує на протипухлинні ефекти досліджуваних сполук на малігнізовані клітини.

6.2 Висновки до розділу 6

Виявлено різноспрямований протипухлинний вплив $Z\text{-H}_2\text{L}^{15}$ та $E\text{-H}_2\text{L}^{16}$, а також їх комплексів Pd(II) і Cu(II) на рівень апоптозу ендотеліальних клітин лінії Hela. Встановлено, що $Z\text{-H}_2\text{L}^{15}$ проявляє мітогенний вплив, стимулюючи проліферацію в діапазоні концентрацій 8×10^{-6} – 1.25×10^{-4} М, а $E\text{-H}_2\text{L}^{16}$ у всьому досліджуваному діапазоні викликає пригнічення проліферації. Однак, за проліферативними показниками, обидва ізомери проявили антиапоптотичну дію. При дії комплексних сполук на ендотеліальні клітини спостерігається зростання антипроліферативної активності комплексів **125**, **128**, **134** і **135**, в порівнянні з вихідними ізомерами. При цьому активність комплексів на основі $Z\text{-H}_2\text{L}^{15}$ перевищує активність аналогічних комплексів з $E\text{-H}_2\text{L}^{16}$. Комплекси **134**, **135** проявляють виражену цитотоксичну, а **125** – цитотоксичну і проапоптотичну дію. Для КС **128** зафіксовано цитостатичний ефект. Для всіх досліджуваних сполук виявлено «арешт» переходу клітин з S в G_2 фазу, що може свідчити про порушення реплікації ДНК або дисрегуляцію в ендогенних сигналах клітинного циклу ендотеліоцитів.

Із досліджуваних сполук найбільшу протипухлинну дію проявляє комплекс Pd(II) на основі $Z\text{-H}_2\text{L}^{15}$ **125** (його активність за показником IC_{50} , значно перевищує активність цисплатину), що робить його перспективним в розробці протипухлинних препаратів нового покоління.

ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі вирішена важлива наукова проблема координаційної хімії по проведенню регіо- та стереоселективного синтезу координаційних сполук ряду 3d, 4d-металів на основі функціонально заміщених гідразидів, імінів та карботіоамідів. В результаті отримано 185 нових моно-, бі- та поліядерних комплексів з різнотипною координацією лігандів – важливих об'єктів аналітичної хімії і гідрометалургійних технологій (для визначення, розділення та вилучення ПМ у сумісній їх присутності) та медицини (для дизайну нових фармацевтичних препаратів з протипухлинною або кардіотонічною активністю). Досліджено закономірності утворення КС та встановлено фактори, що впливають на перебіг реакцій комплексоутворення. Проведено аналіз кристалічної структури 41 комплексу, визначено геометрію координаційних поліедрів, вплив таутомерних форм лігандів на *цис*-, *транс*-розміщення їх в координаційному вузлі, а також на утворення комплексів катіонного, аніонного або молекулярного типу. Встановлено умови утворення різних поліморфних структур та змішанолігандних комплексів. Виявлено внутрішньолігандне перегрупування в ряді координаційних сполук. Вивчені термічні, хіміко-аналітичні та фармакологічні характеристики ряду нових сполук, корисні для практичного застосування.

1. Досліджено комплексоутворення іонів перехідних металів Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Ru(III), Rh(III) та Pd(II) з поліфункціональними гідрازیдами $\text{H}_2\text{L}^1\text{--H}_2\text{L}^{13}$, імінами $\text{H}_2\text{L}^{14}\text{--H}_2\text{L}^{16}$ та карботіоамідами $\text{H}_2\text{L}^{17}\text{--H}_2\text{L}^{23}$. Вивчено конкурентну координацію лігандів до іонів металу в залежності від геометричного розташування донорних центрів функціональних груп (C=O), (C=N), (OH), (NH), (C=S) (C=N-OH), (COOH) та відповідних гетероциклів (піридин, піримідин, тієнопіримідин, тiazол).

2. Показано, що заміщені гідразиди $\text{H}_2\text{L}^{1-12}$ в комплексах Ru(III) і Rh(III) координуються бі- або тридентатно з реалізацією п'яти- та шестичленних хелатних металоциклів. При цьому встановлено наступну закономірність:

- в кислому середовищі гідразиди в амідній формі реагують як одноосновні кислоти з тридентатною O,N,O-координацією та утворенням комплексів переважно катіонного або молекулярного типу; в сильно кислому

середовищі $\text{H}_2\text{L}^{1-12}$ координуються бідентатно без участі групи ($\text{C}=\text{O}$) в формуванні координаційного зв'язку, що пов'язано з її протонуванням надлишком кислоти в розчині;

- слаболужне середовище сприяє переходу амідної таутомерної форми гідразидів в імідольну, внаслідок чого вони реагують як двохосновні кислоти та, в залежності від співвідношення $\text{M}:\text{L}$, утворюють КС аніонного або молекулярного типу;
- збільшення концентрації вихідних компонентів (10^{-3} – 10^{-1} М) сприяє утворенню біядерних комплексних сполук.

3. Досліджено електронний вплив замісників в структурах гідразидів на міцність зв'язку метал-ліганд, виявлено кореляційну залежність $\nu(\text{C}=\text{N})$ від констант Гамета (σ_{R}) та параметру Ракá (В) від σ_{R} . Встановлено, що в комплексах, які містять ліганди з акцепторними замісниками, домінує дативний зв'язок $\text{M}-\text{O}_{\text{L}}$, що призводить до зміцнення зв'язку $\text{M}-\text{L}$ в цілому.

4. Встановлено, що комплекси $\text{Ru}(\text{III})$ та $\text{Rh}(\text{III})$ аніонного типу здатні утворювати іонні асоціати складу $\text{AF}[\text{ML}_2]$ з основним ціаніновим барвником астрафлосином. При цьому швидкість та оптимальний проміжок рН утворення ІА для $\text{Ru}(\text{III})$ і $\text{Rh}(\text{III})$ є різним, що використано для розробки методики екстракційно-фотометричного вилучення та розділення цих металів як окремо, так і в сумісній їх присутності в модельних розчинах та промислових електролітах.

5. Показано, що гідразиди з іонами Cu^{2+} реагують як тридентатні ліганди. Подібно до КС $\text{Ru}(\text{III})$, при збільшенні концентрації Cu^{2+} в розчині утворюються біядерні та полімерні сполуки. В середовищі піридину, що сприяє підвищенню рН, відбувається перехід гідразидів в імідольну таутомерну форму з подальшою їх взаємодією у формі дианіонів з $\text{O}, \text{N}, \text{O}$ -координацією їх до центрального іона металу. В комплексах іони Cu^{2+} формують координаційні поліедри плоско-квадратної, квадратно-пірамідальної та октаедричної будови з відповідним ступенем тетрагональності.

6. Досліджено вплив ізомерії гідроксиімінооцтових кислот ($Z\text{-H}_2\text{L}^{15}$ та $E\text{-H}_2\text{L}^{16}$) на різний спосіб їх координації. Встановлено, що Z -ізомер

координується бідентатно атомами нітрогену тіазольного ядра та гідроксиіміногрупи, в той час як *E*-ізомер – атомами окисгену депротонованої карбоксильної групи та нітрогену гідроксиіміногрупи. Тіазольне ядро не приймає участі в комплексоутворенні. В кислому середовищі відбувається його протонування по атому нітрогену. Збільшення $C_{Cu} \geq 1 \times 10^{-2} M$ зумовлює утворення біядерних сполук, в яких зв'язок (N-O) виконує роль містка між двома атомами металу.

7. На прикладі реакції d-металів з карботіоамідами **HL**¹⁷⁻²³ вивчено вплив дентатності і умов синтезу на спосіб координації лігандів. Доведено, що:

- біслігандні комплекси з N,S-хелатною координацією карботіоамідів та однаковою плоскочватратною будовою координаційного вузла мають різну стереобудову, що зумовлено відмінністю координованих в них таутомерних форм карботіоаміду. Тіонна таутомерна форма сприяє *транс*-положенню тіосечовин, в той час як тіольна – *цис*-положенню;
- в залежності від температури та часу взаємодії, утворюються різні поліморфні модифікації комплексів (триклінна або моноклінна), які відрізняються щільністю упаковки та характером міжмолекулярних взаємодій. Як наслідок, такі поліморфні модифікації мають різну розчинність у воді, що важливо для їх практичного застосування;
- в комплексах Ni(II) з карботіоамідами, в залежності від таутомерних форм лігандів, реалізується октаедрична геометрія поліедру (при координації тіонної форми) або плоскочватратна (при координації тіольної форми, що пов'язано з формуванням різної спряженої системи подвійних зв'язків.

8. Показано, що стереоселективний синтез різнолігандних комплексів здійснюється переважно трьома шляхами:

- взаємодією вихідних компонентів у відповідній стехіометрії. При цьому вакантне місце в оточенні металу займають або аніони вихідної солі металу (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , CH_3COO^- і т.п.), або інші органічні молекули (трифенілфосфін, піридин і т.д);
- проведенням паралельних реакцій (гідролізу та окиснення тіосечовин), що призводять до участі в координації побічних продуктів реакції;

- проведенням реакцій з внутрілігандними перегрупуваннями, що призводить до циклізації органічних лігандів та координації їх до центрального іона металу.

9. Показано, що в комплексах з імінами та карботіоамідами іони $3d$, $4d$ - металів мають різну будову координаційного поліедру:

- іони Ni^{2+} ($3d^8$) в координаційних сполуках формують октаедр або плоский квадрат, що залежить від таутомерної форми ліганду;
- іони Cu^{2+} ($3d^9$) формують координаційні поліедри плоско-квадратної, квадратно-пірамідальної та октаедричної геометрії з відповідним ступенем тетрагональності, що обумовлено сильним ефектом Яна-Теллера;
- в комплексах Zn^{2+} ($3d^{10}$) моно- та бідентатна координація карботіоамідів призводить до утворення тетраедричної форми координаційного вузла, а тридентатна - сприяє утворенню квадратно-пірамідальної або октаедричної форми поліедру.
- в комплексах Pd^{2+} ($4d^8$), не залежно від таутомерії чи дентатності лігандів, координаційні поліедри завжди мають плоскочватратну будову, що обумовлено високим значенням енергії розщеплення кристалічним полем;
- в КС Fe^{3+} , Co^{2+} , Ru^{3+} , Rh^{3+} реалізується октаедрична будова КВ.

Такі відмінності зумовленні також відповідною електронною будовою катіонів та спорідненістю до донорних атомів лігандів.

10. Розроблено методики екстракційно-фотометричного визначення та поетапного розділення $Ru(III)$, $Rh(II)$ і $Pd(II)$ із розчинів в сумісній їх присутності та з електролітів родіювання (рутеніювання) на основі різних умов формування іонних асоціатів складу $AF[Ru(L^{23})_2]$, $AF[Rh(L^{23})_2]$, $AF[PdL^{23}Cl]$.

11. Вивчено вплив *Z,E*-ізомерів гідроксиімінооцтових кислот та їх комплексів $Pd(II)$ і $Cu(II)$ на мітотичний цикл і рівень апоптозу клітин лінії HeLa в порівнянні з цисплатиною. Виявлено їх різноспрямований вплив. Визначено показники IC_{50} . Встановлено, що найбільшу цитотоксичну та проапоптичну активність виявив комплекс складу $[Pd(Z-H_2L^{15})Cl_2]$, який по геометричній будові є близьким до цисплатину та на порядок перевершує його активність.

ЛІТЕРАТУРНІ ПОСИЛАННЯ

1. Дробот Д. В. Редкие и платиновые металлы в XX–XXI вв / Д. В. Дробот, Т. М. Буслаева // Российский химический журнал. // Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева. - Москва, 2001.- т. 55. - № 2. - С.46–55.
2. Губин С. П. Химия кластеров / С. П. Губин. – Москва: Наука, 1987. – 263 с.
3. Сеницын Н.М. Химия платиновых металлов [уч. пос.]. / Сеницын Н.М., Рудницкая О.В., Пичков В.Н.;- Москва: МИХМ, 1986 – 78 с.
4. Смит Г. Драгоценные камни / Г. Смит. - Москва: Мир, 1980. - 586 с.
5. Сеницын Н.М. Металлургия осмия / Сеницын Н.М., Кунаев А.М., Пономарева Е.И. и др. - Алма-Ата: Наука КазССР, 1981. - 186 с.
6. Кукушкин Ю.Н. Закономерность транс-влияния / Кукушкин Ю.Н., Бобоходжаев Г.И., Черняева И.И. - Москва: Наука, 1977 - 183 с.
7. Сеницын Н.М. / Н.М. Сеницын, О.Е. Звягинцев // Журнал неорганической химии / Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова. - Москва, 1963. - Т.8. - №10. - С. 2329-2333.
8. Сеницын Н.М. / Н.С. Курнакова Н.М. Сеницын, А.А. Светлов.// Координационная химия / Институт общей и неорганической химии им. . Н.С. Курнакова. - Москва, 1976. - Т.2. - №10. - С. 1381-1395.
9. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений / Ю.Н. Кукушкин.- Москва: Высшая школа, 1985. - 455 с.
10. Кукушкин Ю.Н. Реакционная способность координационных соединений / Ю.Н. Кукушкин. - Москва: Химия, 1987. - с. 288.
11. Пашкевич И.М. Высокодисперсные материалы на основе платиновых металлов и их соединений в катализе и современной технике / Пашкевич И.М., Буслаева Т.М., Сеницын Н.М. - Иваново: Иваново, 1991. - 37-43 с.
12. Лазарев В.Б. Электро-проводность окисных систем и пленочных структур / Лазарев В.Б., Красов В.Г., Шаплыгин И.С. - Москва: Наука, 1979. - 168 с.
13. Лазарев В.Б. / В.Б. Лазарев, И.С. Шаплыгин // Журнал неорганической химии / Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова. - Москва, 1978. - Т.23. - №2. - С. 291-303.
14. Cleare M.J., Hoeschle J.D. Studies on the Antitumor Activity of Group VIII Transition Metal Complex. PartI. Platinum (II) Complexes / M.J. Cleare, J.D. Hoeschle // Bioinorganic Chemistry, 1973. - V.2. - P. 187.
15. Mathey Johnson Platinum / Johnson Matthey, 2000.
16. Ralph T.R. Proton Exchange Membrane Fuel Cells. Progress in cost reduction of the key components / T.R. Ralph // Platinum Metals Review, 1997. - V.41. - №3. - P. 102 -113.
17. Fricker S.P. Ruthenium, Nitric Oxide and Disease / S.P. Fricker // // Platinum Metals Review, 1995. - V.39. - №4. - P. 150-159.
18. Химия рутения / О.Е. Звягинцев [та ін.]. – Москва: Наука, 1965. - 300 с.

19. Комозин П.Н. / Строение и поведение комплексов Ru(III), Os(III) и Ir(IV) в растворах галогеноводородных кислот по данным ЭПР / П.Н. Комозин, Э.А. Бернгардт, В.К. Беляева, И.Н. Маров // Журнал неорганической химии / Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова. - Москва, 1995. - Т.40, №3. - С. 496-500.
20. Химия и спектроскопия галогенидов платиновых металлов / Т.М. Буслаева [та in]. - Минск: Университетское, 1990. - 279 с.
21. Башилов А.В. Состояние рутения (IV) и рутения (III) в солянокислых растворах при микроволновом облучении / А.В. Башилов, Н.М. Кузьмин, А.А. Нестеров, В.К. Рунов // Журнал неорганической химии / Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова. - Москва, 2000. - Т.45. - №4. - С. 743-751.
22. Большаков К.А. К вопросу о химическом состоянии рутения (IV) в солянокислых растворах / К.А. Большаков, Н.М. Синицын, В.В. Борисов // Журнал неорганической химии / Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова. - Москва, 1972. - Т.17. - №12. - С. 3293-3299.
23. Алимарин И.П. Исследование ионного состояния палладия (II) родия (III) и рутения (IV) в перхлоратных, галогенидных и нитритных средах / И.П. Алимарин, В.И. Шленская, А.А. Бирюков [и др.] // Изв. Сиб. отд. АН. Серия: Химия. - СССР, 1970. - № 9 (174). - Вып. 4. - С. 3-10.
24. Буслаева Т.М. Состояние платиновых металлов в солянокислых и хлоридных водных растворах. Рутений, осмий / Т.М. Буслаева, С.А. Симанова // Координационная химия / Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова. - Москва, 2000. - Т.26. - №6. - С. 403-411.
25. Пшеницын Н.К. Изучение реакции восстановления гидроксопентахлорида четырехвалентного рутения – $K_2[RuOHCl_5]$ / Н.К. Пшеницын, С.И. Гинзбург // Журнал неорганической химии / Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова. - Москва, 1957. - Т.2. - №1. - С. 112-120.
26. Тихонов И.Г. Спектрофотометрическое исследование продуктов восстановления RuO_4 в растворах HCl / И.Г. Тихонов, В.А. Бодня, И.П. Алимарин // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. - Москва, 1978. - Т.19.- №4. - С. 463-466.
27. Ливингстон С. Химия рутения, родия, палладия, осмия, иридия, платины / С. Ливингстон. - Москва: Наука, 1978. - 366 с.
28. Федоров И.А. Родий / И.А. Федоров. - Москва: Наука, 1966. - 276 с.
29. Буслаева Т.М. Состояние платиновых металлов в солянокислых и хлоридных растворах. Палладий, платина, родий, иридий / Т.М. Буслаева, С.А. Симанова // Координационная химия / Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова. - Москва, 1999. - Т.25. - №3. - С.165-176.
30. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений / Э. Ливер. - Москва: Мир, 1987. - Ч.1. - 491 с.

31. Синицын Н.М. Химия галогено-комплексных соединений платиновых металлов / Н.М. Синицын, Т.М. Буслаева. - Москва: Росвузнаука, 1992. - 79 с.
32. Palmer D.A. Kinetics, mechanism, and stereochemistry of the aquation and chloride anation reactions of fac- and mer-trichlorotriaquorhodium(III) complexes in acidic aqueous solution. Complete reaction scheme for complex ions of the general formula $[\text{RhCl}_n(\text{OH}_2)_{6-n}]_{3-n}$ / D.A. Palmer, G.M. Harris // *Inorganic Chemistry*. - Minnesota, 1975. - V.14. - N.6. - P. 1316-1321.
33. Wolsey W. Complexes in the Rh(III)-Chloride system in acid solution / W. Wolsey, C. Reynolds, J. Kleinberg // *Inorganic Chemistry*. - Minnesota, 1963. - V.2. - N.3. - P.463-468.
34. Blassius E. Gemischtligandkomplexe. II. Hochspannungsligandophoretische Trennung der Aquo- und Hydroxochlorokomplexe von Rh(III), Ir(III) und Pt(IV) / E. Blassius, W. Preetz // *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*. - Weinheim, 1965. - V.335/ - N1-2. - P.1-15.
35. Jorgensen C.K. Complexes of the 4d- and 5d-groups. I. Crystal field spectra of Rhodium(III) and Iridium(III) / C.K. Jorgensen // *Acta Chemica Scandinavica*. - Nordic, 1956. - V.10. - N4. - P.500-517.
36. Robb W. Some exchange and substitution reactions of hexachlororhodium(III) and pentachloroaquorhodium(III) ions in aqueous acid solutions / W. Robb, G.M. Harris // *Journal of the American Chemical Society*. - Utah, 1965. - v.87. - No20. - P.4472-4476.
37. Бурко К.А. Проблемы современной химии координационных соединений; межвузовский сборник научных трудов Ленинградского государственного университета; выпуск 3 / Бурко К.А., Бусько Е.А., Калинин С.К. [и др.]. - Ленинград: Ленинградский Государственный университет, 1970.- 127 с.
38. Беляев А.В. Равновесные комплексные хлороаквосоединения родия(III) и их реакционная способность / А.В. Беляев, А.Б. Венедиктов // *Координационная химия / Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова*. - Москва, 1982. - т.8. - №6. - С.828-835.
39. Шленская В.И. Хлоридные комплексы родия(III) в водных растворах / В.И. Шленская, О.А. Ефременко, С.В. Олейникова, И.П. Алимарин // *Известия Академии Наук СССР; Серия: Химия*. - 1969. - №8. - С.1643-1651.
40. Robb W. Kinetics of aquation of aquopentachlororhodium(III) and chloride anation of diaquotetrachlororhodium(III) anions / W. Robb, M.M. Steyn // *Inorganic Chemistry*. - Minnesota, 1967. - V.6. - N.3. - P.616-619.
41. Беляев А.В. Гидролиз гексахлорородиата калия / А.В. Беляев, Б.В. Птицын // *Журнал неорганической химии, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова*. - Москва, 1966. - Т.11. - №4. - С.766-769.
42. Беляев А.В. О природе хлоридов родия(III) / А.В. Беляев, А.Б. Венедиктов, С.П. Храненко // *Координационная химия, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова*. - Москва, 1983. - Т.9. - №1. - С.120-129.

43. Беляев А.В. О строении полиядерных хлоридов Rh(III) / А.В. Беляев, М.А. Федотов, В.И. Корсунский [и др.]. // Координационная химия, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова. – Москва, 1984. - Т.10. - №7. - С.911-918.
44. Бусько Е.А. Комплексообразование родия(III) в растворах, содержащих ионы хлора / Е.А. Бусько, К.А. Бурко, С.К. Калинин // Журнал аналитической химии. – Москва, 1970. - Т.25. - №5. - С.958-977.
45. Алимарина И.П. Аналитическая химия элементов. Платиновые металлы / И.П. Алимарина. - Москва: Наука, 1972. - 616 с.
46. Черняева И.И. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы / И.И. Черняева. - Москва: Наука, 1964. –388 с.
47. Лобанева О.А. О характеристичности полос переноса заряда двуйдерных комплексов палладия(II) / Лобанева О.А., Кононова М.А., Давыдова М.К. // Журнал неорганической химии, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова. – Москва, 1975. - Т.20. - №10. - С. 2848-2850.
48. Дубинский В.И. Об устойчивости гексахлоро- и гексабромопалладеат-ионов в водных растворах / В.И. Дубинский // Журнал неорганической химии, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова. – Москва, 1971. - Т.16. - №6. - С.1145-1147.
49. Щукарев С.А. Применение калориметрического титрования для изучения равновесий в растворах комплексов / С.А. Щукарев, О.А. Лобанева, М.А. Иванова, М.А. Кононова // Вестник Ленинградского государственного университета; Серия: Физическая химия. – Москва, 1961. - №10. - С.152-157.
50. Вульфсон С.Г. Состав, свойства, строение хлоридов палладия(II) в водных растворах / С.Г. Вульфсон, А.Н. Глебов, Н.Г. Нагайцева, О.Ю. Тарасов, Ю.И. Сальников, А.Н. Верещагин // Известия Академии Наук СССР; Серия: Химия. - Москва, 1990. - №11. - С.2473-2477.
51. Ito H. Absorption spectra of Circular Dichroisms of Metal Complexes. I. Platinum(II)-, Palladium(II)- and Gold(III)-complexes containing optically active Diamines / H. Ito, G. Fujita, K. Saito // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – Japan, 1967. - V.40. - N.11. - P.2584-2591.
52. Ahmad M. Novel chemistry of rhodium induced by a new type of ligand, a phosphino-N-benzoylhydrazone: crystal structure of $[\text{Rh}(\text{CO})\{\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})=\text{CHCO}_2\text{Me}\}\{\text{PPh}_2\text{CH}[\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})=\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}(\text{Bu})=\text{N}-\text{N}=\text{C}(\text{Ph})\text{O}\}]]$. / M. Ahmad, S.D. Perera, B.L. Shaw, M. Thornton-Pett // Journal of the chemical society dalton transactions. - Cambridge, 1997. - P.2607-2612.
53. Гарновский А.Д. Жестко-мягкие взаимодействия в координационной химии / А.Д. Гарновский. – Ростов-на-Дону: Ростовский государственный университет. - Ростов, 1986. – 272 с.
54. Федоров И.А. Родий / И.А. Федоров. - Москва: Наука, 1966.- 128 с.
55. Гарновский А. Д. Современное состояние проблемы конкурентной координации / А.Д. Гарновский // Координационная химия, Институт общей и

- неорганической химии им. Н.С. Курнакова. – Москва, 1980. -Т.6. - №12. - С.1779-1803.
56. Ревенко Л.В. Биядерные карбонилсодержащие комплексы Rh(I) с бис-(о-амино)хинонами / Л.В Ревенко., Ю.А. Швецов, М.Л. Хидекель // Известия Академии Наук СССР. - 1973. - №11. - С.2630-2632.
 57. Хизамутдинов Р.А. Исследование хлорокомплексов палладия(II), платины(II) и родия(III) с некоторыми алкилтиопроизводными 6-метилурацила / Р.А. Хизамутдинов, Н.Г. Афзалетдинова, В.П. Кривоногов, Е.В. Васильева, Ю.И. Муринов // Журнал неорганической химии, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова. Москва, 1993. - Т.38. - №11. - С.1816-1821.
 58. Афзалетдинова Н.Г. Исследование комплексообразования хлорида родия(III) с этилентииомочевинной и ее 2,5-алкилоксизамещенными производными / Н.Г. Афзалетдинова, Ю.И. Муринов, Ф.Г. Валямова, Е.В. Васильева // Журнал неорганической химии, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова. - Москва, 1999. - Т.44. - №2. - С.226-232.
 59. Гарновский А.Д. Платиновые металлы в проблеме конкурентной координации / А.Д. Гарновский, Д.А. Гарновский, И.С. Васильченко // Журнал неорганической химии, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова. - Москва, 1992. - Т.37. - №7. - С.1474-1490.
 60. Ergun Efe G. Rhodium(III) complexes of new N-substituted α -amine oxime ligands: synthesis and crystal structures of $[\text{Rh}(\text{phenao})_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Rh}(\text{phetao})_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Rh}(\text{acetanilidoao})_2\text{Cl}_2]$ and $[\text{Rh}(\text{N-methyl acetanilidoao})_2\text{Cl}_2]$ / G. Ergun Efe, E.O. Schlemper // Polyhedron. – Standlake, 1992. - V.11. - N.19. - P. 2447-2458.
 61. Mollin S. Cyclometalated phenylquinoline rhodium complexes as protein kinase inhibitors / Mollin S., Sebastian B., Harms K., Meggers E. // Inorganica Chimica Acta. - Amcerdam, 2012. - N 393. - P. 261–268.
 62. Baluhura R.J. Linkage isomers: Their preparation and reactions / R.J. Baluhura, N.A. Lewis // Coordination Chemistry Reviews. - Standlake, 1976. - V.20. - P. 109-153.
 63. Burmeister L. Ambidentate ligands, the schizophrenics of coordination chemistry / L. Burmeister // Coordination Chemistry Reviews. - Standlake, 1990. - V.105. - P. 77-133.
 64. Kawaguchi S. Variety in Coordination of Ligands in Metal Complexes / S. Kawaguchi. - Berlin: Springer verlag, 1988. -.123 p.
 65. Андронов Е.А. Изучение реакционной способности комплексных соединений палладия (II) с салицилальдиминном / Е.А. Андронов, Ю.Н Кукушкин, Ю.В.Мурашкин // Известия высших учебных заведений. Серий: Химия и химическая технология. - Иваново, 1976. - Т.19. - №10. - С. 1479-1482.
 66. Junting Yu, Synthesis and optoelectronic properties of a novel dinuclear cyclometalated platinum(II) complex containing triphenylamine-substituted indolo[3,2-b]carbazole derivative in the single-emissive-layer WPLEDs / Yu Junting, Luo Jian, Chen Qing, He Keqi, Meng Fanyuan, Deng Xianping, Wang Yafei, Tan Hua, Jiang Haigang, Zhu Weiguo // Tetrahedron, 2014. - N.70. - P. 1246-1251.

67. Shi Junwei Luminescent metallomesogens based on platinum complex containing triphenylene unit / Junwei Shi, Yafei Wang, Manjun Xiao, Ping Zhong, Yu Liu, Hua Tan, Meixiang Zhu, Weiguo Zhu // *Tetrahedron*, 2015. - N.71. - P. 463 - 469.
68. Omae I. Organometallic intramolecular-coordination compounds containing a nitrogen donor ligand / I. Omae // *Chemical Reviews*. - Washington, 1979. - V.79. - №2. - P. 287-322.
69. Рябов А.Д. Циклометаллические комплексы переходных металлов / А.Д. Рябов. - Москва: Успехи химии, 1985. - Т.54. - №2. - С.253-295.
70. Omae I. Organometallic Intramolecular-coordination compounds / I. Omae. - Amsterdam: Elsevier, 1986. - 402 p.
71. Дунина В.В. Общие принципы и особенности реакций циклопалладирования / В.В. Дунина, О.А. Залевская, В.М. Потапов // Москва: Успехи химии, 1988. - Т.57. - №3. - С. 434-473.
72. Jameson G.B. Cyclometalated formazan derivatives of Ruthenium and Osmium: structure of $\text{Ru}((\text{o-C}_6\text{H}_4)\text{N}=\text{NC}(\text{Rh})=\text{NNPh})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ / G.B. Jameson, F. Muster, S.D. Robinson [e.a.] // *Inorganic Chemistry*. - Minnesota, 1981. - V.20. - №8. - P. 2448-2456.
73. Planting A.S.T. Phase I/II study of a short course of weekly cisplatin in patients with advanced solid tumours / A.S.T. Planting, M.E.L. van der Burg, M. de Boer-Dennert [e.a.] // *British Journal of Cancer*. - London, 1993. - V.68. - P. 789-792.
74. Thompson S.W. Cisplatin neuropathy: clinical, electrophysiologic, morphologic, and toxicologic studies / S.W. Thompson, L.E. Davis, M. Kornfeld [e.a.] // *Cancer*. - Huston, 1984. - V.54 - P. 1269-1275.
75. Daugaard G. Cisplatin nephrotoxicity / G. Daugaard, U. Abildgaard // *Cancer Chemotherapy and Pharmacology*. - Germany: Springer Science Business Media, 1989. - V.25, - P. 1-9.
76. Ravi R. Mechanism of cisplatin ototoxicity: antioxidant system / R. Ravi, S.M. Somani, L. Rybak // *Pharmacology & Toxicology*, 1995. - V.76, - P. 386-394.
77. Kelland L. The resurgence of platinum-based cancer chemotherapy / L. Kelland // *Nature Reviews Cancer*. - London, 2007. - V.7, - P. 573-584.
78. Wheate N.J. The status of platinum anticancer drugs in the clinic and in clinical trials / N.J. Wheate, S. Walker, G.E. Craig, R. Oun // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transaction: Inorganic*. - London, 2010. - V. 39, - P. 8113-8127.
79. Райснер Э. Первые данные о взаимосвязи структуры и реакционной способности комплексов типа $[\text{RuCl}_4(\text{azole})_2]^-$, проявляющих противоопухолевую активность / Э. Райснер, В.Б. Арион, Б.К. Кеплер, А.Ж.Л. Помбейро, В.Ю. Кукушкин // *Российский химический журнал*. - Москва, 2004. - Т.58. - №4. - С. 137-139.
80. Балакаева Т.А. Синтез и кристаллическая структура $(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)_3[\text{RuCl}_6] \cdot 1.5\text{KCl}$. Биологическая активность гексахлорорутената имидазолия / Т.А. Балакаева, А.С. Канищева, Ю.Е. Горбунова, М.Г. Езерницкая, Ю.Н. Михайлов //

- Координационная химия, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова. - Москва, 1999. - т.25. - №2. - С. 127-132.
81. Ефименко И. А. Биokoординационная химия платиновых металлов - основа для создания новых лекарственных препаратов / И. А. Ефименко // Координационная химия, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова. - Москва, 1998. - Т.24 - №4. - С. 282-286.
 82. Claire S. Ruthenium on Medicine: Current Clinical Uses and Future Prospects. / Claire S. Allardyce, Paul J. Dyson // Platinum Metals Review, - London, 2001. - V.45. - N2. - P. 62-69.
 83. Petra Schluga Redox behavior of tumor-inhibiting ruthenium(III) complexes and effects of physiological reductants on their binding to GMP. / Petra Schluga, Christian G. Hartinger, Alexander Egger, Erwin Reisner, Markus Galanski, Michael A. Jakupec and Bernhard K. Keppler // Journal of the Chemical Society, Dalton Transaction: Inorganic. - London, 2006. - P. 1796-1802.
 84. Pieper Thomas Solvolysis of the tumor-inhibiting Ru(III)-complex trans. tetrachlorobis(indazole)ruthenate(III) / Thomas Pieper, Wolfgang Peti and Bernhard K. Keppler // Metal Based Drugs. - Washington, 2000. - V.7. - N.4. - P. 1234-1239.
 85. Stevens K. Shannon The Anticancer Ruthenium Complex KP1019 Induces DNA Damage, Leading to Cell Cycle Delay and Cell Death in *Saccharomyces cerevisiae* / Shannon K. Stevens, Amy P. Strehle, Rebecca L. Miller, Sarah H. Gammons, Kyle J. Hoffman, John T. McCarty, Mary E. Miller, Laura K. Stultz, and Pamela K. Hanson. Mol. Pharmacol, 2013. - №1. - P. 225-234.
 86. Arion V.B. Synthesis, X-ray Diffraction Structures, Spectroscopic Properties, and in vitro Antitumor Activity of Isomeric (1H-1,2,4-Triazole)Ru(III) Complexes / V.B. Arion, E. Reisner, M. Fremus // Inorganic Chemistry. - Minnesota, 2003. - V.42. - P. 6024.
 87. Балакаева М.В. Синтез и кристаллическая структура $(C_3H_5N_2)_3[RuCl_6] \cdot 1.5KCl$. Биологическая активность гексахлорорутената имидазолия / М.В. Балакаева // Координационная химия, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова. - Москва. - 1999. - Т.25. - №2. - С.127-132.
 88. Erck A. Studies of rhodium(II) carboxylates as potential antitumor agents / A. Erck, L. Rainen, J. Whileyman, I.K. Chang, A.P. Kimbal, J. Bear // Proceedings of the Society for Experimental Biology and Medicine. - New York, 1974. - N.145. - P. 1278-1282.
 89. Bear J.L. Interaction of rhodium(II) carboxylates with molecules of biologic importance / J.L. Bear, H.B. Gray, L. Jr Rainen, I.M. Chang, R. Howard, G. Serio, A.P. Kimball // Cancer Chemotherapy Reports. - Washington, 1975. - N.59. - P. 611-620.
 90. Howard R.A., Mechanism of action of tetra- μ -carboxylatodirrhodium(II) in L1210 tumor suspension culture / R.A. Howard, A.P. Kimball, J.L. Bear. - Cancer Research - Washington, 1979. - N.39. - P. 2568-2573.

91. Howard A. Hydrophobicity of several rhodium(II) carboxylates correlated with their biologic activity / A. Howard, E. Sherwood, A. Erck, A.P. Kimball, J.L. Bear // *Journal of Medicinal Chemistry* -USA, 1977. – N.20. - P. 943–946.
92. Chifotides H.T. Multiple Bonds Between Metal Atoms, Springer / H.T. Chifotides, K.R. Dunbar, Rhodium compounds in: F.A. Cotton, C.A. Murillo, R.A. Walton (Eds.). - New York, 2005. - 465–589 p.
93. Aguirre J.D. Effect of axial coordination on the electronic structure and biological activity of dirhodium(II, II) complexes / J.D. Aguirre, D.A. Lutterman, A.M. Angeles-Boza, K.R. Dunbar, C. Turro, // *Inorganic Chemistry*. - Minnesota, 2007.- N. 46 - P. 7494–7502.
94. Chifotides H.T. Interactions of metal–metal-bonded antitumor active complexes with DNA fragments and DNA / H.T. Chifotides, K.R. Dunbar // *Accounts of Chemical Research*. - Washington, 2005. – N.38. – P. 146-156.
95. Majer Zsuzsa Study of dinuclear Rh(II) complexes of phenylalanine derivatives as potential anticancer agents by using X-ray fluorescence and X-ray absorption. / Zsuzsa Majer, Szilvia Bősze, Ildikó Szabó, Victor G. Mihucz, Anikó Gaál, Gábor Szilvágyi, Giancarlo Pepponi, Florian Meirer, Peter Wobbrauschek, Norbert Szoboszlai, Dieter Ingerle, Christina Strelt. // *Microchemical Journal*. - Louisiana, 2015. – N.120. – P. 51–57.
96. Paitandi R.P. Interaction of ferrocene appended Ru(II), Rh(III) and Ir(III) dipyrinatocomplexes with DNA/protein, molecular docking and antitumor Activity / R.P. Paitandi, R.K. Gupta, R.Sh. Singh, G. Sharma, B. Koch, D.Sh. Pandey // *European Journal of Medicinal Chemistry*. – Paris, 2014. – N.84. P. 17–29.
97. Sliwinska-Hill U. Properties and biological activity of [Rh(COD)(N–N)]BF₄ and [IrCl₂(COD)(N–N)]BF₄ polypyridyl complexes / U. Sliwinska-Hill, F.P. Pruchnik, M. Latocha, D. Nawrocka-Musiał, S. Ułaszewski. // *Inorganic Chemistry*. - Minnesota, 2013. - N.400. - P. 26-31.
98. Jimenez-Pulido S.B. Metal complexes with the ligand derived from 6-acetyl-1,3,7-trimethylumazine and benzohydrazide. Molecular structures of two new Co(II) and Rh(III) complexes and analysis of in vitro antitumor activity / S.B. Jimenez-Pulido, F.M. Linares-Ordonea, J.M. Martinez-Martos, M.N. Moreno-Carretero, M. Quiros-Olozabal, M.J. Ramirez-Exposito. // *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2008. - №102.- P. 1677-1683.
99. Quiroga A.G. Contribution to the SAR field of metallated and coordination complexes: Studies of the palladium and platinum derivatives with selected thiosemicarbazones as antitumoral drugs. / A.G. Quiroga, C.N. Ranninger // *Coordination Chemistry Reviews*, 2004. - V.248. - P. 119-133.
100. Butour J.L. Palladium(II) compounds with potential antitumour properties and their platinum analogues: a comparative study of the reaction of some orotic acid derivatives with DNA in vitro / J.L. Butour, S. Wimmer, F. Wimmer, P. Castan // *Chemico-Biological Interactions*, 1997. - V.4. - P. 165-178.

101. Gielen M. *Metallotherapeutic Drugs and Metal-Based Diagnostic Agents: The Use of Metals in Medicine* / M. Gielen, E.R.T. Tiekink. - John Wiley & Sons, 2005. - P. 399.
102. Garoufis A. Palladium coordination compounds as anti-viral, anti-fungal, anti-microbial and anti-tumor agents / A. Garoufis, S.K. Hadjikakou, N. Hadjiliadis // *Coordination Chemistry Reviews*, 2009. – V.253. – P. 1384–1397.
103. Tušek-Božić L. Preparation, characterization and activity of palladium(II) halide complexes with diethyl 2-quinolylmethylphosphonate (2-dqmp). X-Ray crystal structures of trans-[Pd(2-dqmp)₂X₂](X = Cl or Br) / L. Tušek-Božić, I. Matijašić, G. Bocelli [et al.] // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transaction: Inorganic*. - London, 1991. - P. 195-201.
104. In vitro cytostatic activity of palladium(II) and platinum(II) halide complexes with thiocarbamic esters / A. Furlani, V. Scarcia, G. Faraglia [e.a.]. // – *Journal of the Chemical Society, Dalton Transaction: Inorganic*. - London, 1983. – V.79. – P. 300-301.
105. Carrara M. In vitro effect of Pt and Pd mercaptopyridine complexes / M. Carrara, T. Berti, S. D'Ancona [e.a.] // *Anticancer Research*, 1997. – V.17. – P. 975–980.
106. Legin A.A., Guanidine platinum(II) complexes: synthesis, in vitro antitumor activity, and DNA interactions / A.A. Legin, M.A. Jakupec, N.A. Bokach, M.R. Tyan, V.Yu. Kukushkin, B.K. Keppler. // *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2014. – N.133. - P. 33–39.
107. Золотов Ю. А. Аналитическая химия металлов платиновой группы: Сборник обзорных статей / Золотов Ю. А., Варшал Г. М., Иванов В. М., Москва: Едиториал УРСС, 2003. - 592 с.
108. Цимбалист В.Г. Методы определения золота и серебра при геохимических исследованиях: методические рекомендации / В.Г. Цимбалист. – Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР. – с.53.
109. Седельникова Г.В. Практика определения платиновых металлов в минеральном сырье в отечественных и зарубежных лабораториях / Г.В. Седельникова. // *Руды и металлы*. - 2005. - № 6. – С. 61-69.
110. Ливингстон С. Химия рутения, родия, палладия, осмия, иридия, платины / С. Ливингстон. – Москва: Мир, 1978. – с. 366.
111. Бельский Н.К. Разложение проб при определении платиновых металлов в углеродистых породах / Н.К. Бельский, Л.А. Небольсина, К.Г. Оксеноид, О.Н. Гребнева, Ю.А. Золотов // *Аналитическая химия*. – 1997. - № 2 (52). – С. 150-153.
112. Бельский Н.К. Определение платины, палладия и родия в углеродистых породах / Н.К. Бельский, Л.И. Очертянова, В.Н. Мустьяца, Ю.А. Золотов // *Аналитическая химия*. – 1999. - № 1 (54). – С. 95-100.
113. Платинометальное оруденение в геологических комплексах Урала / К.К. Золоев[и др.]. – Екатеринбург, 2001.– 199 с.

114. Бимиш Ф. Аналитическая химия платиновых металлов / Ф. Бимиш. – Москва: Мир, 1969. – Ч.2. – с. 399.
115. Гурьева Р.Ф. Спектрофотометрические методы определения благородных металлов / Р.Ф. Гурьева, С.Б. Саввин // Журнал аналитической химии. – 2002. – Т. 57. – № 11. – С. 1158–1175.
116. Гинзбург С.И. Аналитическая химия платиновых металлов / Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В. – Москва: Наука, 1972. – 613 с.
117. Золотов Ю.А. Разделение и концентрирование в химическом анализе / Ю.А. Золотов // Российский химический журнал / Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева. – 2005. – Т.59. - №2. - С. 6-10.
118. Коншина Дж.Н. Сорбенты на основе целлюлозы, модифицированные тиосемикарбазоном тиофен-2-альдегида и тиосемикарбазоном 5-нитротиофен-2-альдегида, для твердофазной экстракции и определения тяжелых металлов / Дж.Н. Коншина, З.А. Темердашев, Д.И. Салов, В.В. Коншин // Аналитика и контроль. - 2013. - Т.17. - № 1. - С. 97-101.
119. Иванов В.М. Гетероциклические азотсодержащие азосоединения / В.М. Иванов. – Москва: Наука, 1978. – с. 229.
120. Tavallali H. Jahromi M. A novel optode sensor for determination of palladium (II) in water and a hydrogenation catalyst / H. Tavallali, M. Jahromi // Journal of the Serbian Chemical Society, 2009. – V.74. – N3. – P. 311–315.
121. Иванов В.М. Сорбционное концентрирование кобальта и палладия и их раздельное определение в фазе сорбента методами цветометрии и спектроскопии диффузного отражения / В.М. Иванов, О.В. Кузнецова, О.В. Гринева // Журнал аналитической химии. – 1999. – Т. 54. – № 3. – С. 263–267.
122. Саранчина Н.В. Твердофазно-спектрофотометрическое определение палладия (II) с использованием 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола, иммобилизованного в полиметакрилатную матрицу / Н.В. Саранчина, Н.А. Гавриленко // Известия Томского политехнического университета. -2012. - Т. 321. - № 3. – С. 96-100.
123. Khasnis D.V. Qujoline-zaldehyde thiosemicarbazone (qat) as spectrophotometric reagent for palladium and nickel / D.V. Khasnis, V.M. Shinde // Talanta, 1979. - V.26. - P. 593 – 595.
124. Koch R. Klaus New chemistry with old ligands: *N*-alkyl- and *N,N*-dialkyl-*N*-acyl(aroyl)thioureas in co-ordination, analytical and process chemistry of the platinum group metals / Klaus R. Koch. // Coordination Chemistry Reviews, 2001. - N.216-217. - P. 473-488.
125. Birinci E. Separation and recovery of palladium(II) from base metal ions by melamine– formaldehyde–thiourea (MFT) chelating resin / E. Birinci, M. Gülfen, A.O. Aydın // Hydrometallurgy, 2009. – N.95. - P. 15-21.
126. Tong Yu Extraction mechanism, behavior and stripping of Pd(II) by pyridinium-based ionic liquid from hydrochloric acid medium / Yu Tong, Chen Wang, Jing Li, Ya. Yang. // Hydrometallurgy, 2014. – V.100. – N. 5. P. 16-21.

127. M.R. Gandhi Selective extraction of Pd(II) ions from automotive catalyst residue in Cl-media by O-thiocarbamoyl-functionalized thiacalix[n]arenes / M.R. Gandhi, M. Yamada, Yo. Kondo, A. Shibayama, F. Hamada // Hydrometallurgy, 2015. - N.151 - P. 133-140.
128. Mowafy E.A. Extraction and separation of Pd(II), Pt(IV), Fe(III), Zn(II), Cu(II) and Ag(I) from hydrochloric acid solutions with selected cyanamides as novel extractants / E.A. Mowafy, H.F. Aly. // Journal of Hazardous Materials, 2007.- N.149. - P. 465-470.
129. Аналитическая химия платиновых металлов / Гинзбург С.И.[и др.]. – Москва: Наука, 1972. – 614 с.
130. Рудницкая О.В. Взаимодействие бромocomплексов рутения с тиомочевинной / О.В. Рудницкая, В.Н. Пичков, Г.Г. Новицкий // Журнал неорганической химии / Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова. – Москва, 1988. – Т.33. - №9. – С. 2333–2339.
131. Рудницкая О.В. Исследование взаимодействия бромocomплексов рутения (III) с тиомочевинной в растворах / О.В. Рудницкая, П.Н. Комозин, В.Н. Пичков, И.В. Мирошниченко // Журнал неорганической химии, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова. - Москва, 1988. - Т.33. - №1. - С. 140-143.
132. Пилипенко А.Т. Изучение прочности окрашенного тиомочевинного комплекса рутенция / А.Т. Пилипенко, И.П. Середа // Украинский химический журнал. - Київ. – 1961. – Т. 27. - №2. – С. 257–260.
133. Пилипенко А.Т. Применение селеномочевинны в анализе. Фотометрическое определение рутенция и осмия при помощи селеномочевинны без их разделения. Состав и прочность селеномочевинного комплекса рутенция / А.Т. Пилипенко, И.П. Середа // Журнал аналитической химии. – Москва. – 1961. –Т. 16. - №1. – С. 73–78.
134. Мазуренко Е.А. Справочник по экстракции / Е.А. Мазуренко. – Київ: Техніка, 1972. – 448 с.
135. Бимиш Ф. Аналитическая химия благородных металлов / Ф. Бимиш; [пер. с англ.]. – Москва: Мир, 1969. - Ч. 2. – с. 400.
136. Марченко З. Фотометрическое определение элементов / З. Марченко. – Москва: Мир, 1971. – 503 с.
137. Иванов В.М. 4-(2-тиазолилазо)-резорцин как реагент для спектрофотометрического определения рутенция и осмия / В.М. Иванов, А.И. Бусев, Л.В. Попова и Л.И. Богданович // Журнал аналитической химии. – Москва, 1969. - Т. 24. - №7. – С. 1064-1068.
138. Кукушкин Ю.Н. Химия вокруг нас / Ю.Н. Кукушкин. - Москва: Высшая школа, 1992. – 567 с.
139. Эйхгорна Г. Неорганическая биохимия / Г. Эйхгорна. - Москва: Мир, 1978. - Т. 1,2. – 348 с.

140. Бокриса Дж.О. Химия окружающей среды / Под ред. Дж.О. Бокриса. Москва: Химия, 1982. – 248 с.
141. Яцимирский К.Б. Введение в бионеорганическую химию / К.Б. Яцимирский. - Киев: Наукова думка, 1973. – 549 с.
142. Kaim W., Schwederski B. Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life. / W. Kaim, B. Schwederski. - Chichester: JohnWile and Sons - London, 1994. – 401 p.
143. Кукушкин Ю.Н. Соединения высшего порядка / Ю.Н. Кукушкин Ленинград: Химия, 1991. – 754 с.
144. Ершов Ю.А. Механизмы токсического действия неорганических соединений / Ершов Ю.А., Плетенёва Т.В. - Москва: Медицина, 1989. – 438 с.
145. Lehn, J.-M. Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives / J.-M. Lehn. - Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 1995. - 271 p.
146. Ward M.D. 18 Supramolecular coordination chemistry / M.D. Ward // Annual Reports Section "A". Inorganic Chemistry. - Minnesota, 2000. - V.96. - N1. - P. 345-385.
147. Amijs, C.H.M. Neutral Pyridyl-Functionalized C,N-ortho-Chelated Aminoaryl Platinum(II) Corner Building Blocks for Application in Coordination Reactions / C.H.M. Amijs, A. Berger, F. Soulimani, T. Visser, G.P.M. van Klink, M. Lutz, A.L. Spek, G. van Koten // Inorganic Chemistry. - Minnesota, 2005. - V.44. - N19. - P. 6567-6578.
148. Solomon, E. I. Electronic Structures of Metal Sites in Proteins and Models: Contributions to Function in Blue Copper Proteins / E.I. Solomon, R.K. Szilagy, G. S. DeBeer, L. Basumallick // Chemical Reviews, 2004. - V.104. – N.2. - P. 419-458.
149. Mandal S. Synthesis and studies of Cu(II)-thiolato complexes: bioinorganic perspectives / S. Mandal, G. Das, R. Singh, R. Shukla, P. K. Bharadwaj // Coordination Chemistry Reviews, 1997. - V.160. - P. 191-235.
150. Ruhland K. Investigation of the Thermal Decomposition of [biphen(QPiPr)Pt(alk)₂]: An Entry to C-C Single Bond Activation / K. Ruhland, A. Brück, E. Herdtweck K. Ruhland // European Journal of Inorganic Chemistry, 2007. - V.7. – N.7. - P. 944-964.
151. Willett R.D. Magneto-Structural Correlations in Exchange-Coupled Systems. (Proceedings of the NATO Advanced Study Institute, Castiglione della Pescaia, Italy, June 18-30, 1983). / R. D. Willett, D. Gatteschi, O. Kahn (Ed.) //NATO Advanced Study Institute Series C. Dordrecht. The Netherlands. Kluwer Academic Publishers, 1985. - V.140. - P. 632-638.
152. Kahn O. Chemistry and Physics of Supramolecular Magnetic Materials / O. Kahn // Accounts of Chemical Research, 2000. - V.33. – N.10. - P. 647-657.
153. Калинин, В. Т. Современная магнетохимия обменных кластеров / В.Т. Калинин, Ю.В. Ракитин, В.М. Новоторцев // Успехи химии. Российская академия наук. Москва, 2003. - Т.72. - №12. - С. 1123-1139.

154. Gatteschi, D. Magnetic Molecular Materials. Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop, II / D. Gatteschi, O. Kahn, J. S. Miller, F. Palacio (Ed.) // Ciocco, Castelvechio Pascoli, Lucca, Italy. October 28-November 2, 1990. – Dordrecht: Kluwer, 1991. – 448 p.
155. Kahn O. Molecular Magnetism / O. Kahn. – New York: VCH Publishers, 1993. – 396 p.
156. Овчаренко В. И. Молекулярные ферромагнетики / В. И. Овчаренко, Р. З. Сагдеев // Успехи химии. / Российская академия наук. Москва. – 1999. – Т. 68. – № 5. – С. 381-400.
157. Gatteschi D. Single molecule magnets: a new class of magnetic materials / D. Gatteschi // Journal of Alloys and Compounds, 2001. – V.317-318. – P. 8-12.
158. Gatteschi D. Molecular magnetism, status and perspectives / D. Gatteschi, L. Bogani, A. Cornia, M. Mannini, L. Sorace, R. Sessoli // Solid State Sciences, 2008. – V.10. – N.12. – P. 1701-1709.
159. Misiorny M. Switching of molecular magnets / M. Misiorny, J. Barna // Sacute. Physica status solidi, 2009. – V.246. – N4. – P. 695-715.
160. Минкин В. И. Бистабильные органические, металлоорганические и координационные соединения для молекулярной электроники и спинтроники / В. И. Минкин // Москва: Изв. РАН; Серия: Химия. – 2008. – Т. 57. – № 4. – С. 673–703.
161. Коган В.А. Закономерность цис-строения плоских четырехкоординированных серосодержащих хелатов переходных металлов / В. А. Коган, Н. Н. Харабаев, О. А. Осипов, С. Г. Кочин // Журнал структурной химии. / Сибирское отделение РАН. / Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН. Новосибирск. – 1981. – Т. 22. – № 1. – С. 126-148.
162. Харабаев Н. Н. Стереохимическая модель металлохелатов ML₂ / Н. Н. Харабаев // Координационная химия / Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова. – Москва. – 1991. – Т. 17. – № 5 – С. 579-596.
163. Schröder U. Metallkomplexe naphthyl-substituierter Thioharnstoffderivate / U. Schröder, R. Richter, L. Beyer, J. Angulo-Cornejo, M. Lino-Pacheco, A. Guillen // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 2003. – V.629. – N.6. – P. 1051-1058.
164. Ribeiro da Silva M. A. V. Thermochemical and structural studies of Cu(II) and Ni(II) complexes with N,N-diethyl-N'-pivaloylthiourea / M.A.V. Ribeiro da Silva, M.D.M.C. Ribeiro da Silva, L.S.C.M. da Silva, J.R.B. Gomes, A.M. Damas, F. Dietze, E. Hoyer // Inorganica Chimica Acta, 2003. – V.356. – P. 95-102.
165. Richter R. Kristall-und Molekülstruktur von Bis(1,1-diäthyl-3-benzolyl-thioureato)kupfer(II) / R. Richter, L. Beyer, J. Kaiser // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 1980. – V.461. – N.1. – P. 67-73.
166. Hernández, W. Cis-trans Isomerism in Copper(II) Complexes with N-acyl Thiourea Ligands / W. Hernández, E. Spodine, A. Vega, R. Richter, J. Griebel, R.

- Kirmse, U. Schröder, L. Beyer // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 2004. - V.630. - N.10. - P. 1381-1386.
167. Arslan H. Crystal structure and thermal behaviour of copper(II) and zinc(II) complexes with N-pyrrolidine-N'-(2-chloro-benzoyl)thiourea / H. Arslan, U. Flörke, N. Külcü, M. F. Emen // Journal of Coordination Chemistry, 2006. - V.59. - N.2. - P. 223-228.
 168. Külcü N. Crystal Structure of the cis-bis[4-chloro-N-(pyrrolidine-1-carbothiioyl)-benzamido] copper(II) Complex / N. Külcü, U. Flörke, H. Arslan // Turkish Journal Of Chemistry, 2005. - V.29. - N.1. - P. 1-6.
 169. Arslan H. Synthesis and characterization of copper(II), nickel(II) and cobalt(II) complexes with novel thiourea derivatives / H. Arslan, N. Külcü, U. Flörke // Transition Metal Chemistry, 2003. - V.28. - N.7. - P. 816-819.
 170. Crane J. D. Bis(1,1,5,5-tetramethyl-2-thiobiureto)nickel(II) / J. D. Crane, M. Whittingham // Acta Crystallographica Section E, 2004. - V.60. - N.4. - P. 449-451.
 171. Zhou W. Structure and vibrational spectra of the thiourea derivative and its complex with Ni(II) / W. Zhou, L. Zhu, Y. Zhang, Z. Yu, L. Lu, X. Yang // Vibrational Spectroscopy, 2004. - V.36. - N.1. - P. 73-78.
 172. Graziani R. Synthesis and crystal structure of bis(dimethylthioacetonedicarboxylate)nickel(II) / R. Graziani, M. Vidali, U. Casellato // Transition Metal Chemistry, 1981. - V.6. - N.3. - P. 166-168.
 173. Lorenz B. Koordinationsverbindungen des 2-Hydroxy-4,6-diphenylthiobenzophenons. Chelat-Komplexe des Cobalts und Nickels, Röntgenkristallstrukturanalyse der Nickelverbindung / B. Lorenz, T. Zimmermann, R. Hübener, U. Abram // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 1993. - V.619. - N.11. - P. 1905-1908.
 174. Байдина И.А. Кристаллическая структура транс-бис(2,3,6-триметил-6-метокси-5-имино-гептан-3-оната)меди (II) / И.А. Байдина, С.А. Громилов, П.А. Стабников, А.Д. Васильев // Журнал структурной химии. / Сибирское отделение РАН. / Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН. Новосибирск. - 1997. - Т. 38, №. 1. - С. 136-141.
 175. Taylor D. Trans-bis(N-methylformothiohydroxamato)copper(II) C₄H₈CuN₂O₂S₂ / D. Taylor // Crystal structure communications, 1978. - V.7, N.2. - P. 237-240.
 176. Sato T. Metal complexes of thio-hydroxamic acids. Part I. Crystal structure of bis(thioacetohydroxamato)nickel(II) / T. Sato, M. Shiro, H. Koyama // Journal of the Chemical Society. Physical Organic. - Berlin, 1968. - P. 989-994.
 177. Krause R. Struktur und magnetische eigenschaften von [CuII(2-thiooxamat)2]•1,6 H₂O / R. Krause, R. Mattes // Zeitschrift für Naturforschung. Chemical Science. - Berlin, 1990. - V.45. - N.7. - P. 1000-1004.
 178. Bond A. D. Divalent complexes of 3-hydroxy-4-methyl-2(3H)-thiazolethione with Co-Zn: synthesis, X-ray crystal structures and the structure-directing influence of C-HS interactions / A. D. Bond, W. Jones // Journal of the Chemical Society, Dalton Transaction: Inorganic. - London, 2001. - N.20. - P. 3045-3051.

179. Lewis J. A. Synthesis, structure and spectroscopy of new thiopyrone and hydroxypyridinethione transition-metal complexes / J.A. Lewis, B.L. Tran, D.T. Puerta, E.M. Rumberger, D.N. Hendrickson, S.M. Cohen // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transaction: Inorganic*. - London, 2005. – N.15. - P. 2588-2596.
180. Lewis J.A. Metal Complexes of the trans-Influencing Ligand Thiomaltol / J.A. Lewis, D.T. Puerta, S.M. Cohen // *Inorganic Chemistry*. - Minnesota, 2003. - V.42. - N.23. - P. 7455-7459.
181. Boyko J.A. Structure of the nickel(II) and copper(II) complexes of 3-hydroxy-6-methylpyridine-2-thione / J.A. Boyko, W.F. Furey Jnr, R. A. Lalancette // *Acta Crystallographica Section C*, 1992. - V.48. – N.9. - P. 1606-1609.
182. Tran B.L. Flavothionato metal complexes: implications for the use of hydroxyflavothiones as green pesticides / B.L. Tran, S.M. Cohen // *Chemical Communications*, 2006. – N.2. - P. 203-205.
183. Гарновский А.Д. Комплексы металлов с азометиновыми лигандами / А.Д. Гарновский // *Координационная химия, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова*. – Москва, 1993. - Т.19. - №5. - С. 394-408.
184. Гарновский А.Д. Азалиганды и стереохимия комплексов на их основе / А.Д. Гарновский, В.А. Алексеенко, А.С. Бурлов, В.С. Недзвецкий // *Журнал неорганической химии, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова*. - Москва, 1991. – Т.35. - №4. – С.886-901.
185. Хольцбехер З. Органические реагенты в неорганическом анализе / З. Хольцбехер [и др.]. - Москва: Мир, 1979. - 752 с.
186. Коренман И.М. Органические реагенты в неорганическом анализе / И.М. Коренман. - Москва: Химия, 1980. - с. 448.
187. Bag S. Syntheses and characterizations of square planar nickel(II) complexes with pendant ligands: Examples of bi-dentate bonding modes of potentially tri- and tetradentate Schiff bases / Bag S., Bhaumik P.K., Jana S., Das M., Bhowmik P., Chattopadhyay Sh. // *Polyhedron*, 2013. - N.65. - P. 229-237.
188. Sam N. Synthesis, spectral characterization and biological activities of Organotin(IV) complexes with *ortho*-vanillin-2-hydrazinopyridine (VHP) N. Sam, M.A. Affan, M.A. Salam, F.B. Ahmad, M.R. Asaruddin // *Journal of Inorganic Chemistry*, 2012. - N.2. - P. 22-27.
189. Lee Y.J. Ligands containing pyridyl-carboxylate terminals and their discrete silver and polymeric cadmium compounds: (*n*-py)-CH=N-C₁₀H₆-COOH (*n*=2(HL¹), 3(HL²)), [Ag(HL¹)₂](PF₆), [Ag(HL¹)₂](NO₃)(H₂O), and [Cd(L²)₂]_∞ / Lee Y.J., Lee S.W. // *Polyhedron*, 2013. - N.53. - P. 103-112.
190. Hosseini-Monfared H. Intramolecular hydrogen bond effect on keto-enolization of aroylhydrazone in copper(II) complexes / H. Hosseini-Monfared, H. Falakian, R. Bikas, P. Mayer // *Inorganica Chimica Acta*, 2013. - N.394. - P. 526-534.
191. Jozwiuk A. Copper(II) complexes of symmetric and asymmetric bis(imine) ligands: Tuning the Cu(I)/Cu(II) redox couple / A. Jozwiuk, Zh. Wang, D.R. Powell, R.P. Houser, // *Inorganica Chimica Acta*, 2013. - N.394. - P. 415-422.

192. Iranmanesh H. Cobalt(III) Schiff base complexes derived from mesostilbenediamine: Synthesis, characterization, crystal structure, electrochemistry and antibacterial studies / H. Iranmanesh, M. Behzad, G. Bruno, H.A. Rudbari, H. Nazari, A. Mohammadi // *Inorganica Chimica Acta*, 2013. – N.395. - P. 81-88.
193. Zhou W.-Ju. Design of a bio-inspired copper (II) Schiff base complex grafted in mesoporous silica for catalytic oxidation / W.-Ju. Zhou, B. Albela, M.-Yu. He, L. Bonnevot. // *Polyhedron*, 2013. - N.64. - P. 371-376.
194. Pattanayak P. Synthesis, crystal structure, spectral properties and catalytic activity of a binuclear copper(II) complex containing a Schiff base ligand / P. Pattanayak, J.L. Pratihari, D. Patra, P. Brandro, D. Mal, V. Felix // *Polyhedron*, 2013. - N.59. - P. 23-28.
195. Ниворожкин А.Л. Металлохелаты халькогенсодержащих азометинов как модели активных центров непорфириновых металлопротеинов / А.Л. Ниворожкин, А.И. Ураев, А.С. Бурлов, А.Д. Гарновский // *Российский химический журнал, Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева*. – Москва, 1996. - Т.40. - № 4-5. - С.162-170.
196. Гарновский А.Д. Прямой синтез координационных соединений из металлов в неводных средах / А.Д. Гарновский, Ю.И. Рябухин, А.С. Кужаров // *Координационная химия, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова*. – Москва, 1984. - Т.10. - №8. - С.1011-1033.
197. Гарновский А. Д. Прямой синтез координационных соединений из нульвалентных металлов и органических лигандов / А. Д. Гарновский, Б. И. Харисов, Г. Гохон-Зорилла, Д.А. Гарновский // *Успехи химии, Российская академия наук*. - Москва, 1995. - Т.64, №3. - С.215-236.
198. Андронов Е.А. Изучение реакционной способности комплексных соединений палладия(II) с салицилальдиминном / Е.А. Андронов, Ю.Н. Кукушкин, Ю.В. Мурашкин // *Известия Вузов, Химия и химическая технология*. - Москва, 1976. – Т.19. - № 10. – С.1479-1482.
199. Garnovskii A.D. Ligand environment and the structure of schiff base adducts and tetracoordinated metal-chelates / A.D. Garnovskii, A.L. Nivorozhkin, V.I. Minkin // *Coordination Chemistry Reviews*, 1993. – V.126. - №1-2. - P.1-69.
200. Гарновский А. Д. Стандартные и нестандартные координации типичных хелатирующих лигандов / А.Д. Гарновский, Д.А. Гарновский, А.С. Бурлов, И.С. Васильченко // *Российский химический журнал, Журнал Российского химического общества им. Д. И. Менделеева*. – Москва, 1996. - Т.40. - №4.-5. - С. 19-32.
201. Faraglia G. Complexes of organometallics compounds. XXI. Reaction between derivatives of diuranotin(IV), diorganolead(IV), phenylthallium(III) and teradentate Schiff bases / G. Faraglia, F. Maggio, R. Gefalu // *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters*, 1969. - V.5, N.3. - P.177-181.
202. Абраменко Комплексы гексахлорида вольфрама с азометинами / Ю.В. Абраменко, А.Д. Гарновский, В.Л. Абраменко, Т.Е. Медведева //

- Координационная химия, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова. – Москва, 1991. - Т.17. - №5. - С.670-675.
203. Bisceglie F. Cinnamaldehyde and cuminaldehyde thiosemicarbazones and their copper(II) and nickel(II) complexes: A study to understand their biological activity / F. Bisceglie, S. Pinelli, R. Alinovi, M. Goldoni, A. Mutti, A. Camerini, L. Piola, P. Tarasconi // *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2014. – N.140. – P. 111–125.
 204. Абраменко В.Л. Веутрикомплексные соединения диоксомолибдена(VI) с салицилальгидразонами / В.Л. Абраменко, А.Д. Гарновский, В.С. Сергиенко, М.А. Порай-Кошиц, Н.А. Минаева // *Координационная химии, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова*. – Москва, 1990. - Т.16. - №11. - С.1500-1504.
 205. Коган В. А. Современные представления о строении координационных соединений переходных металлов с органическими производными гидразина / В.А. Коган, В.В. Зеленцов, Н.В. Гэрбэлэу, В.В. Луков // *Журнал неорганической химии, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова*. - Москва, 1986. - Т.31. - №12. - С.2831-2843.
 206. Ацилгидразоны и их комплексы с переходными металлами / Н.А. Парпиев [и др.]. - Ташкент: Фан, 1988. – 345 с.
 207. Левченков С.И. Электронное влияние заместителей на магнитный обмен в биядерных комплексах меди (II) на основе ацетилгидразонов 5-R-салициловых альдегидов / С.И. Левченков, И.Н. Щербаков, В.В. Луков, В.А. Коган // *Координационная химия, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова*. - Москва, 1997. - Т.23. - №4. - С. 293-295.
 208. Левченков С.И. Комплексы нитрата меди (II) с ацилгидразонами 5-R-салициловых альдегидов: строение и магнитные свойства / С.И. Левченков, В.В. Луков, И.Н. Щербаков, В.А. Коган // *Координационная химия, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова*. – Москва, 1998. - Т.24. - №5. - С. 354-358.
 209. Щербаков И.Н. К вопросу о влиянии электронного строения лигандов на структуру и магнитные свойства комплексов нитрата меди (II) с ацилгидразонами замещенных салициловых альдегидов / И.Н. Щербаков, С.И. Левченков, В.В. Луков, В.А. Коган // *Журнал неорганической химии, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова*. - Москва, 2000. - Т.45. - №12. - С. 2049-2051.
 210. Стариков А.Г. Влияние структурных факторов на магнитные свойства биядерных комплексов меди с гидразоном салицилового альдегида и бис-гидразон 2,6-диформилфенолом: квантово-химические расчеты / А.Г. Стариков, В.А. Коган, В.В. Луков, В.И. Минкин, Р.М. Миняев // *Координационная химия, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова*. - Москва, 2009. - Т.35. - №8. - С. 625-629.
 211. Mishchenko A.V. Synthesis and physico-chemical study of complexation of glyoxylic acid aroylhydrazones with Cu(II) in solution and solid phase / A.V.

- Mishchenko, V.V. Lukov, L.D. Popov, Y.P. Tupolova, I.N. Shcherbakov, S.I. Levchenkov, V.A. Kogan, V.G. Vlasenko, O.I. Askalepova // *Journal of Coordination Chemistry*, 2011. - V.64. - N.11. - P. 1963-1976.
212. Попов Л.Д. Синтез, строение и комплексообразующая способность гетарилгидразонов глиоксалевой кислоты / Л.Д. Попов, А.В. Мищенко, Ю.П. Туполова, С.И. Левченков, В.В. Минин, Е.А. Уголкова, Н.Н. Ефимов, В.В. Луков, И.Н. Щербаков, В.А. Коган, А.А. Зубенко, О.И. Аскалепова // *Журнал общей химии*. - Санкт - Петербург, 2011. - Т.81. - №9. - С. 1346-1353.
 213. Шманько П.И. Комплексные соединения никеля(II) с гидразидами *n*-метил-, *n*-метокси и *n*-хлорбензойных кислот / П.И. Шманько, С.С. Буцко // *Журнал неорганической химии*, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова. - Москва, 1975.-Т.20. - №2. - С.438-443.
 214. Гэрбэлэу Н.В. Координационные соединения никеля, кобальта(II), железа(II) и меди(II) с гидразидом α -нафтойной кислоты / Н.В. Гэрбэлэу, С.Ю. Чундак, С.Ф. Маноле, С.С. Буцко // *Журнал неорганической химии*, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова. - Москва, 1975. - Т.20. - №6. - С.1632-1637.
 215. Chundak S.Yu. Nickel(II) and Cobalt(II) complexes of the hydrazide of 1-naphthylacetic acid. / S.Yu. Chundak, V.M. Leovac, D.Z. Obadovic, D.M. Petrovic // *Transition Metal Chemistry*, 1986. - V.11. - P. 308-312.
 216. Чундак С.Ю. Координационные соединения никеля и меди(II) с салицилиденгидразонами фенилуксусной и α -нафтойной кислот / С.Ю. Чундак, Н.В. Гэрбэлэу, С.С. Буцко // *Журнал неорганической химии*, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова. - Москва, 1984. - Т.29. - №6. - С.1481-1485.
 217. Хрипак С.М. Синтез та використання триазоловмісних гідразонів / С.М. Хрипак, М.В. Сливка, С.І. Орисик, С.Ю. Чундак, Ю.Л. Зборовський, В.І. Станінець // *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія: Хімія*. - 2000. - №5. - С.97-99.
 218. Пат. №42451 Україна, МПК G01N31/22, C01G55/00 Спосіб екстракційно-фотометричного визначення родію та іридію в сумісній їх присутності та комплексні сполуки родію та іридію з гідразонами саліцилового альдегіду у формі іонних асоціатів з основними барвниками для такого визначення / С.В. Волков, С.І. Орисик, В.І. Пехньо, Л.Б. Харькова, С.Ю. Чундак, В.М. Бабіченко, А.Г. Лисенко; Інститут Загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського. - №2001021411; заявл. 28.02.2001; опублік. 15.10.2001, Бюл. № 9. - 1с.
 219. Пат. №42450 Україна, МПК G01N31/22, C01G55/00 Спосіб екстракційно-фотометричного визначення родію, гідразони саліцилового альдегіду в якості реагенту на родій, комплексні сполуки родію з гідразонами саліцилового альдегіду та спосіб їх одержання / С.В. Волков, С. І. Орисик, В.І. Пехньо, Л.Б.

- Харькова, С. Ю. Чундак, В.М. Бабіченко, А.Г. Лисенко; №2001021410; заявл. 28.02.2001; опублік. 15.10.2001; Бюл. № 9. - 1с.
220. Орисик С.І. Координаційні сполуки родію(III) з саліциліденгідразами карбонових кислот / С.І. Орисик, С.Ю. Чундак, С.В. Волков, В.І. Пехньо, Л.Б. Харьковa // Украинский Химический Журнал. – Київ, 2001. - Т.67. - №1. - С. 3-7.
 221. Волков С.В. Синтез та спектроскопічні дослідження комплексів Rh(III) з саліциліденгідразоном алілтіосемікарбазону / С.В. Волков, С.І. Орисик, В.І. Пехньо, С.Ю. Чундак, Л.Б. Харьковa // Украинский Химический Журнал. - Київ, 2001. - Т.67. - № 3. - С. 3-6.
 222. Волков С.В. Комплекси Rh(III) з гідразами саліцилового альдегіду в розчинах та їх екстракційне виділення з астрафлосином / С.В. Волков, С.І. Орисик, В.І. Пехньо, С.Ю. Чундак // Украинский Химический Журнал. - Київ, 2001. - Т.67. - №7. - С.7-12.
 223. Чундак С.Ю. Екстракційно-фотометричне дослідження взаємодії Rh(III), Ir(III) з саліциліденгідразами карбонових кислот та основним барвником астрафлосином / С.Ю. Чундак, С.І. Орисик-Лендел, Л.Б. Харьковa // Науковий вісник ужгородського університету. Серія: Хімія.- Ужгород, 1999. - №4. - С.84-88.
 224. Орисик С.І. Комплексні сполуки Rh(III) з O,N,S-вмісними гідразами саліцилового альдегіду. синтез, будова та перспектива їх хіміко-аналітичного використання / С.І. Орисик, В.І. Пехньо, С.В. Волков // Украинский химический журнал. - Київ, 2002. - Т.68. - №3. - С.7-12.
 225. Nagaraju K. Synthesis and structures of ruthenium(III) complexes with 4-R-2-((2-(pyridin-2-yl)hydrazono)methyl)phenol / K. Nagaraju, R. Raveendran, S.Pal, S. Pal. // Polyhedron, 2012. - N.33. - P. 52-59.
 226. Ahmad M. Novel chemistry of rhodium induced by a new type of ligand, a phosphino-*N*-benzoylhydrazone: crystal structure of $[\text{Rh}(\text{CO})\{\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})\}\text{CHCO}_2\text{Me}\}\{\text{PPh}_2\text{CH}[\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})]\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}-(\text{But})\}\text{N}[\text{N}]\text{C}(\text{Ph})\text{O}\}]$ / M. Ahmad, S.D. Perera, B.L. Shaw, M. Thornton-Pett. // Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 1997. – P. 2607–2612.
 227. Zou L.-F. Synthesis and Crystal Structures of Nickel(II) and Cobalt(II) Complexes with 3-Methoxysalicylaldehyde Benzoylhydrazide / L.-F. Zou, X.-Yu. Yang, D.-X. Wang, Y. Gao, Yu. Wang Yu.-H. Li // Asian Journal of Chemistry, 2012. - V.24. - N.7. - P. 2909-2912.
 228. Dordevic' M.M. Synthesis, structure and biological activities of Pd(II) and Pt(II) complexes with 2-(diphenylphosphino)benzaldehyde 1-adamantoylhydrazone / M.M. Dordevic', D.A. Jeremic', M.V. Rodic', V.S. Simic', I.D. Brčeski, V.M. Leovac // Polyhedron, 2014. – N.68. – P. 234–240.
 229. Городецкий А.А. Противолучевые свойства ариламинов и арилгидразидов тиокарбоновых кислот / А.А. Городецкий, П.С. Пельскис, Э.З. Рябова, Р.Г. Дубенко. - Київ: Наукова думка, 1964. - 223 с.

230. Przyborowski L. Zależność biologicznego działania leków od reakcji chelatowania metalu / L. Przyborowski // *Farmacja Polska*, 1963. - Т.19. - N.21-22. - P.440-443.
231. Машковский М.Д. Биохимическая фармакология и роль в лечении психологических заболеваний производных гидразина / М.Д. Машковский // *Журнал всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева*. – Москва, 1964. - Т.9. - С. 433-437.
232. Колла В.Э. Фармакология и химия производных гидразина / Колла В.Э., Бердинский И.С. - Йошкар-Ола: Марийское книжное издательство, 1976. - 264 с.
233. Weinberg E.D. Antibiotic sensitivity of bacteria grown in peptones with a variable content of metallic ions / E.D. Weinberg // *American Journal of Clinical Pathology*, 1958. - V.37. - P.344-346.
234. Katyal M. Analytical applications of hydrazones / M. Katyal, Y. Dutt // *Talanta*, 1975.- V.22. - P.151-166.
235. Чундак С.Ю. Салицилиденгидразоны карбоновых кислот как реагенты для экстракционно-фотометрического определения алюминия в виде ионных ассоциатов с цианиновыми красителями / С.Ю. Чундак, С.Н. Сухарев // *Журнал аналитической химии*. – Москва, 1997. - Т.55. - №6. - С.609-614.
236. Monfared H.H. Iron(III) aroylhydrazone complexes: Structure, electrochemical studies and catalytic activity in oxidation of olefins / H.H. Monfared, S. Sadighian, M.-A. Kamyabia, P. Mayer // *Journal of Molecular Catalysis*, 2009. - V.304 - P. 139-146.
237. Borbone F. Series of O,N,O-Tridentate Ligands Zinc(II) Complexes with High Solid-State Photoluminescence Quantum Yield / F. Borbone, U.Caruso, M. Causa [e.a.] // *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2014. – P. 2695 -2703.
238. Anwar M.U. Polynuclear Lanthanide (Ln) complexes of a tri-functional hydrazone ligand – mononuclear (Dy), dinuclear (Y,Tm), tetranuclear (Gd), and hexanuclear (Gd, Dy, Tb) examples / M.U. Anwar, L.N. Dawe, S.S. Tandon [e. a.] // *Dalton Transactions*, 2013. - V.42. - P. 7781-7794.
239. Sadhukhan D. Weak Interactions Modulating the Dimensionality in Supramolecular Architectures in Three New Nickel(II)-Hydrazone Complexes, Magnetostructural Correlation, and Catalytic Potential for Epoxidation of Alkenes under Phase Transfer Conditions / D. Sadhukhan, A. Ray, G. Pilet [e.a.] // *Inorganic Chemistry*. - Minnesota, 2011. - V.50. - P. 8326-8339.
240. Zou L.-F. Synthesis and Crystal Structures of Nickel(II) and Cobalt(II) Complexes with 3-Methoxysalicylaldehyde Benzoylhydrazide / L.-F. Zou, X.-Y. Yang, D.-X. Wang [e.a.] // *Asian Journal of Chemistry*, 2012. - V.24. - №7. - P. 2909-2912.
241. D. Matoga Iron(III) Complexes with a Biologically Relevant Aroylhydrazone: Crystallographic Evidence for Coordination Versatility / D. Matoga, J. Szklarzewicz, K. Stadnicka, M. S. Shongwe // *Inorganic Chemistry*. - Minnesota, 2007. – V.46. – P. 9042–9044.

242. Wu B. Molecule Cleft and Squares with Binicotinic Bishydrazone Ligand: Crystal Structures, Spectroscopic Properties and Calculation / B. Wu, C. Liu, D. Yuan [e.a.] // *Crystal Growth & Design*, 2008. - V.8. - №10. - P. 3791-3802.
243. Zhang Q. Coordination-Driven Face-Directed Self-Assembly of a M_9L_6 Hexahedral Nanocage from Octahedral Ni(II) Ions and Asymmetric Hydrazone Ligands / Q. Zhang, F. Jiang, Y. Huang [e.a.] // *Crystal Growth & Design*, 2009. - V.9. - №1. - P. 28-31.
244. Wu L.-M. Supramolecular Networks in Crystals of Metal(II) Complexes with Water-Soluble Salicylaldehyde-2-sulfobenzoylhydrazone Anion Ligand / L.-M. Wu, H.-B. Teng, X.-C. Feng [et al.] // *Crystal Growth & Design*, 2007. - V.7. - №7. - P. 1337-1342.
245. Ali H.M. Bis(μ -5-chloro-2-hydroxyacetophenone 4-nitrobenzoylhydrazonato) bis [dipyridinecadmium(II)] / H.M. Ali, N.F.K. Aripin, S. Weng // *Acta Crystallographica*, 2005. - V.61. - P. 433-434.
246. Попов Л.Д. 1'-Фталазинилгидразон 2-ацетилбензимидазола и его комплексы с переходными металлами / Л.Д. Попов, С.И. Левченков, И.Н. Щербаков, В.В. Минин, Э.Б. Каймакан, Ю.П. Туполова, В.А. Коган // *Журнал общей химии*. - Санкт - Петербург, 2010. - Т.80. - №12. - С. 2040-2050.
247. Попов Л.Д. Комплексы переходных металлов на основе 1'-фталазинилгидразона 2-(N-тозиламино)бензальдегида / Л.Д. Попов, И.Н. Щербаков, С.И. Левченков, Ю.П. Туполова, А.С. Бурлов, Г.Г. Александров, В.В. Луков, В.А. Коган // *Журнал координационная химия, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова*. - Москва, 2011. - Т.37. - №7. - С. 483-491.
248. Щербаков И.Н. Особенности комплексообразования бензоин(1'-фталазинил)гидразона с Cu(II) и Ni(II): физико-химическое исследование и квантовохимическое моделирование / И.Н. Щербаков, Л.Д. Попов, С.И. Левченков, А.Н. Морозов, В.А. Коган, А.Д. Викрищук // *Журнал общей химии*. - Санкт - Петербург, 2009. - Т.79. - №4. - С. 663-669.
249. Евсюкова М.А. Атомная структура комплекса бромида меди на основе 1'-фталазинилгидразон бензоина: анализ на основе теории функционала плотности и рентгеновской спектроскопии поглощения / М.А. Евсюкова, А.Н. Кравцова, И.Н. Щербаков, Л.Д. Попов, С.И. Левченков, Ю.П. Туполова, Я. В. Зубавичус, А. Л. Тригуб, А. В. Солдатов // *Журнал структурной химии. Сибирское отделение РАН. Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН*. - Новосибирск, 2010. - Т.51. - №6. - С. 1114-1118.
250. Chakraborty J. A novel tetra(μ_3 -phenoxo) bridged copper(II) Schiff base complex containing a Cu_4O_4 cubane core: Synthesis, structural aspects and magneto-structural correlations / J. Chakraborty, S. Thakurta, G. Pilet [e.a.] // *Polyhedron*, 2009. - V.28. - P. 819-825.
251. Sutradhar M. Tautomeric effect of hydrazone Schiff bases in tetranuclear Cu(II) complexes: magnetism and catalytic activity towards mild hydrocarboxylation of

- alkanes / M. Sutradhar, M. V. Kirillova, M. Fátima [e.a.] // Dalton Transactions, 2013. - V.42. - P. 16578-16587.
252. Liu J. Synthesis, crystal structures, and spectral characterization of tetranuclear Mn(II) complex with a new Schiff base ligand and molecular dynamics studies on inhibition properties of such Schiff base / J. Liu, Z. Liu, S. Yuan, J. Liu // Journal of Molecular Structure, 2013. - V.1037. - P. 191–199.
 253. Wang Y. Comparative study of two new grid complexes: synthesis, X-ray structure characterization, thermogravimetric, and spectroscopic properties / Y. Wang, Z. Liu, Y. Wang [e.a.] // Journal of Coordination Chemistry, 2011. - V.64. - №24. - P. 4357 - 4372.
 254. Wang D. Self-assembly in dinuclear, cyclic homotetranuclear and cyclic heterotetranuclear complexes with a picolylhydrazone ligand / D. Wang, S.-X. Liu // Polyhedron, 2007. - V.26. - P. 5469-5476.
 255. Зеленин К.Н. Физиологически активные комплексы гидразонов / К.Н. Зеленин // Химия. - Соросовс, 1996. - №12. - С.41-46.
 256. Lobana T.S. Bonding and structure trends of thiosemicarbazone derivatives of metals / T.S. Lobana, R. Sharma, G. Bawa, S. Khanna -. Coordination Chemistry Reviews, 2009. - V.253. - №7. - P. 977-1055.
 257. Pelosi G. Thiosemicarbazone metal complexes: From structure to activity / G. Pelosi // Crystallography Journals, 2010. - V.3. - P. 16-28.
 258. Casas J.S. Main group metal complexes of semicarbazones and thiosemicarbazones. A structural review / Casas J.S., García-Tasende M.S., Sordo J. // Coordination Chemistry Reviews, 2000. - V.209. - P. 197-261.
 259. Padhyé S. Transition metal complexes of semicarbazones and thiosemicarbazones / S. Padhyé, G.B. Kauffman // Coordination Chemistry Reviews, 1985. - V.63. - P. 127-160.
 260. Campbell M.J.M. Transition metal complexes of thiosemicarbazide and thiosemicarbazone / Campbell M.J.M. // Coordination Chemistry Reviews, 1975. - V.15. - №2-3., P. 279-319.
 261. Borhade S. Studies of metal complexes of thiosemicarbazide / S. Borhade // Life sciences Leaflets, 2012. - №10. - P. 1-9.
 262. Poyraza M. Theoretical studies on the structure of [(1-aza-2-benzimidazol-2-ylprop-1-enyl)amino]aminomethane-1-thione / M. Poyraza, H. Berber, C. Ogretir // ARKIVOC, 2007. - V.2007. - №14. - P. 309-321.
 263. Harness R. Thiosemicarbazone complexes of group 12 elements. 1. An investigation of the thiosemicarbazone from p-dimethylaminobenzaldehyde / R. Harness, C. Robertson, F. Beckford // Journal of Undergraduate Chemistry Research. - Virginia, 2008. - V.7. - №3. - P. 92–97.
 264. Sasidharan P.P. Magnetic and spectral studies on cobalt complexes of thiosemicarbazones / P.P. Sasidharan // The Journal of Chemical Physics, 2014. - V.3. - № 5. - P. 35-43.

265. Tian Y.-P. Synthesis, crystal structure, and second-order optical nonlinearity of bis(2-chlorobenzaldehyde thiosemicarbazone)cadmium halides (CdL_2X_2 ; X = Br, I) / Y.-P. Tian, C.-Y. Duan, C.-Y. Zhao, X.-Z. You, T.C.W. Mak // *Inorganic Chemistry*. - Minnesota, 1997. - V.36. - № 6. - P. 1247-1252.
266. Castiñeiras A. Synthesis and structural characterization of complexes of Zn(II), Cd(II) and Hg(II) halides with 2-formylpyrrole thiosemicarbazone and 2-acetylpyrrole thiosemicarbazone / A. Castiñeiras, R. Carballo, T. Pérez // *Polyhedron*, 2001. - V.20. - №5. - P. 441-448.
267. Lobana T.S. The influence of the methyl substituents at C^2 carbon of thiosemicarbazones $\{\text{R}^1\text{R}^2\text{C}^2 = \text{N}^3\text{-N}^2\text{H-C}^1(=\text{S})\text{N}^1\text{H}_2\}$ on bonding and structures of copper(I) complexes / T.S. Lobana, S. Khanna, R.J. Z. Butcher // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2007. - V.633. - №11-12. – P. 1820-1826.
268. Tavares T.T. Platinum(II) and palladium(II) aryl-thiosemicarbazone complexes: synthesis, characterization, molecular modeling, cytotoxicity, and antimicrobial activity / T.T. Tavares, D. Paschoal, E.V.S. Motta, A.G. Carpanez, M.T.P. Lopes, E.S. Fontes, H.F. Dos Santos, H. Silva, R.M. Grazul, A.P.S. Fontes // *Journal of Coordination Chemistry*, 2014. - V.67. - №6. - P. 956-968.
269. Paul P. Syntheses, structures and efficient catalysis for C–C coupling of some benzaldehyde thiosemicarbazone complexes of palladium / P. Paul, S. Datta, S. Halder, R. Acharyya, F. Basuli, R.J. Butcher, S.-M. Peng, G.-H. Lee, A. Castineiras, M.G.B. Drew, S. Bhattacharya // *Journal of Molecular Catalysis*, 2011. - V.344. - №1. - P. 62-73.
270. Burrows A.D. Manipulation of molecular and supramolecular structure in nickel(II) complexes through the orientation of dicarboxylate hydrogen bonding faces / A.D. Burrows, R.W. Harrington, M.F. Mahon, S.J. Teat // *Crystal Growth & Design*, 2004. - V.4. - №4. - P. 813-822.
271. Wang Y.-T. Crystal structure of bis[1-(2-hydroxybenzylidene)thiosemicarbazido]-nickel(II) dinitrate, $[\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3\text{OS})_2](\text{NO}_3)_2$ / Y.-T. Wang, H.-L. Li, J.-G. Wang // *Zeitschrift für Kristallographie*. - NCS, 2010. - V.225. - P. 79-80.
272. Zimmer M. Functional modeling of Ni,Fe hydrogenases: A Nickel complex in an N,O,S environment / M. Zimmer, G. Schulte, X.-L. Luo, R. H. Crabtree // *Angewandte Chemie International Edition*, 1991. - V.30. - N.2. - P. 193-194.
273. Neto J.L. Platinum and palladium complexes of thiosemicarbazones derived of 2-acetylthiophene: Synthesis and spectral studies. *Spectrochimica* / J.L. Neto, G.M. de Lima, H. Beraldo // *Spectrochimica Acta; Part A: Molecular Spectroscopy*, 2006. - V.63. - №3. - P. 669-672.
274. John R.P. Chelating behavior of 2-hydroxyacetophenone N(4)-disubstituted thiosemicarbazones: Facile formation of Mn(IV) complexes – X-ray structure, EPR and cyclic voltammetric studies / R.P. John, A. Sreekanth, M.R.P. Kurup, H.-K. Fun // *Polyhedron*, 2005. - V.24. - P. 601-610.
275. Щербаков И.Н. Обменное взаимодействие в фрагменте Cu_2S_2 : структурное исследование и квантово-химическое моделирование / И.Н. Щербаков, С.И.

- Левченков, В. А. Коган // XI Международный семинар по магнитному резонансу (спектроскопия, томография и экология) 09-14 сентября, 2013 г. Ростов-на-Дону. - Ростов-на-Дону, 2013. - С. 152.
276. López-Torres E. Reactivity of Thiosemicarbazides with Redox Active Metal Ions: Controlled Formation of Coordination Complexes versus Heterocyclic Compounds / E. López-Torres, J. R. Dilworth // *Chemistry: A European Journal*, 2009. - V.15. - N.12. - P. 3012-3023.
 277. Pedrido R. Metal-Catalysed Oxidation Processes in Thiosemicarbazones: New Complexes with the Ligand N-{2-([4-N-Ethylthiosemicarbazone]methyl)phenyl}-p-toluenesulfonamide / R. Pedrido, M.J. Romero, M.R. Bermejo, A.M. González-Noya, I. García-Lema, G. Zaragoza // *Chemistry - A European Journal*, - 2008. - V.14. - N.2. - P. 500-512.
 278. Gómez-Saiz P. New 1,3,4-Oxadiazolecopper(II) Derivatives Obtained from Thiosemicarbazone Complexes / P. Gómez-Saiz, J. García-Tojal, M. A. Maestro, J. Mahía, Francisco J. Arnaiz, L. Lezama, T. Rojo // *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2003. - V.20. - N.14. - P. 2639-2650.
 279. Casas J.S. Zn(II) pyrazolonate complexes obtained by metal-induced cyclization of thiosemicarbazones: Crystal structures and spectroscopic properties / J.S. Casas, M.V. Castaño, M.S. García-Tasende, A. Sánchez, J. Sordo, A. Touceda // *Polyhedron*, 2005. - V.24. - N.18. - P. 3057-3065.
 280. Casas J.S. Reactions of thiosemicarbazones derived from [small beta]-keto amides and [small beta]-keto esters with Zn(ii) and Cd(ii) acetates: influence of metal, substitution, reagent ratio and temperature on metal-induced cyclization / J. S. Casas, M. V. Castano, M. S. Garcia-Tasende, E. Rodriguez-Castellon, A. Sanchez, L. M. Sanjuan, J. Sordo // *Dalton Transactions*, 2004. - N.13. - P. 2019-2026.
 281. Hamid M.H.S.A. Magnetic, spectroscopic and X-ray crystallographic structural studies on copper(II) complexes of tridentate NNS Schiff base ligands formed from 2-acetylpyrazine and S-methyl- and S-benzylidithiocarbazates / M.H.S.A. Hamid, M. Akbar Ali, A.H. Mirza, P.V. Bernhardt, B. Moubaraki, K.S. Murray // *Inorganica Chimica Acta*, 2009. - V.362. - N.10. - P. 3648-3656.
 282. Gupta S. Synthesis, characterization and magnetostructural correlation studies on three binuclear copper complexes of pyrimidine derived Schiff base ligands / S. Gupta, S. Pal, A. K. Barik, A. Hazra, S. Roy, T. N. Mandal, S.-M. Peng, G.-H. Lee // *Polyhedron*, 2008. - V.27. - N.12. - P. 2519-2528.
 283. Gómez-Saiz P. Coordination Modes in a Tridentate NNS (Thiosemicarbazonato)copper(II) System Containing Oxygen-Donor Coligands - Structures of [$\{Cu(L)(X)\}_2$] (X = Formato, Propionato, Nitrito) / P. Gómez-Saiz, J. García-Tojal, A. Mendia, B. Donnadieu, L. Lezama, J. Pizarro, M. Arriortua, T. Rojo // *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2003. - V.2003. - N.3. - P. 518-527.
 284. Ali M. A. Synthetic, EPR spectroscopic, magnetic and X-ray crystallographic structural studies on copper(II) complexes of the tridentate N2S donor ligand formed from 6-methyl-2-formylpyridine and S-methyldithiocarbazate (Hmpsme) / M.A. Ali,

- A.H. Mirza, R.J. Fereday, R.J. Butcher, J.M. Fuller, S.C. Drew, L.R. Gahan, G.R. Hanson, B. Moubaraki, // *Inorganica Chimica Acta*, 2005. - V.358. – N.13. - P. 3937-3948.
285. Pedrido R. Coordinative trends of a tridentate thiosemicarbazone ligand: synthesis, characterization, luminescence studies and desulfurization processes / R. Pedrido, M.J. Romero, M.R. Bermejo, M. Martinez-Calvo, A.M. Gonzalez-Noya, G. Zaragoza // *Dalton Transactions*, 2009. - N.39. - P. 8329-8340.
286. Uraev A.I. Copper(II) dimers with ferromagnetic intra- and intermolecular exchange interactions / A.I. Uraev, I.S. Vasilchenko, V.N. Ikorskii, T.A. Shestakova, A.S. Burlov, K.A. Lyssenko, V.G. Vlasenko, T.A. Kuz'menko, L.N. Divaeva, I.V. Pirog, G.S. Borodkin, I.E. Uflyand, M.Y. Antipin, V.I. Ovcharenko, A.D. Garnovskii, V.I. Minkin // *Mendeleev Communications*, 2005. - V.15. – N.4. - P. 133-135.
287. Fun H.-K. Bis{methyl N β -[4-(dipropylamino)benzylidene]-dithiocarbazato}nickel(II) / H.-K. Fun, S. Chantrapromma, I.A. Razak, A.Usman, Y.W. Tang, W. Ma, J.Y. Wu, Y.P. Tian // *Acta Crystallographica, Section: E*, 2001. - V. 57. - N11. - P. 519-521.
288. Shi Y.-C. Synthesis and crystal structure of a nickel complex with the bidentate ligand derived from condensation of acetylferrocene and S-benzylidithiocarbazate / Y.-C. Shi // *Journal of Coordination Chemistry*, 2004. - V.57. – N.11. - P. 961-966.
289. Ze-hua L. Structural dependence of π - π interactions in dithiocarbazato and thiosemicarbazato nickel complexes / L. Ze-hua, D. Chun-ying, L. Ji-hui, L. Yong-jiang, M. Yu-hua, Y. Xiao-zeng // *New Journal of Chemistry*, 2000. - V.24. – N.12. - P. 1057-1062.
290. Liu Z.-H. Design, Synthesis, and Crystal Structure of a cis-Configuration N₂S₂-Coordinated Palladium(II) Complex: Role of the Intra- and Intermolecular Aromatic-Ring Stacking Interaction / Z.-H. Liu, C.-Y. Duan, J. Hu // *Inorganic Chemistry*. - Minnesota, 1999. - V.38. – N.8. - P. 1719-1724.
291. Liu, Z.-H. Molecular packing based on a π -stacked screw via self-assembly / Z.H. Liu, C. He, C.Y. Duan, X.Z. You // *Inorganic Chemistry Communications*, 1999. - V.2. – N.7. - P. 279-282.
292. Akam E.A. Tomat E. Intracellular reduction/activation of a disulfide switch in thiosemicarbazone iron chelators / E.A. Akam, T.M. Chang, A.V. Astashkin, E. Tomat // *Metallomics*, 2014. - V.6. – N.10. - P. 1905-1912.
293. Donnelly P.S. Selective intracellular release of copper and zinc ions from bis(thiosemicarbazonato) complexes reduces levels of Alzheimer disease amyloid- β peptide. / P.S. Donnelly, A. Caragounis, T. Du, K.M. Laughton, I. Volitakis, R.A. Cherny[e.a.] // *The Journal of Biological Chemistry*, 2008. - V.283. – N.8. - P. 4568-4577.
294. Hitesh D. Synthesis and anti-cancer activity of new thiosemicarbazones of 1-(5-chloro-1*H*-benzimidazol-2-yl) ethanone / D. Hitesh, H.D. Patel, S.A. Shah Der // *Pharmacia Sinica*, 2012. - V.3. – N.2. - P. 199-210.

295. Popović-Bijelić A. Ribonucleotide reductase inhibition by metal complexes of Triapine (3-aminopyridine-2-carboxaldehyde thiosemicarbazone): A combined experimental and theoretical study / A. Popović-Bijelić, C.R. Kowol, M.E.S. Lind, J. Luo, F. Himo, É.A. Enyedy, V.B. Arion, A. Gräslund // *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2011. - V.105. – N.11. -P. 1422-1431.
296. Ali A.Q. Naser Eltaher Eltayeb N.E., Ahamed M.B.K. Majid A.A. Synthesis of nickel(II) complexes of isatin thiosemicarbazone derivatives: in vitro anti-cancer, DNA binding, and cleavage activities / A.Q. Ali, S.G. Teoh // *Journal of Coordination Chemistry*, 2014. V.67. – N.20. - P. 3380-3400.
297. Pervez H. Synthesis and biological evaluation of some new N⁴-substituted isatin-3-thiosemicarbazones / H. Pervez, Z.H. Chohan, M. Ramzan, F.U. Nasim, K.M. Khan // *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 2009. - V.24. – N.2. - P. 437-446.
298. Pervez H. In vitro cytotoxic, antibacterial, antifungal and urease inhibitory activities of some N⁴-substituted isatin-3-thiosemicarbazones. / H. Pervez, M.S. Iqbal, M.Y. Tahir, F.-H. Nasim, M.I. Choudhary, K.M. Khan // *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 2008. - V.23. - N.6. - P. 848-854.
299. Alahari A. Thiacetazone, an antitubercular drug that inhibits cyclopropanation of cell wall mycolic acids in mycobacteria / A. Alahari, X. Trivelli, Y. Guérardel, L.G. Dover, G.S. Besra, J.C. Sacchettini, R.C. Reynolds, D. Geoffrey, G.D. Coxon, L. Kremer // *PLoS ONE*, 2007. – N.12. P. 1343-1348.
300. Popović-Bijelić A. Ribonucleotide reductase inhibition by metal complexes of Triapine (3-aminopyridine-2-carboxaldehyde thiosemicarbazone): A combined experimental and theoretical study / A. Popović-Bijelić, C.R. Kowol, M.E.S. Lind, J. Luo, F. Fahmi Himo, E.A. Enyedy, V.B. Arion, A. Gräslunda // *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2011. - V.105. – N.11. - P. 1422-1431.
301. West D.X. Metal complexes of N(4)-substituted analogues of the antiviral drug methisazone {1-methylisatin thiosemicarbazone} / D.X. West, A.K. El-Sawaf, G.A. Bain // *Transition Metal Chemistry*, 1998. - V.23. - N.1. - P. 1-6.
302. Miller M.C. Multiple mechanisms for cytotoxicity induced by copper(II) complexes of 2-acetylpyrazine-N-substituted thiosemicarbazones / M.C. Miller, C.N. Stineman, J.R. Vance, D.X. West, I.H. Hall // *Applied Organometallic Chemistry*, 1999. - V.13. – N.1. - P. 9-19.
303. Hernández W. Synthesis and characterization of new palladium(II) thiosemicarbazone complexes and their cytotoxic activity against various human tumor cell lines / W. Hernández, J. Paz, F. Carrasco, A. Vaisberg, E. Spodine, J. Manzur, L. Hennig, J. Sieler, S. Blaurock, L. Beyer // *Bioinorganic Chemistry*, 2013. - V.5. – P. 1456 -1462.
304. Patel A.L. Synthesis, characterization and antimicrobial studies on bivalent copper, nickel and cobalt complexes of thiosemicarbazone / A.L. Patel, M.J. Chaudhary // *International Journal of ChemTech Research*, 2012. - V.4. – N.3. P. 918-924.

305. Bahl D., Activity relationships of mononuclear metal–thiosemicarbazone complexes endowed with potent antiplasmodial and antiamoebic activities / D. Bahl, F. Athar, M.B.P. Soares, M.S. de Sá, D.R.M. Moreira, R.M. Rajendra Mohan Srivastava, A.C.L. Leite, A. Azam // *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2010. - V.18. – N.18. - P. 6857-6864.
306. Pelosi G. Antiretroviral activity of thiosemicarbazone metal complexes. / G. Pelosi, F. Bisceglie, F. Bignami, P. Ronzi, P. Schiavone, M.K. Re, C. Casoli, E. Pilotti // *Journal of Medicinal Chemistry*, 2010. - V.53. – N.24. - P. 8765-8769.
307. Singh R.B. Analytical potentialities of thiosemicarbazones and semicarbazones / R.B. Singh, H. Ishii // *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 1991. - V.22. - N.5. - P. 381-409.
308. Suvarapu L.N. / A Critical Review on Analytical and Biological Applications of Thio- and Phenylthiosemicarbazones / L.N. Suvarapu, A.R. Somala, J.R. Koduru, S.O. Baek, Varada Reddy Ammireddy V.R. *Asian Journal of Chemical Education*, 2012. - V.24. - №5. - P. 1889-1898.
309. Suganya S. Heterocyclic thiosemicarbazones as fluorescent sensors for the selective recognition of cations in the aqueous phase / S. Suganya, D. Udhayakumari, S. Velmathi // *Analytical Methods*, 2013. - № 16. - DOI: 10.1039/C3AY40381E.
310. Patel R.M. 2-hydroxy-4-n-butoxy-5-bromopropiophenone thiosemicarbazone as an extraction spectrophotometric reagent for Nickel (II)/ R.M. Patel, Parikh K.S., K.N. Patel // *International Journal of ChemTech Research*, 2010. - V.2. – N.2. - P. 1090-1093.
311. Parikh K.S. New spectrophotometric method for determination of cadmium / K.S. Parikh, R.M. Patel, K.N. Patel // *E-Journal of Chemistry*, 2009. -V.6. – N.1. - P. 496-500.
312. Parikh K.S. 2-Hydroxy-4-n-butoxy-5-bromo propiophenone thiosemicarbazone as spectrophotometric reagent for iron / K.S. Parikh, R.M. Patel, K.N. Patel // *Asian Journal of Chemistry*, 2010. - V.22. - N.4. - P. 2805-2810.
313. Nair A.P. Spectrophotometric determination of Cu(II) and Ni(II) using 4-phenyl-3-thiosemicarbazone of 2-hydroxy-4-n-propoxy-5-bromoacetophenone (HnPBAPT) as analytical reagent / A.P. Nair // *American International Journal of Research in Formal*, 2013. - V.1. - N.3. - P. 46-50.
314. Babu S.V. Direct spectrophotometric determination of mercury (II) using 2-acetylpyridine thiosemicarbazone in environmental samples / S.V. Babu, K.H. Reddy // *Indian Journal of Advances in Chemical Science*, 2012. – N.1. - P. 65-72.
315. Srikanth R.L. Analytical applications of 3-acetylpyridine thiosemicarbazone (3-APT): Simple and sensitive spectrophotometric determination of nickel (II) in soil and alloy samples / R.L. Srikanth, S.K.B. Chandra // *International Journal of Basic and Applied Chemical Sciences*, 2013. - V.3. – N.4. - P. 62-68.
316. Reddy D.N. Development of a highly sensitive extractive spectrophotometric method for the determination of nickel(II) from environmental matrices using 2-acetylpyridine-4-methyl-3-thiosemicarbazone / D.N. Reddy, K.V. Reddy, B.M.

- Tegegne, V.K. Reddy // American Journal of Analytical Chemistry, 2012. - V.3. – N.11. - P. 719-726.
317. Khuhawar M. Y. HPLC determination of copper(II), cobalt(II) and iron(II) in pharmaceutical preparations using 2-acetylpyridine-4-phenyl-3-thiosemicarbazone derivatizing agent / M.Y. Khuhawar, Z.R. Memon, S.N. Lanjwani // Chromatographia, 1995. - V.41. - N.3-4.. - P. 236-237.
 318. Navarkar P.S. Liquid-liquid extraction and spectrophotometric determination of iron using acetophenone 2',5'-dihydroxy thiosemicarbazone (ADHTS) as a new analytical reagent. / P.S. Navarkar, R.S. Lokhande, S.M. Pitale, S.P. Janwadkar, P.K. Rana, K. Dilip, D.K. Yadav // International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research, 2012. - V.3. – N.9. - P. 459-462.
 319. Reddy D.N. Extractive direct and derivative spectrophotometric determination of nickel (II) in medicinal leaves, soil, and alloy samples by using pyridoxal-3-thiosemicarbazone (PDT)/ D.N. Reddy // Journal of Environmental Sciences, 2014. - V.5. – N.4. - P. 1188-1199.
 320. Reddy S.A. Synthesis of new reagent 2,6-diacetylpyridine bis-4-phenyl-3-thiosemicarbazone (2,6-DAPBPTSC): Selective, sensitive and extractive spectrophotometric determination of Co(II) in vegetable, soil, pharmaceutical and alloy samples / S.A. Reddy, K.J. Reddy, S.L. Narayana, Y. Saralab, A.V. Reddy // Journal of the Chinese Chemical Society, 2008. - V.55. – N.2. - P. 326-334.
 321. Hakimi M. Nanoporous silica supported novel copper (II) thiosemicarbazone complexes as selective and reusable catalysts for oxidation of alcohols using H₂O₂ / M. Hakimi, H. Vahedi, R. Takjoo, A. Rezaeifard // International Journal of ChemTech Research, 2012. - V.4. - N.4, P. 1658-1665.
 322. Hakimi M. Application of nickel(II) thiosemicarbazone supported on nano porous silica as a catalyst for selective oxidation of alcohols. / M. Hakimi, R. Takjoo, A. Gholami, T. Tabari // Materials Science and Engineering, B - Journal - Elsevier, 2011. - N.1. - P. 759-765.
 323. Manikandan R. Ruthenium(II) carbonyl complexes containing pyridoxalthiosemicarbazone and trans-bis(triphenylphosphine/arsine): Synthesis, structure and their recyclable catalysis of nitriles to amides and synthesis of imidazolines // R. Manikandan, P. Anitha, G. Prakash, P. Vijayan, P. Viswanathamurthi, R.J. Butcher, J.G. J. Malecki // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2015. - V.398. - P. 312-324.
 324. Anitha P. Ruthenium(II) 9,10-phenanthrenequinone thiosemicarbazone complexes: synthesis, characterization, and catalytic activity towards the reduction as well as condensation of nitriles / P. Anitha, P. Viswanathamurthi, D. Kesavan, R.J. J. Butcher // Coordination Chemistry Reviews, 2015. - V.68. N.2. - P. 321-334.
- 1.6 Оксими: властивості та комплексуюча здатність до іонів перехідних металів**
325. Chakravorty A. Structural chemistry of transition metal complexes of oximes / A. Chakravorty // Coordination Chemistry Reviews, 1974. - V.13. - N.1. - P. 1-46.

326. Keeney M.E. Transition metal hydroxyoxime complexes / M.E. Keeney, O. Asare // *Coordination Chemistry Reviews*, 1984. - V.59. - P. 141-201.
327. Tasker P.A. Metal complexes for hydrometallurgy and extraction // P.A. Tasker, P.G. Plieger, L.C. West *Comprehensive // Coordination Chemistry II*, 2004. - V.9. - P. 759-808.
328. Dodoff N.I. Structure, NMR spectra and cytotoxic effect of palladium(II) and platinum(II) complexes of glyoxylic acid oxime / Dodoff N.I., Kubiak M., Kuduk-Jaworska J., Mastalarz A. [e.a.] // *Chemija*, 2009. - V.20. - №4. - P. 208-217.
329. Elo H. / H. Elo // *Chemotherapy*, 2004. - V.50. - №5. - P. 229-233.
330. Scaffidi-Domianello Yu.Yu. / Synthesis, Characterization, and Cytotoxic Activity of Novel Potentially pH-Sensitive Nonclassical Platinum(II) Complexes Featuring 1,3-Dihydroxyacetone Oxime Ligands / Scaffidi-Domianello Yu.Yu., A.A. Legin, M.A. Jakupec, V.B. Arion [e.a.] // *Inorganic Chemistry*. - Minnesota, 2011. - V.50. - №21. - P. 10673–10681.
331. Donde K.J. Antimicrobial Activity of Transition Metal Complexes of Ligands Containing Oxime and Dioxime Group / K.J. Donde, V.R. Patil // *Journal of Pharmacy Research*, 2011. - V.4. - №1. - P. 206-209.
332. Kuwar A.S. Synthesis, characterization and antimicrobial activities of metal complexes of 2-formyl thymol oxime / A.S. Kuwar, S.R. Shimpi, P.P. Mahulikar, R.S. Bendre // *Journal of Scientific & Industrial Research*, 2006. - V.65. - №8. - P. 665-669.
333. Botta C.B. Oxime amides as a novel zinc binding group in histone deacetylase inhibitors: synthesis, biological activity, and computational evaluation / C.B. Botta, W. Cabri, E. Cini, L. De Cesare [e.a.] // *Journal of Medicinal Chemistry*, 2011. - V.54. - N.7. - P. 2165-2182.
334. Cama E. Inhibitor coordination interactions in the binuclear manganese cluster of arginase / E. Cama, S. Pethe, J.L. Boucher [et al.] // *Biochemistry*, 2004. - V.43. - N.28. - P. 8987-8999.
335. J. Custot N^o-Hydroxyamino- α -amino acids as a new class of very strong inhibitors of arginases / J. Custot, J.L. Boucher, S. Vadon [e.a.] // *Journal of Biological Inorganic Chemistry*, 1996. - V.1. - N.1. - P. 73-82.
336. Upadhyay L.S.B. Urease inhibitors: a review / L.S.B. Upadhyay // *Indian Journal of Biotechnology*, 2012. - V.11. - N.4. - P. 381-388.
337. Тарун Е.И. Ингибирование уреазы соевых бобов оксимами трикетонов / Е.И. Тарун, Д.Б. Рубинов, Д.И. Метелица // *Биохимия*. - Москва, 2004. - Т.69. - Т.12. - С. 1649-1658.
338. Fišar Z. In vitro effects of acetylcholinesterase reactivators on monoamine oxidase activity / Z. Fišar, J. Hroudová, J. Korábečný [e.a.] // *Toxicology Letters*, 2011. - V.201. - N.2. - P. 176-180.
339. Hiraoka A. Inhibition of copper-containing amine oxidase by oximes / A. Hiraoka, J. Ohtaka, S. Koike [e.a.] // *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 1988. - V.36. - N.8. - P. 3027-3031.

340. Mlíčková K. Inhibition of copper amine oxidases by pyridine-derived aldoximes and ketoximes / K. Mlíčková, M. Šebela, R. Cibulka [e.a.]. // *Biochimie*, 2001. - V.83. - N.11-12. - P. 995-1002.
341. Ley J.P. Hydroxy- or methoxy-substituted benzaldoximes and benzaldehyde-O-alkyloximes as tyrosinase inhibitors / J.P. Ley, H.J. Bertram // *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2001. - V.9. - N.7. - P. 1879-1885.
342. Osseo-Asare M.E.K.a.K. Transition Metal Hydroxyoxime Complexes / M.E.K.a.K. Osseo-Asare *Coordination Chemistry Reviews*, 1984. – V.59. – P. 141-201.
343. Haghighi A.S.a.A.N. Potentiometric Study of Complexation Between Three Oxime Derivatives and Some Metal Ions in Water-Dioxane Mixed Solvent / A.S.a.A.N. Haghighi // *Chemical Science Transactions*, 2012. – V.13. – P. 538-551.
344. Арсеньев П.П. Энциклопедический словарь "Изонитросоединения" / П.П. Арсеньев, О.О. Першушевича С.С. Колотов [и др.]. - Санкт - Петербург: Типо-Литография, 1894. - Т.XXI. - №6. – С. 481-960.
345. Резников В.А. Химия азотсодержащих органических соединений / В.А.Резников; учеб. пособ. – Новосибирск: Новосиб. гос. ун-т., 2006. -130 с.
346. Filippov L.O. Spargers in Column Flotation: Adaptation to Precipitate Flotation / L.O. Filippov, R.J.a.R.H. Buble // *Minerals Engineering*, 2000. – V.13. – P. 37-51.
347. Christine A.P.N.a.J. 2-Hydroxy-4-n-propoxy-5-bromoacetophenone Oxime as an Analytical Reagent for Gravimetric Determination of V(V) / Christine A.P.N.a.J. // *E-Journal of Chemistry*, 2009. – V.6. –P. 303-307.
348. Imamura Sinzo Organic Syntheses by Means of Noble Metal Compounds. XXXVIII. Cyclohexanone Oxime Complexes of Palladium / Sinzo Imamura, T. K., Yukishige Kitano and Jiro Tsuji // *Bullding Chemistry Sociation Japan*, 1969. - V.42. – P. 805-808.
349. Rundle L.E.G.a.R.E. The Structure of Nickel Dimethylglyoxime / L.E.G.a.R.E. Rundle // *Acta Crystallographica*, 1953. – V.6. – P. 487-495.
350. Coruhlu M.K.a.S.Z. A Novel (E,E)-Dioxime and its Mono-, di- and Trinuclear Complexes Bearing Tetradentate Octyl Sulfanyl Phenylamino Substituents. Synthesis, Characterization and Electrochemical Properties of its Transition Metal Complexes / M.K.a.S.Z. // *Coruhlu Transition Metal Chemistry*, 2002. - V.27. - P. 877-883.
351. Kuzmann E. Mossbauer Study of Novel Iron(II) Complexes with Oximes in Low Spin and High Spin States / E. Kuzmann, H.Z. Nemeth, A. Vertes, Z. Klencsar, Cs. Varhelyi Jr., Cs. Varhelyi // *Radiation Physics and Chemistry*, 2012. - V.81. - P. 632-634.
352. Kaya, E. C. a. M., The Synthesis and Characterization of a Novel (E,E)-Dioxime and Its Mononuclear Complexes Containing 1,3-Dioxolane Moieties / E.C.a.M. Kaya // *Polish Journal Chemistry*, 2003. – V.77. – P. 961-967.

353. Robert Middleton A. Interaction of Oximes with Dichlorotris(triphenylphosphine) - ruthenium(II). *Journal of the Chemical Society / Robert Middleton A., Thornjack ahn R. and Wilkinson Geoffrey // Perkin Transactions*, 1980. - P. 174-179.
354. Milios J. The Coordination Chemistry of Pyridyl Oximes / J. Milios, T. C. S., Spyros P. Perlepes // *Polyhedron*, 2006. - V.25. - P. 134-194.
355. Martínez Lorena, Nickel(II) Complexes with Methyl(2-pyridyl)ketone Oxime: Synthesis, Crystal Structures and DFT Calculations. *Spectrochimica / Lorena Martínez, J.S.G., F. Ekkehardt Hahn, Robert A. Burrow, Ricardo González,; Carlos Kremer R.C. // Molecular and Biomolecular Spectroscopy Acta, Part A*, 2013. - V.105. - P. 439-445.
356. Papatriantafyllopoulou Constantina Methyl(2-pyridyl)ketone Oxime Reaction System: A Mononuclear Complex and an Inverse 12-Metallacrown-4 Cluster / Constantina Papatriantafyllopoulou, C.P.R., Aris Terzis, Evy Manessi-Zoupa and Spyros P. Perlepes Investigation of the Zinc Chloride // *Z. Naturforsch*, 2006. – V.61. –P. 37-46.
357. Constantinos G. Efthymiou Mononuclear and DinuclearManganese(II) Complexes from theUse ofMethyl(2-pyridyl)ketoneOxime / Constantinos G. Efthymiou, V., Catherine Raptopoulou,; Anastasios Tasiopoulos, S.P.P.a.C.P., // *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 2010. – P.1-9.
358. Stamatatos Theocharis C. Old Ligands with New Coordination Chemistry: Linear Trinuclear Mixed Oxidation State Cobalt(III/II/III) Complexes and Their Mononuclear “Ligand” Cobalt(III) Complexes Featuring 2-Pyridyloximates / Theocharis C. Stamatatos, A. B., Paul Cooper, Aris Terzic, Catherine P. Raptopoulou, Sarah L. Heath, Richard E.P. Winpenny, Spyros P. Perlepes / *Inorganic Chemistry Communications*, 2005. –V. 8. – P. 533-538.
359. Charalambous John Complexes of Ruthenium(II) with the Mono-Oximes of 1,2-Naphthoquinone:X-Ray Crystal Structure of Bis(1,2-Naphthoquinone 1-oximato) Dipyridine Ruthenium(II) / John Charalambous // *Polyhedron*, 1989. - V.8. - P. 103-107.
360. Surendra Baby M.S. Investigations on Nuclease Activity of Trans Mixed Ligand-Copper(II) Complexes with Ortho Substituted Aromatic Oximes and Heterocyclic Bases / M.S.Surendra Baby, P.G.K.K. Hussain Reddy and G.H.Philip // *Journal Chilean Chemistry Society*, 2009. - V.54. - P. 339-344.
361. Naser J.A., Synthesis, Spectral and Dissociation Thermodynamics Studies of Cobalt (II), Nickel (II) and Copper (II) Complexes with 2-Hydroxyacetophenone Derivatives / Naser J.A. // *Journal of Al-Nahrain University*, 2011. - V.14. - P. 30-39.
362. Surendra Babu M.S. Characterization and Nuclease Activity of Mixed Ligand Ni(II) Complexes Characterization and Nuclease / Surendra Babu M.S., P.G.K.K Hussain Reddy, G.H. Philip // *Indian Journal of Chemistry*, 2008. –V.47. – P. 1661-1665.
363. Брылева М.А. Анализ атомной структуры комплексов меди(II) с 1'-фталазинилгидразоном диацетилмонооксима методами рентгеновской

- спектроскопии поглощения и магнетохимии / М.А. Брылева, А.Н. Кравцова, И.Н. Щербаков, С.И. Левченков, Л.Д. Попов, В.А. Коган, Ю.П. Туполова, Я.В. Зубавичус, А.Л. Тригуб, А.В. Солдатов. // Журнал структурной химии. Сибирское отделение РАН. Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН. – Новосибирск, 2012. - Т.53. - №2. - С. 297-306.
364. Georgieva I. Bauer, Spectroscopic and Theoretical Study of Cu(II), Zn(II), Ni(II), Co(II) and Cd(II) Complexes of Glyoxilic Acid Oxime. *Spectrochimica* / I. Georgieva, N.T. Gunther Bauer // *Acta Part A*, 2006. - V.63. - P. 403-415.
365. Dodoff N.I. Structure, NMR Spectra and Cytotoxic Effect of Palladium(II) and Platinum(II) Complexes of Glyoxylic Acid Oxime / N.I. Dodoff, M. K., Janina Kuduk-Jaworska, A. Mastalarz, A. Kochel, V. Vassilieva, N. Vassilev, N. Trendafilov, I. Georgieva, M. Lalia-Kantouri, M. Apostolova // *Chemija*, 2009. - V.20. - P.208-217.
366. M.B. Celap Bis(bipyridine) [N,O-2-hydroxyiminopropionato(2-)]cobalt(III) Ion. Racemization Kinetics, Bipyridine Catalysed Racemization and Exchange with Tritium Labelled Bipyridine / M.B. Celap, J.C.B.a.J.K.B. // *Inorganica Chimica Acta*, 1980. V. - 47. - P. 59-62.
367. Lin X. A chemical genomics screen highlights the essential role of mitochondria in HIF-1 regulation / X. Lin, C.A. David, J.B. Donnelly, M. Michaelides [e.a.] // *PNAS*, 2008. – V.105. - №1. - P. 174–179.
- 1.7 Раціональний дизайн – новітня технологія розробки ліків**
368. Чугунов А. Специально для «Живых систем» / А. Чугунов. – Москва: Наука, 2013. – 716 с.
369. Жунгиету Г.И. Основные принципы конструирования лекарств; Монография / Жунгиету Г.И., Граник В.Г. – Кишинев: Издательско-полиграфический комплекс Государственного университета Молдовы, 2000. - 352 с.
370. Hongbing Fu / Fu Hongbing, Yao Jiannian // *Chemical Communications*, 2007. <http://nitrid-chemical.ru/news/242.htm>

Розділ 2

371. Чугаев Л.А. Химия комплексных соединений. Исследования в области комплексных соединений / Соловьева Ю.И.; под ред. Н.М. Жаворонкова. – Ленинград: Наука, 1979. – 486 с.
372. Волков С.В. Синтез и спектроскопическое исследование комплексных соединений Ru(III) с бензоилгидразонами салицилового альдегида / С.В. Волков, Л.Н. Рыбачук, С.И. Орысык, В.И. Пехньо // Журнал неорганической химии / Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова. - Москва, – 2004. – Т.49, №5. – С. 770-778.
373. Пехньо В.І. До історії хімії комплексних сполук в ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України. Особливості комплексоутворення металів VIII групи з органічними лігандами / В.І.Пехньо, Н.А. Костроміна, С.І. Орисик, Л.М. Рибачук // Український хімічний журнал. –Київ, 2004. – Т.70, №7. – С.22-32.

374. Орысык С.И. Синтез, спектроскопия и аналитическое использование координационных соединений Ru(III) с салицилиденгидразоном аллилтиосемикарбазона / С.И. Орысык, Л.Н. Рыбачук, В.И. Пехньо, С.В. Волков // Украинский химический журнал. - Киев, **2005**. – Т.71, №11, С. 102-108.
375. Волков С.В. Спектроскопические характеристики комплексных соединений Ru(III) с бензоилгидразонами карбоновых кислот / С.В. Волков, С.И. Орысык, Л.Н. Рыбачук, В.И. Пехньо // Труды Грузин. технич. ун-та. – Тбилиси, 2005. – №1 (455). – С. 20–32.
376. Пехньо В.И. Синтез, спектроскопия и кардиопротекторные свойства новых металлокомплексов платиновой группы с *o*-гидроксиазометиновыми лигандами / В.И. Пехньо, В.В. Бонь, С.И. Орысык, А.Ю. Богуславский, В.Ф. Сагач // Український хімічний журнал. – Київ, 2005. – Т.69, №11-12. - С.5-15.
377. Pekhnyo V.I. Synthesis, spectral and structural characteristics of novel complex compounds of Ru(III), Rh(III) and Pd(II) with typical and atypical ways of coordination of 2-(3-pyridylmethyliminomethyl)phenol / V.I. Pekhnyo, S.I. Orysyk, V.V. Bon, V.V. Orysyk // Polish journal of chemistry, **2006**. - V.80. - N.11. - P.1767-1779.
378. Пехньо В.И. Синтез, спектральная характеристика координационных соединений Ru(III), Rh(III) и Pd(II) с 2-(3-пиридилметилиминометил)-фенолом / В.И. Пехньо, В.В. Бонь, С.И. Орысык, С.В. Волков // Журнал неорганической химии / Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова. - Москва, 2007. – Т.52. - №3. - С.409-417.
379. Пехньо В.И. Комплексообразование Rh(III) с гидроксиазометинами / В.И. Пехньо, В.В. Бонь, С.И. Орысык // Український хімічний журнал. – Київ, 2007. - Т.71. - №1-2. - С.71-74.
380. Bon V.V. Synthesis and Spectroscopic Investigations of Rh(III) and Pd(II) Complex Compounds with N-(pyridine-2-yl)-morpholine-4-carbothioamide / V.V. Bon, S.I. Orysyk, V.I. Pekhnyo, V.V. Orysyk and S.V. Volkov // Polyhedron, 2007. - V.26. - N.13. - P. 2935-2941.
381. Бонь В.В. Особливості формування нових комплексних сполук Rh(III) з 2-(2-гідроксибензоїл)-N-метилгідразинкарботіоамідом / В.В. Бонь, С.І. Орисик, В.І. Пехньо // Украинский химический журнал. – Київ, 2008. – Т.72, №6. - С.71-76.
382. Орысык С.И. Особенности координации O-, N-, S-содержащих физиологически активных амбидентных лигандов в комплексных соединениях Ru(III), Rh(III) и Pd(II). Перспектива их применения / С.И. Орысык // Украинский химический журнал. – Київ, 2008. - Т.72. - №8. - С.65-77.
383. Орисик С.І. Дослідження будови координаційних сполук Ru(III), Rh(III) та Pd(II) з амбідентними O-, N-, S-вмісними лігандами методом рентгенофотоелектронної спектроскопії / С.І. Орисик // Украинский химический журнал. – Київ, 2008. – Т.72. - №10. - С.65-77.

384. Bon V. Trans-Dichloridobis(2-methylaniline- κ N) palladium(II) / V. Bon, A. Dudko, S. Orysyk and V. Pekhnyo // Crystallography Journals, Acta Crystallographica, 2009. – V.65. – P.396-402.
385. Bon Volodimir Trans-Dichloridobis(4-methoxyaniline- κ N) palladium(II) / Bon Volodimir, Svitlana Orysyk and Vasyi Pekhnyo // Crystallography Journals, Acta Crystallographica, 2009. – V.65. – P. 673.
386. Orysyk S.I. *Cis-bis*[1-allyl-3-(2-pyridyl- κ N)thioureato- κ S]palladium(II) / S.I. Orysyk, V.V. Bon, V.I. Pekhnyo // Crystallography Journals, Acta Crystallographica, 2009. – E65. – P. 1059.
387. Bon Vladimir V. [1-(2-Oxidobenzylidene)-4-phenylthiosemicarbazidato- κ O,N1,S](pyridine- κ N)copper(II) / Vladimir V. Bon, Svitlana I. Orysyk and Vasily I. Pekhnyo // Crystallography Journals, Acta Crystallographica, 2010. – E.66. – P. 676.
388. Орысык С.И. Формирование хлороаквакомплексов Ru(III), Rh(III) и таутомерных форм бензоилгидразонов карбоновых кислот для синтеза новых координационных соединений, перспективных для практического применения / С.И. Орысык, Л.Н. Рыбачук, В.И. Пехньо, А.М. Кордубан, Т.М. Буслаева // Журнал неорганической химии / Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова. – Москва, 2010. Т.55. – №7. – С. 1145–1152.
389. Bon V.V. Square-planar 1:2 Ni(II) and Pd(II) complexes with different coordination mode of salicylaldehyde (4)-phenylthiosemicarbazone: Synthesis, structure and spectral properties / V.V. Bon, S.I. Orysyk, V.I. Pekhnyo, S.V. Volkov // Journal of Molecular Structure, 2010. – V.80. – N.11. – P. 1767-1779.
390. Бонь В.В. Синтез и рентгеноструктурное исследование трехядерного разнолигандного комплекса меди(II) с салицилиденгидразоном аллилтиосемикарбазона / В.В. Бонь, С.И. Орысык, В.И. Пехньо // Журнал координационная химия / Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова. – Москва, 2011. – Т37. – №2. – С.151-154.
391. Bon V.V. Poly[[μ 2-(1Z,N'E)-2-(1,3-benzothiazol-2-ylsulfanyl)-N'-(2-oxidobenzylidene- κ 2O:O)acetohydrazidato- κ 2O,N'](pyridine- κ N)copper(II)] / V.V. Bon, S.I. Orysyk and V.I. Pekhnyo // Acta Crystallographica, 2011. – V.67. – P.11.
392. Bon V.V. *cis*-(Pyridin-2-ylcarbonimidodithioato- κ 2S,S')bis(triphenylphosphane- κ P)palladium(II). / V.V. Bon, S.I. Orysyk and V.I. Pekhnyo // Acta Crystallographica, 2011. – V.67. – P. 46.
393. Орысык С.И. Синтез и спектральная характеристика комплексов палладия(II) с 1-аллил-3-пиридин-2-ил-тиомочевинной / С.И. Орысык, Л.Н. Рыбачук, В.И. Пехньо, В.В. Орысык // Журнал неорганической химии / Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова. – Москва, 2011. – Т.56. – №11. – С. 1830–1834.
394. Orysyk S.I. Synthesis, structural and spectral characterization of Zn(II) complexes, derived from thiourea and thiosemicarbazide / S.I. Orysyk, V.V. Bon, O.V. Obolentseva, Yu.L.i Zborovski, V.V. Orysyk, V.I. Pekhnyo, V.I. Staninets, V.M. Vovk // Inorganica Chimica Acta, 2012. – V.382. – P. 127-138.

395. Orysyk S.I Synthesis, structure and spectral characteristics of Ni(II), Pd(II) and Zn(II) complexes with N-(2-pyridinyl)morpholine-4-carbothioamide / S.I. Orysyk, V.V. Bon, V.I. Pekhnyo, Yu.L. Zborovskii, V.V. Orysyk, M.V. Vovk // *Polyhedron*, 2012. - V.38. - P. 15-25.
396. Orysyk S.I. Novel Pd(II) coordination compounds involving 2-[(2-Hydroxyphenyl)methylene]hydrazine-N-(2-propenyl)-carbothioamide as a ligand or proligand: Synthesis, crystal structures and analytical application / S.I. Orysyk, V.V. Bon, O.O. Zholob, V.I. Pekhnyo, V.V. Orysyk, Yu.L. Zborovskii, M.V. Vovk // *Polyhedron*, **2013**. - V.51. - P. 211-221.
397. С.И. Орысык Синтез, строение и спектральные характеристики комплексов Rh(III), Pd(II) и Pt(II) с 2-(2-гидроксibenзоил)-N-метилгидразинкарботиоамидом / С.И. Орысык, В.В. Бонь, О.А. Жолоб, В.И. Пехньо, В.В. Орысык, Ю.Л. Зборовский, М.В. Вовк. // Координационная химия / Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова. - Москва, 2014. - Т.40. - №3. - С. 160–170.
398. Orysyk S.I. Novel Fe(III), Co(III), Ni(II), Cu(II) coordination compounds involving 2-[(2-hydroxyphenyl)methylene]hydrazine-N-(2-propenyl)-carbothioamide as ligand: Synthesis, crystal structures and spectral characteristics / S.I. Orysyk, G.G. Repich, V.V. Bon, V.V. Dyakonenko, V.V. Orysyk, Yu.L. Zborovskii, O.V. Shishkin, V.I. Pekhnyo, M.V. Vovk // *Inorganica Chimica Acta*, 2014. - V.423. - P. 496-503.
399. Зборовський Ю.Л. Синтез та спектральні характеристики комплексів Ru(III), Rh(III) та Pd(II) з 4-аміно-N-гідроксibenзамідом / Ю.Л. Зборовський, І.В. Бабічук, В.В.Орисик, С.І. Орисик, М.В. Вовк, В.І. Пехньо // Журнал органічної та фармацевтичної хімії 2014. - Т.12. - № 3 (47). - С.59–65.
400. Рыбачук Л.Н. Комплексообразование Fe (III), Cu (II) и Cd (II) с N-(пиридин-2-ил)морфолин-4-карботиоамидом / Л.Н. Рыбачук, Г.Г. Репич, С.И. Орысык, В.И. Пехньо // Український хімічний журнал. -Київ, 2014. - Т.80. - №8. - С. 79–83.
401. В.В. Орисик Комплексоутворення 4-амінобензгідроксамової кислоти з іонами Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} та Zn^{2+} / В.В. Орисик, І.В. Бабічук, Ю.Л. Зборовський, С.І. Орисик, В.І. Пехньо, М.В. Вовк // Український хімічний журнал. - Київ, 2014. - Т.80. - №12. - С. 71–77.
402. Orysyk S.I. Novel chelate complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II), Pd(II) derived from anti- and syn-isomers of 2-(2-aminothiazole-4-yl)-2-hydroxyiminoacetic acid with pro-/antiproliferative actions on endothelial cells / S.I. Orysyk, O.O. Zholob, V.V. Bon, V.V. Nikulina, V.V. Orysyk, T.V. Nikolaienko, L.V. Garmanchuk, Yu.L. Zborovskii, G.M. Tolstanova, N.N. Khranovskaya, V.I. Pekhnyo, M.V. Vovk. // *Polyhedron*, 2015. - V.85. - P.208-220.
403. Orysyk S.I. Effect of Pd(II) and Ni(II) coordination compounds with 4-amino-3-mercapto-5-methyl-1,2,4-triazole on the mitochondrial dehydrogenases activity / S.I. Orysyk, G.G. Repich, O.O. Andrushchenko, V.V. Nikulina, V.V. Orysyk, Yu.L. Zborovskii, L.V. Garmanchuk, V.I. Pekhnyo, O.V. Skachkova, M.V. Vovk // *Ukrainian Biochemical Journal*, 2015. - V. 87. – N.1. - P. 64-74.

404. Репіч Г.Г. Синтез та кристалічна будова комплексу Ag(I) з саліциліденгідразоном фенілоцтової кислоти / Г.Г. Репіч, С.І. Орисик, В.І. Пехньо // Український хімічний журнал. – Київ, 2015. - Т.81. - № 1. - С. 21-25.
405. Репіч Г.Г. Кореляція спектральних методів аналізу та РСА у визначенні різнотипної координації тіосемикарбазону в комплексі Ni(II) / Г.Г. Репіч, С.І. Орисик, О.В. Севериновська, В.І. Пехньо // Український хімічний журнал. – Київ, 2015, Т.81. - № 3 - С. 8-15.
406. Dyakonenko V. Viktorita Crystal structure of dichlorido{4-[(E)-(methoxyimino-κN)methyl]-1,3-thiazol-2-amine-κN³}palladium(II) / Viktorita V. Dyakonenko, Olga O. Zholob, Svitlana I. Orysyk and Vasily I. Pekhnyo // *Acta Crystallographica*, 2015. - V.71. – P. 10-11.
407. Zborovskii Yu.L. The complexing ability of N-substituted thiourea derivatives as chelating ligands in reaction with Pd(II) / Yu.L.Zborovskii, V.V.Orysyk, D.O.Melnychenko, S.I.Orysyk, H.H.Repich, L.V.Garmanchuk, L.G.Palchykovska, V.I.Pekhnyo, M.V.Vovk // *Journal of Organic and Pharmaceutical Chemistry*, 2015. – V.13. – N. 4. - P. 52-56.
408. Орисик С.І. Синтез, спектральна характеристика син- і анти-ізомерних 2-(2-амінотіазол-4-іл)-2-гідроксиімінооцтових кислот і їх комплексних сполук з іонами перехідних металів та їх вплив на проліферацію пухлинних клітин / С.І. Орисик, Ю.Л. Зборовський, О.О. Жолоб, В.В. Орисик, Л.В. Гарманчук, В.В. Нікуліна, М.В. Кордубан, В.І. Пехньо, М.В. Вовк // Украинский химический журнал. – Киев, 2015. - Т.81. - №2. - С. 11-22.
409. Repich H. Mono- and binuclear Pd(II) complexes with 2-(5,6-dimethyl-4-oxo-3,4-dihydrothieno[2,3-d]pyrimidin-2-yl)-N-phenylhydrazinecarbothioamide: synthesis, crystal structure and spectroscopic characterization / H. Repich, S. Orysyk, V. Bon, P. Savytskyi, V. Pekhnyo // *Journal of Molecular Structure*, **2015**. - V.11. - N.2.- P. 161-169.
410. Шварценбах Г. Комплексонометрическое титрование / Шварценбах Г., Флашка Г. - Москва: Химия, 1970. - 360 с.
411. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений / В.А. Климова. – Москва: Химия, 1967. - С.19-55, 101-107.
412. Гинзбург С.И. Руководство по химическому анализу платиновых металлов и золота / С.И. Гинзбург, К.А. Гладышевская, Н.А. Езерская, О.М. Ивонина [и др.]. – Москва: Наука, 1965. – 314 с.
413. Идье В. Статистические методы в экспериментальной физике / В. Идье, Д. Драйард, Ф. Джеймс, М. Рус [и др.]. – Женева: «ЦЕРН». – 1976. - 336 с.
414. Иоффе Б.В. Физические методы определения строения органических соединений / Б.В. Иоффе, Р.Р. Костиков, В.В. Разин. – Москва: Высшая школа, 1984. –Т.8. -№ 35. – С. 68-134.
415. Казицына Л.А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР- спектроскопии в органической химии / Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. – Москва: Высшая школа, 1971. – 265 с.

416. Нефедов В.И. Применение рентгеноэлектронной спектроскопии / В.И. Нефедов // Координационная химия / Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова. - Москва, 1975. – Т.1. - №3. – С.291-318.
417. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений / В.И. Нефедов. – Москва: Химия, 1984. – с. 256.
418. Баринский Р.Л. Рентгено-спектральное определение заряда атомов в молекулах / Р.Л. Баринский, В.И. Нефедов. - Москва, 1966. – 324 с.
419. Braun S. 150 and more Basic NMR Experiments / S. Braun, H.-O. Kalinowski, S. Berger // Wiley-VCH, 1998. – 342-427 p.
420. Дерроум Э. Современные методы ЯМР для химических исследований / Дерроум Э.; под ред. д.х.н. проф. Устынюка Ю.А. – Москва: Мир, 1992. – 307-329 с.
421. Breitmaier E. ^{13}C NMR Spectroscopy. Methods and applications in organic chemistry 2nd edition Verlag Chemie Weinheim / E. Breitmaier, W Voelter. -New York, 1978. - 344 p.
422. Воловенко Ю.М. Ядерний магнітний резонанс / Воловенко Ю.М., Туров О.В. – Київ, Ірпінь: Перун, 2007. – 475 с.
423. Бородкин Г.С. Гетероядерная спектроскопия ЯМР амбидентатных лигандов / Г.С. Бородкин, И.Г. Бородкина, А.И. Ураев, И.С. Васильченко, И.Д. Седаков, А.Д. Гарновский // Российский. химический журнал. / Журнал российского химического общества им. Д.И. Менделеева. - Москва, 2004. – Т.58. - №1. – С. 117-124.
424. Янко О.Г. Синтез і властивості гетерохалькогенхлоридних сполук ренію та осмію: дис. ... канд. хім. наук : 02.00.01 : захищена Янко Олег Георгійович; Національна академія наук України. Інститут загальної неорганічної хімії. – Київ, 2000. - С. 56-58.
425. Strohm M. mMass Data Miner: an Open Source Alternative for Mass Spectrometric Data Analysis / M. Strohm, M. Hassman, B. Kořata M. Kudiček // Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2008. - V.22. - N.6. - P.905-908.
426. / Strohm M. mMass 3: A Cross-Platform Software Environment for Precise Analysis of Mass Spectrometric Data / M. Strohm, D. Kavan, P. Novák, et al. // Analytical Chemistry, 2010. - V.82. - N.11. - P. 4648-4651.
427. Bruker // SAINT. Bruker AXS Inc. - Madison, Wisconsin, USA, 2002.
428. Sheldrick G.M. Software for Empirical Absorption Correction; University of Gottingen, Institute fur Anorganische Chemieder Universitat / G.M. Sheldrick. – Germany: Gottingen, 1999-2003.
429. Bruker. SHELXTL. Bruker AXS Inc. - Madison, Wisconsin, USA, 2001.
430. Spek A.L. / A.L. Spek // PLATON. - University of Utrecht. The Netherlands, 2002.
431. Пат. №15575 Україна МПК G 01 N 31/22, C 01 G 55/00 Спосіб екстракційного вилучення мікрокількостей Ru(III) в присутності Rh(III), Pd(II) та кольорових металів в модельних розчинах їх солей. Україна / С.В. Волков, Л.М. Рибачук,

- С.І. Орисик, В.І. Пехньо; Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського. - № 200511969; заявл. 13.12.2005; опубл. 17.07.2006, Бюл. № 7. – 1 с.
432. Пат. №15576 Україна, МПК G 01 N 31/22, C 01 G 55/00 Спосіб одержання комплексних сполук рутенію із саліциліденгідразоном алілтіосемікарбазону / С.В. Волков, Л.М. Рибачук, С.І. Орисик, В.І. Пехньо; Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського. - № 200511970; заявл. 13.12.2005; опубл. 17.07.2006; Бюл. №7. – 1 с.
433. Пат. №16213 Україна, МПК G01N31/22, C01G55/00 Спосіб екстракційно-фотометричного визначення мікрокількостей Ru(III) у присутності Pd(II), Rh(III) та кольорових металів в електроліті рутеніювання / Волков С.В, Рибачук Л.М., Орисик С.І., Пехньо В.І.; Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського.-№ 200603406; заявл. 13.12.2005; опубл. 17.07.2006; Бюл. №7.-1с.
434. Пат. № 85420 Україна МПК(2009) C01G55/00, A61K 31/28 A61P 9/00 / Комплексна сполука рутенію або родію для корекції ішемічно-реперфузійних порушень діяльності серця та судин / В.В. Бонь, С.І. Орисик, В.І. Пехньо, С.В. Волков, В.Ф. Сагач, А.В. Дмитрієва, А.Ю. Богуславський, Т.В. Шиманська / Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського; опубл. 26.01.2009. – 1с.
435. Скопенко В.В. Координаційна хімія. Практикум; Підручник. / Скопенко В.В., Зуб В.Я. – Київ: Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет", 2002. – 331 с.
436. Яковішин Л.О. Спектрофотометрія супрамолекулярних комплексів / Л.О. Яковішин, О.М.Корж, О.Д. Дегтяр, А.В. Клименко // *Ukrainika Bioorganica Acta*, 2013. - V.1. – P.33-36.
437. Ляликов Ю.С. Физико-химические методы анализа / Ю.С. Ляликов. - Ленинград: Химия, 1974. – 548 с.
438. Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа / Калинин И.П., Булатов М.И. - Ленинград: Химия, 1986. – 432 с.
439. Пилипенко А.Т. Применение селеномочевина в анализе. Сообщение 2. Фотометрическое определение рутения и осмия при помощи селеномочевина без их разделения. Состав и прочность селеномочевинного комплекса рутения / А.Т. Пилипенко, И.П. Середа // *Журнал аналитической химии*. – Москва, 1961. –Т.16. - №1. – С.73-78.
440. Марченко З. Фотометрическое определение элементов / З. Марченко. – Москва: Мир, 1971. – 503 с.
441. Иванчев Г. Дитизон и его применение / Г. Иванчев; [пер. с нем.]. – Москва: ИЛ, 1961. – 451 с.
442. Мазуренко Е.А. Справочник по экстракции / Е.А. Мазуренко. – Київ: Техніка, 1972. – с.448.
443. Бургер К. Органические реагенты в неорганическом анализе / К. Бургер [пер. с англ.]. – Москва: Мир, 1975. – с. 272.

444. Орысык С.И. Новые координационные соединения Rh(III) с бензоилгидразонами салицилового альдегида в сердечно-сосудистой терапии / С.И. Орысык, В.И. Пехньо, С.В. Волков, А.Ю. Богуславский, А.В. Дмитриева, В.Ф. Сагач // XXII Международная Чугаевская конференция по координационной химии – Кишинев, 2005. – С. 171-173.
445. Bon V.V. Synthesis, spectroscopy and cardiotonic activity of new complex compounds of Ru(III), Rh(III) and Pd(II) with 2-3(pyridylmethyliminomethyl)phenol, which have promise in the treatment and preventive treatment of cardiovascular system / V.V. Bon, S.I. Orysyk, V.I. Pekhnyo, S.V. Volkov // The Younger European Chemists' Conference Highlights of European Chemistry Research and R&D.-Brno-2005. - N.3. – P. 204-208.
446. Орысык С.И. Синтез, особенности строения, перспективы применения комплексов Ru(III), Rh(III) и Pd(II) с лигандами гидразонового класса / Орысык С.И., Пехньо В.И., Рыбачук Л.Н., Волков С.В., Богуславский А.Ю., Дмитриева А.В. // Сборник тезисов XXI Международная Чугаевская конференция по координационной химии. – Киев, 2003. - С. 75-77.
447. Pat. US 4503234 A1. Production of 2-(2-aminothiazole-4-yl)-2-(syn)-methoxyimino acetic esters / Swetzerland, Gampel, Lozna Ltг.; - заявл. 27.07.1981; опублик. 05.03.1985. – 4 с.
448. Hardy K.D. The chemistry of some 2-aminothiazol-4-ylacetic acid aerivatives and the synthesis of derived penicillins / K.D. Hardy, F.P. Harrington, A.V. Stachulski // Journal of the Chemical Society, 1984. - N.6. - P. 1227–1235.
449. Патент України на корисну модель № 23202 Спосіб одержання біс-[N-(піридин-2-іл)морфолін-4-карботіоамід]паладій(II) перхлорат діацетонату / В.В. Бонь, С.І. Орисик, В.І. Пехньо, В.В. Орисик ; Інститут загальної та неорганічної хімії. – заявл. 10. 05. 2007.
450. Khripak S.M. Synthesis of triazolothienopyrimidine derivatives / S.M. Khripak, R.I. Vas'kevich, Yu.L. Zborovskii, V.I. Staninets // Russian Journal of Organic Chemistry, 2000. - N.36. - P. 430-432.
451. Neubold P. (μ-Hydroxo)bis(μ-carboxylato)diruthenium and (μ-Oxo)bis(μ-carboxylato)diruthenium Complexes Containing Weak Intramolecular Ru... Ru / P. Neubold, K. Weighardt, B. Nuber and J.Weiss // Inorganic Chemistry. – Minnesota, 1989. - V. 28. - N.3. - P. 459-467.
452. Kovala-Demertzi Dimitra Coordinating behavior of pyridylhydrazones. Complexes of rhodium(III) with methyl-2-pyridyl and phenyl-2-pyridyl hydrazones and N,N-dimethylhydrazones / Dimitra Kovala-Demertzi // Bulletin des Sociétés Chimiques Belges, 1993. - V.102. - N.3. - P.193-201.
453. Sharma Vinod K. Synthesis, spectroscopic and thermal studies on ruthenium(III), rhodium(III) and iridium(III) complexes with hydrazones derived from 2,6-diacetylpyridine and different aromatic hydrazides / Sharma Vinod K., Pandey Om P., Sengupta Soumitra K., Halepoto Dost M. // Transition Metal Chemistry. - India, 1989. - V.14. – N.4. - P.263-266.

454. Китаев Ю. П. Гидразоны/ Ю.П. Китаев, Б.И. Бузыкин - Москва: Наука, 1974. - 475 с.
455. Syamal A. Magnetic & Spectral properties of Cu(II) Complexes of some tridentate Dibasic Ligands having ONO Donor Atoms Syamal A. & Kale K.S. // Indian Journal of Chemistry, 1978. - V.16a. - N.1. - P. 46-48.
456. Rastogi D.K. Chemical significance of normalized spherical harmonic (NSH) Hamiltonian and angular overlap parameters in some five- and six-coordinated trivalent chromium complexes with terdentate benzoyl hydrazones / D.K. Rastogi and S.K. Dua // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1980. - V. 42. - N.3. - P. 323-329.
457. Богомолов С.Г., Постовский И.Я. и Шейнкер Ю.Н. Инфракрасные спектры и строение тиосемикарбазонов / С.Г. Богомолов, И.Я. Постовский и Ю.Н. Шейнкер // Докл. АН СССР, 1953. - Т.91. - №5. - С. 1111-1114.
458. Нефедов В.И. / В.И. Нефедов, И.В. Прокофьева, А.Е. Буканова, Л.К. Шубочкин, Я.В. Салынь // Журнал неорганической химии. - Москва, 1974. - Т.19. - №6. - С. 1578-1580.
459. Нефедов В.И. / В.И. Нефедов, Я.В. Салынь, И.А. Захарова Ю.А. Банковский // Координационная химия. - Москва, 1975. - Т.1. - №11. - С. 1545-1551.
460. Пехньо В.И. / В.И. Пехньо, И.Н. Степаненко, З.А. Фокина, А.М. Кордубан, С.В. Волков // Журнал неорганической химии. - Москва, 2004. - Т.49. - №5. - С. 813-816.
461. Коган В. А. О характере связи металл-лиганд в координационных соединениях тетрахлоридов титана и олова с основаниями Шиффа. / В.А. Коган, А.С. Егоров, О.А. Осипов // Журнал неорганической химии / Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова. Москва, 1973.-Т.18. - №8. - С.2091-2095.
462. Будановой В.Ф. Термические превращения координационных соединений в твердой фазе / Будановой В.Ф., Седовой Г.Н. ; под ред. Ю.Н.Кукушкина. – Ленинград: ЛГУ, 1981. – 176 с.
463. Волков С.В. Термічна поведінка комплексів родію (III) з гідразонами саліцилового альдегіду / С.В. Волков, С.І. Орисик, В.І. Пехньо, С.Ю. Чундак // Український хімічний журнал. – Київ, 2001. – Т.67. - № 11. – С.3-9.
464. Шманько П.И. Комплексные соединения никеля(II) с гидразидами *n*-метил, *n*-метокси и *n*-хлорбензойных кислот / П.И. Шманько, С.С. Буцко // Журнал неорганической химии / Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова. Москва, 1975. - Т.20. - №2. - С.438-443.
465. Балог Й.С. Спектрофотометрическое изучение кислотно-основных свойств катионных цианиновых красителей / Й.С. Балог, П.П. Киш, А.А. Ищенко, И.Л. Мушкало, В.А. Андрух // Журнал аналитической химии. – Москва, 1990. - Т.45. - №3. -С.481-490.

466. Деревянко Н. А. Влияние постоянного электрического поля на спектры поглощения полиметиновых красителей / Деревянко Н.А., Ищенко А.А., Давиденко Н.А., Павлов В.А., Чуприна Н.Г. – ТЭХ, 2001.-Т.37. - №1. - С.1-7.
467. Базель Я.Р. Строение цианиновых красителей на основе 1,3,3-триметил-3Н-индолия в водных и водно-органических средах / Я.Р. Базель Я.И. Студеняк, П.П. Киш // Журнал аналитической химии. – Москва, 1993. – Т. 48. - №4. – С. 631-643.
468. Ищенко А.А. Строение и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей / А.А. Ищенко // Успехи химии. – Москва 1991. - Т. 60. - №8. - С. 1708-1743.
469. Шурупова Т.И. Современное состояние фотометрических методов определения иридия / Т.И. Шурупова, В.М. Иванов // Журнал аналитической химии. – Москва, 1982. - Т.37. - №10. -С.1869-1885.
470. Дедков Ю. М. Органические реагенты для благородных металлов / Ю.М. Дедков, А.Н. Ермаков, А.В. Котов, Л.В. Лозовская, М.Г. Слотинцева // Журнал аналитической химии. – Москва, 1972. - Т.27. - №7. - С.1312-1321.
471. Кнунянц Л.И. / Большой энциклопедический словарь / Л.И. Кнунянц, Е.В. Вонский -2-е изд. - Москва: Химия, 1998. - С. 51-52.
472. Гурьева Р. Ф. Дифференциально-фотометрическое определение благородных металлов с использованием высокоизбирательных органических реагентов / Р. Ф. Гурьева, С. Б. Саввин // Журнал аналитической химии. – Москва, 1995. - Т.50. - №11.-С.1150-1157.
473. Саввин С. Б. Фотометрические методы определения благородных металлов / С. Б. Саввин, Р. Ф. Гурьева // Журнал аналитической химии. – Москва, 1980. - Т.35. - №9.-С.1818-1830.
474. Ayres G. Spectrophotometric study of the Ruthenium-Dithio-oxamide complex / G. Ayres, F. Young // Analytical Chemistry, 1950. – V.22. – N.10. – P. 1281-1283.
475. Manning D. Spectrophotometric Determination of Ruthenium with 2-Nitroso-1-naphthol / D. Manning, O. Menis // Analytical Chemistry, 1962. - V. 34. - N.1. - P. 94-96.
476. Малик А.К. Спектрофотометрическое определение кобальта, никеля, палладия, меди, рутения и молибдена после экстракции их изоамилксантогенатов расплавленным нафталином / А.К. Малик, Л.Д. Рао // Журнал аналитической химии. – Москва, 2000. – Т.55. - №8. – С. 830-833.
477. Савин С.Б. Реакции сульфатных, хлоридных и фосфатных комплексных соединений рутения (III) и (IV) с сульфохлорфенолазороданином и их аналитическое использование / С.Б.Савин, Р.Ф. Гурьева, Л.М. Трутнева, Н.Н. Чалисова, Т.А. Фомина, Шубочкин Л.К. // Журнал аналитической химии. – Москва, 1982. – Т.37. - №4. – С. 654-661.
478. Савостина В.М. Экстракционно-спектрофотометрическое определение рутения (III), родия (III) и иридия (III) по реакции с α -бензилмонооксимом в

- присутствии карбонат-иона / В.М. Савостина, О.А. Шпигун, Т.В. Чебрикова // Журнал аналитической химии. – Москва, 1982. – Т.37. - №2. – С. 285-288.
479. Sindhu R. S. Spectrophotometric determination of ruthenium (III) using 6-amino-5-nitroso-2,4-pyrimidinediol and pyridine / R.S. Sindhu, R.P. Singh // Journal of the Indian Chemical Society, 1985. - V.62. - N.1. - P. 80-81.
480. Савостина В.М. Спектрофотометрическое определение рутения (III) λ -фурилмонооксимом / В.М. Савостина, О.А. Шпигун, Н.В. Климова, И.Я. Колотыркина и В.М. Пешкова // Журнал аналитической химии. – Москва, 1979. – Т. 34. - №3. – С. 607-609.
481. Езерская Н.А. Соединения гидроксоэтилендиаминтетраацетата рутения (III) с кислородом / Н.А. Езерская, Т.П. Соловых // Журнал аналитической химии. – Москва, 1966. – Т.11. - №11. – С. 2569-2574.
482. Шленская В.И. Спектрофотометрическое изучение реакции четырехвалентного рутения с родан-ионом и ее аналитическое использование / В.И. Шленская, Е.М. Пискунов, В.П. Хвостова // Вестник Московского университета. - Москва, 1964. - №4. – С. 62-66.
483. Езерская Н.А. Обратимое взаимодействие этилендиаминтетраацетата рутения с кислородом / Езерская Н.А., Соловых Т.П. // Журнал аналитической химии. – Москва, 1966. – Т.11. - №6. – С. 1462-1465.
484. Hashitani H. Spectrophotometric Determination of Ruthenium with 8-quinolinol / H. Hashitani, K. Katsuyama and K. Motojima // Talanta, 1969. - V.16. - P. 1553-1559.
485. Wasey Abdul Spectrophotometric determination of ruthenium (III) and rhodium (III) with 9,10-phenanthrenequinone monoxime after extraction into molten naphthalene / Abdul Wasey, Raj. K. Bansal, Masatada Satake, Bal. K. Puri // Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1983. - V.56. – N.12. – P. 3603-3607.
486. Никольский В.Д. Исследование экстракции нитрозотринитрата рутения трибутилфосфатом / Никольский В.Д., Шмидт В.С. // Журнал неорганической химии / Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова. Москва, 1958. – Т.3. - №11. – С. 2467-2471.
487. Addison A.W. Synthesis, structure, and spectroscopic properties of copper(II) compounds containing nitrogen-sulphur donor ligands ; the crystal and molecular structure of aqua[1,7-bis(N-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane]copper(II) perchlorate / A.W. Addison, T.N. Rao, J. Reedijk [e.a.] // Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 1984. - P. 1349-1356.
488. Burgi H.-B. Structure correlation / H.-B. Burgi, J. D. Dunitz // VCH Publishers. Appendix A. - New York, 1994. – V.1. P. 543 – 547.
489. Яцимирский К.Б. Реакции комплексообразования палладия(II) с глицином, L-аланином, L-гистидином и гистамином в растворах, содержащих хлорид-ионы / К.Б. Яцимирский, В.В. Мосин, А.Н. Козачкова, И.А. Ефименко // Координационная химия. –Москва, 1993. - Т.19. №10. - С.793-796.

490. Mokhir A.A. Study of complex formation with 2-hydroxyiminocarboxylates: specific metal binding ability of 2-(4-methylthiazol-2-yl)-2-(hydroxyimino)acetic acid / A.A. Mokhir, E. Gumienna-Kontecka, J. Swiatek-Kozłowska, E.G. Petkova, I.O. Fritsky, L. Jerzykiewicz, A.A. Kapshuk // *Inorganica Chimica Acta*, 2002. - T.329. - №1. -P. 113-121.
491. Efthymiou C.G. mononuclear and dinuclear manganese(II) complexes from the use of methyl(2-pyridyl)ketone oxime / C.G. Efthymiou, V. Nastopoulos, C. Raptopoulou, A. Tasiopoulos // *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 2010. - V. 2010. - doi: 10.1155/2010/960571. - <http://dx.doi.org/10.1155/2010/960571>.
492. Kaur V. A new approach for simultaneous determination of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Pd(II) using 2-thiophenalddehyde-3-thiosemicarbazone as reagent by solid phase microextraction–high performance liquid chromatography / V. Kaur, J.S. Aulakh, A.K. Malik // *Analytica Chimica Acta*, 2007. - V.603. - P. 44-50.
493. Quiroga A.G. Novel tetranuclear orthometallated complexes of Pd(II) and Pt(II) derived from p-isopropylbenzaldehyde thiosemicarbazone with cytotoxic activity in cis-DDP resistant tumor cell lines. Interaction of these complexes with DNA / A.G. Quiroga, J.M. Perez, I. Lopez-Solera, J.R. Masaguer, A. Luque, P. Roman, A. Edwards, C. Alonso, C. Navarro-Ranninger // *Journal of Medicinal Chemistry*, 1998. V.41. - P. 1399-1408.
494. Chen J. The cytotoxicity and mechanisms of 1,2-naphthoquinone thiosemicarbazone and its metal derivatives against MCF-7 human breast cancer cells / Chen J., Huang Yu., Liu G., Afrasiabi Z., Sinn E., Padhye S., Ma Y. // *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2004. - №197. – C. 40-48.
495. Matesanz A.I. 3,5-Diacetyl-1,2,4-triazol bis(⁴N-substituted thiosemicarbazone) palladium(II) complexes: Synthesis, structure, antiproliferative activity and low toxicity on normal kidney cells / A.I. Matesanz, C. Hernandez, A. Rodriguez, P. Souza // *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2011. - №105. – P. 1613-1622.
496. Kovala-Demertzi D. Synthesis, characterization, crystal structures, in vitro and in vivo antitumor activity of palladium(II) and zinc(II) complexes with 2-formyl and 2-acetyl pyridine N(4)-1-(2-pyridyl)-piperazinyl thiosemicarbazone / D. Kovala-Demertzi, A. Alexandratos, A. Papageorgiou, P.N. Yadav, P. Dalezis, M.A. Demertzis // *Polyhedron*, 2008. - V.27. - P. 2731-2738.
497. Lypez-Torres E. Orthometallated *versus* coordination compounds for reactions of platinum(II) and palladium(II) with the ligand benzil bis(4-methyl-3-thiosemicarbazone) / E. Lypez-Torres, M. A. Mendiola // *Inorganica Chimica Acta*, 2010. - V.363. - P. 1735-1740.
498. Costa F.F. Ricardo, Metal complexes of 2-benzoylpyridine-derived thiosemicarbazones: structural, electrochemical and biological studies / Ricardo F. F. Costa, Anayive P. Rebolledo, Túlio Matencio, Hállen D. R. Calado, José D. Ardisson, Maria E. Cortés, Bernardo L. Rodrigues & Heloisa Beraldo // *Journal of Coordination Chemistry*, 2005. – V.58. – P. 1307-1319.

499. Agarwal K. Synthesis, Spectral, and Biological Properties of Copper(II) Complexes of Thiosemicarbazones of Schiff Bases Derived from 4-Aminoantipyrine and Aromatic Aldehydes / K. Agarwal, L. Singh, and D. K. Sharma // *Bioinorganic Chemistry*, 2006. Appl. - .Article ID 59509. - doi: 10.1155/BCA/2006/59509- 10 p.
500. Pandey P. Synthesis, Spectral and Antibacterial Studies of Binuclear Titanium(IV) / Zirconium(IV) Complexes of Piperazine Dithiosemicarbazones / P. Pandey, S.K. Sengupta, M.K. Mishra, and C.M. Tripathi // *Bioinorganic Chemistry*, 2003. - Appl. –N.1. – P. 35-44.
501. Khan S.A. Synthesis, spectral studies and in vitro antibacterial activity of steroidal thiosemicarbazone and their palladium (Pd (II)) complexes / S.A. Khan, M. Yusuf // *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2009. – V.44. – P. 2270-2274.
502. Shipman C.Jr. Thiosemicarbazones of 2-acetylpyridine, 2-acetylquinoline, 1-acetylisquinoline, and related compounds as inhibitors of herpes simplex virus in vitro and in a cutaneous herpes guinea pig model C. Jr. Shipman, S. H. Smith, J. C. Drach, and D. L. Klayman, // *Antiviral Research*, 1986. - V.6. - P. 197-222.
503. Rosu T. Synthesis, characterization antibacterial and antiproliferative activity of novel Cu(II) and Pd(II) complexes with 2-hydroxy-8-R-tricyclo[7.3.1.0.^{2,7}]tridecane-13-one thiosemicarbazone / T. Rosu, E. Pahontu, S. Pasculescu, R. Georgescu, N. Stanica, A. Curaj, A. Popescu, M. Leabu // *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2010. - V.45. - P. 1627-1634.
504. Genova P. Toxic effects of bis(thiosemicarbazone) compounds and its palladium(II) complexes on herpes simplex virus growth / P. Genova, T. Varadinova, A. I. Matesanz, D. Marinova, P. Souza // *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2004. - V.197. - P. 107-112.
505. Chellan P. Smith Synthesis and in vitro evaluation of palladium(II) salicylaldiminato thiosemicarbazone complexes against *Trichomonas vaginalis* / P. Chellan, T. Stringer, A. Shokar, P. J. Dornbush, G. Vazquez-Anaya, K. M. Land, K. Chibale, G.S. Smith // *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2011. – V.105. – P. 1562-1568.
506. P. Chellan Cyclopalladated complexes containing tridentate thiosemicarbazone ligands of biological significance: Synthesis, structure and antimalarial activity / P. Chellan, Sh. Nasser, L. Vivas, K. Chibale, G.S. Smith // *Journal of Organometallic Chemistry*, 2010. - N.695. - P. 2225-2232.
507. Olagunju O. Oxyhalogen–Sulfur Chemistry: Kinetics and Mechanism of Oxidation of *N*-Acetylthiourea by Chlorite and Chlorine Dioxide / O. Olagunju, P.D. Siegel, R. Olojo, R.H. Simoyi // *The Journal of Physical Chemistry*, 2006. – V.110. – P. 2396-2410.
508. Neverov A.A. Catalysis of the methanolysis of activated amides by divalent and trivalent metal ions. The effect of Zn(2+), Co(2+), and La(3+) on the methanolysis of acetylimidazole and its (NH(3))(5)Co(III) complex / A.A. Neverov, P.J. Montoya-Pelaez, R.S. Brown // *Journal of the American Chemical Society*, 2001. V.123. - P. 210-217.

509. Cacciapaglia R. Catalysis of Anilide Ethanolysis by Barium- and Strontium-Ethoxide Pairs and Their Complexes with 18-Crown-6 / R. Cacciapaglia, S. Di Stefano, E. Kelderman, L. Mandolini, Fr. Spadola // *The Journal of Organic Chemistry*, 1998. - V.63. - P. 6476-6479.
510. Schroder U. Metallkomplexe naphthyl-substituierter Thioharnstoffderivate / U. Schroder, R. Richter, L. Beyer, J. Angulo-Cornejo, M. Lino-Pacheco and A. Guillen // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2003. - V.629. - №6. - P. 1051-1058.
511. Avsar G. Crystal Structure of cis-bis(N,N-dimethyl-N'-benzoylthioureato)palladium(II) / G. Avsar, H. Arslan // *Turkish Journal of Chemistry Impact & Description*, 2003. - V.27. - №3. - P.281-286.
512. Joseph M. Structural, antimicrobial and spectral studies of copper(II) complexes of 2-benzoylpyridine N(4)-phenyl thiosemicarbazone / M. Joseph, M. Kuriakose, M.R. Prathapachandra Kurup, E. Suresh, A. Kishore, S.G. Bhat // *Polyhedron*, 2006. - V.25 N.1. - P.61-70.
513. Abou-Hussen A.A. Spectral, magnetic, thermal and electrochemical studies on phthaloyl bis(thiosemicarbazide) complexes Abou-Hussen A.A., El-Metwally N.M., Saad E.M. and El-Asmy A.A./ *Journal of Coordination Chemistry*, 2005. - V.58. - №18. - P.1735-1749.
514. Agarwal R. K. Synthesis and Spectral Investigations of Some Platinum Metals Ions Coordination Compounds of 4[N-(Furan-2'-carboxalidene)Amino]Antipyrine Thiosemicarbazone and 4[N-(3',4',5'-Trimethoxybenzalidene)Amino]Antipyrine Thiosemicarbazone / R.K. Agarwal, S. Prasad // *Turkish Journal of Chemistry Impact & Description*, 2005. - V.29. - №3. - P.289-297.
515. Зборовский Ю.Л. Синтез 2-гетериламино-5-метилтиазолов галогенциклизацией N-гетерил-N'-(2-пропенил)тиомочевин / Ю.Л. Зборовский, В.В. Орысык, В.И. Станинец, М.В. Вовк // *Журнал органічної та фармацевтичної хімії*, 2012. - Т.10. - Вип.2. - № 38. С. 77-82.
516. Garcia-Tojal J. Synthesis and spectroscopic properties of copper(II) complexes derived from thiophene-2-carbaldehyde thiosemicarbazone. Structure and biological activity of $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_3\text{S}_2)_2]$ / J. Garcia-Tojal, A. Garcia-Orad, A.A. Diaz, Ju.L.Serrad, M.K. Urtiaga, M.I. Arriortua, T. Rojof // *Journal of Inorganic Biochemistr*, 1999. - V. 75. – N.1. - P. 45-54.
517. Beheshti A. Synthesis and crystal structures of dimeric W(Mo)/Cu/S and polymeric W/Cu/S neutral clusters with flexible 1,4-bis(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)butane as a linker ligand / A. Beheshti, W. Clegg, S.A. Mousavi Fard, R.W. Harrington, V. Nobakht, L. Russo // *Inorganica Chimica Acta*, 2011. – V.376. – P. 310-316.
518. Lobana T.S. Metal Derivatives of 1,3-Imidazolidine-2-thione with Divalent d10 Metal Ions (ZnHg) : Synthesis and Structures / T.S. Lobana, R. Sharma, R. Sharma, R. Sultana, R.J. Butcher // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2008. - V.634. - P. 718.

519. Razak A. Dichlorobis(trimethylenethiourea- κ S)antimony(III) chloride / A. Razak, A. Usman, Fun Hoong-Kun, B.M. Yamin, G.W. Keat // *Acta Crystallographica, Sect.C:Cryst.Struct.Commun*, 2002. - V.58. - P.31.
520. Hern'andez W. Synthesis, Characterization, and In Vitro Cytotoxic Activities of Benzaldehyde Thiosemicarbazone Derivatives and Their Palladium (II) and Platinum (II) Complexes against / W. Hern'andez, Ju. Paz, A. Vaisberg, E. Spodine, R. Richter, L. Beyer // *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 2008. – P. 9.
521. Stanojkovic T.P. Zinc(II) complexes of 2-acetyl pyridine 1-(4-fluorophenyl)-piperazinyl thiosemicarbazone: Synthesis, spectroscopic study and crystal structures – Potential anticancer drugs / T.P. Stanojkovic, D. Kovala-Demertzi, A. Primikyri, I. Garcia-Santo, A. Castineiras, Z. Juranic, M. Demertzis // *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2010. - V.104. - P. 467-476.
522. Castiñeiras A. Structural and spectral study of platinum(II) complexes of pyridil bis{3-piperidyl-, bis{hexamethyleneiminyl-, bis{N(4)-diethyl- and bis{N(4)-dipropylthiosemicarbazones} / A. Castiñeiras, M. Gil, E. Bermejo, D.X. West // *Polyhedron*, 2001. - V.20. - P. 449-454.
523. Bharti N. New palladium(II) complexes of 5-nitrothiophene-2-carboxaldehyde thiosemicarbazones: synthesis, spectral studies and In vitro anti-Amoebic activity / N. Bharti, S.S. Sharma, F. Naqvi, and A. Azam // *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2003. - V.11. - P. 2923-2929.
524. Singh R.V. Coordination Behavior and Biopotency of N and S/O Donor Ligands with their Palladium(II) and Platinum(II) Complexes / R.V. Singh, N. Fahmi, M.K. Biyala // *Journal of the Iranian Chemical Society*, 2005. – V.2. - №1. - P.40-47.
525. Algul O. Synthesis, Characterization and Genotoxicity of Platinum(II) Complexes With Substituted Benzimidazole Ligands / O. Algul, B. Ozcelik, U. Abbasoglu, F. Gumus // *Turkish Journal of Chemistry Impact & Description*, 2005. - V.29. - №6. - P.607-615.
526. Katada J. Cytotoxic effects of NSL-1406, a new thienopyrimidine derivative, on leukocytes and osteoclasts // J. Katada, K. Iijima, M. Muramatsu, M. Takami, E. Yasuda, M. Hayashi, M. Hattori, Y. Hayashi // *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, 1999. – V.9. – P. 797-802.
527. Rashad A.E. Synthesis and screening of some novel fused thiophene and thienopyrimidine derivatives for anti-avian influenza virus (H5N1) activity / A.E. Rashad, A.H. Shamroukh, R.E. Abdel-Megeid, A. Mostafa, R. El-Shesheny, A. Kandeil, M.A. Ali, K. Banert // *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2010. - V.45. - P. 5251-5257.
528. Barlett P.D. Reactions of elemental sulfur. I. The uncatalyzed reaction of sulfur with triarylphosphines / P.D. Barlett, G. Meguerian // *Journal of the American Chemical Society*, 1956. - V.78 - P. 3710-3715.
529. Yu S.-Y. Solution self-assembly, spontaneous deprotonation, and crystal structures of bipyrazolate-bridged metallomacrocycles with dimetal centers / S.-Y. Yu, H.-P.

- Huang, S-H. Li [e.a.] // *Inorganic Chemistry*. - Minnesota, 2005. - V.44. - P. 9471-9488.
530. Rupesh N.P. Synthesis and structural characterization of palladium(II) thiosemicarbazone complex: application to the Buchwald–Hartwig amination reaction / N.P. Rupesh, R. Rengan // *Tetrahedron Letters*, 2013. - V.54. - P. 1120.
 531. Hong Y. Cyclometallated Pd(II) thiosemicarbazone complexes: new catalyst precursors for Suzuki-coupling reactions / Y. Hong, Ch. Prinessa, Li Tingyi [e.a.] // *Tetrahedron Letters*, 2013. - V.54. - P. 154.
 532. Kostas I.D. Microwave-promoted Suzuki–Miyaura cross-coupling of aryl halides with phenylboronic acid under aerobic conditions catalyzed by a new palladium complex with a thiosemicarbazone ligand / I.D. Kostas, G.A. Heropoulos, D. Kovala-Demertzi [e.a.] // *Tetrahedron Letters*, 2006. - V.47. - P. 4403.
 533. Prabhu R.N. Catalytic application of dinuclear palladium (II) bis (thiosemicarbazone) complex in the Mizoroki-Heck reaction / R.N. Prabhu, R. Ramesh // *Tetrahedron Letters*, 2012. - V.53. - P. 5961.
 534. Xie G. Thiosemicarbazone Salicylaldiminato-Palladium(II) / G. Xie, P. Chellan, J. Mao [e.a.] // *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2010. - V.352. - P. 1641.
 535. Chellan P. / P. Chellan, N. Shunmoogam-Gounden, D.T. Hendricks [e.a.] // *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2010. - V.2010. - № 22. - P. 3528.
 536. Kovala-Demertzi D. Palladium (II) and platinum (II) complexes of pyridine-2-carbaldehyde thiosemicarbazone with potential biological activity. Synthesis, structure and spectral properties. Extended network via hydrogen bond linkages of [Pd (PyTsc) Cl] / D. Kovala-Demertzi, J.R. Millerb, N. Kourkoumelisa [e.a.] // *Polyhedron*, 1999. - V.18. - P. 1005.
 537. Ледерер М. Введение в электрофорез на бумаге / М. Ледерер - Москва: Иностранная литература, 1956. - 172 с.
 538. Shaker R.M. The chemistry of mercapto- and thione- substituted 1,2,4-triazoles and their utility in heterocyclic synthesis / R.M. Shaker // *Arkivoc*, 2006. - V.2006. - №9. - P. 59.
 539. Adoracion G. / G. Adoracion [e.a.] // *JBIC*, 2007. - V.12. - №2. - P. 42.
 540. Allen F.H. Tables of bond lengths determined by X-ray and neutron diffraction. Part 1. Bond lengths in organic compounds / F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson [e.a.] // *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, - 1987. - №2. - P. 1.
 541. Pregosin P.S. Platinum-195 nuclear magnetic resonance / P.S. Pregosin // *Coordination Chemistry Reviews*, 1982. - V.44. - N.2. - P.247-291.
 542. Gabano E. ¹⁹⁵Pt NMR spectroscopy: A chemometric approach / E. Gabano, E. Marengo, M. Bobba, E. Robotti, C. Cassino, M. Botta, D. Osella // *Coordination Chemistry Reviews*, 2006. - V.250. - №15-16. - P.2158-2174.
 543. Weinstein J.A. Probing the Electronic Structure of Platinum(II) Chromophores: Crystal Structures, NMR Structures, and Photophysical Properties of Six New Bis- and Di- Phenolate/Thiolate Pt(II)Diimine Chromophores / J.A. Weinstein, M.T.

- Tierney, E.S. Davies, K. Base, A.A. Robeiro, M.W. Grinstaff // *Inorganic Chemistry*. - Minnesota, 2006. - V.45. - №11. - P.4544-4555.
544. Kaminsky W. Structural study of two *N*(4)-substituted thiosemicarbazones prepared from 1-phenyl-1,2-propanedione-2-oxime and their binuclear nickel(II) complexes / W. Kaminsky, J.P. Jasinski, R. Wounderberg, K.I. Goldberg, D.X. West, // *Journal of Molecular Structure*, 2002. – V.608. – P. 135-141.
 545. Gudasi K.B. Ligational behaviour of (E)-2-amino-*N'*-[1-(2-hydroxyphenyl) ethylidene]benzohydrazide towards later 3d metal ions: X-ray crystal structure of nickel(IV) complex / K.B. Gudasi, S.A. Patil, R.P. Bakale, M. Nethaji // *Journal of Molecular Structure*, 2014. - V. 1065-1066. - P. 179–185.
 546. Zborovskii Yu.L. Heterocyclization of *N*-Hetaryl-*N'*-(prop-2-en-1-yl)thioureas by the action of sulfur chloride / Yu.L. Zborovskii, V.V. Orysyk, V.I. Staninets, E.B. Rusanov, A.N. Chernega // *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2007. – V.43. P. 1036-1040.
 547. Bondi A. Van der Waals Volumes and Radii / A. Bondi // *The Journal of Physical*, 1964. - V.68. - P. 441-451.
 548. Sen S. Structural and Spectral Studies of a New Copper(II) Complex with a Tridentate Thiosemicarbazone Ligand / S. Sen, S. Shit, S. Mitra, S.R. Batten // *Structural Chemistry*, 2008. - V.19. - P. 137-142.
 549. Hill E., Warda S.A. Dimeric (pyrazole-*N*²)(*N*-salicylidene-2,2-dimethylglycinato-O₂N₂O')copper(II) pyrazole solvate// *Acta Crystallogr. C*. 1999. V. 55. P. 1431.
 550. Tan K.W. Bis(μ-5-hydroxy-2-{[2-(*N*-phenylthiocarbamoyl)hydrazin-1-ylidene]methyl}phenolato)bis[chloridozinc(II)] *N,N*-dimethylformamide tetrasolvate / K.W. Tan, C.H. Ng, M.J. Maah, S.W. Ng // *Archive of Acta Crystallographica Section E*. - V.66. - P. 569.
 551. Zelenin K.N. / K.N. Zelenin, L.A. Khorseeva, M.T. Toshev, V.V. Alekseev, Kh.B. Dustov, *Khim Zh. Obshch* // *Russian Journal of General Chemistry*, 1990. – V.60. - P. 2549.
 552. Rameswara Rao M. Determination of ruthenium(III) in the presence of micellar medium by derivative spectrophotometric technique / M. Rameswara Rao, K.B. Chandrasekhar, N. Devanna // *Chemistry of Metals and Alloys*, 2012. - V.5. - P. 42-49.
 553. Kononova O.N. Simultaneous sorption recovery of platinum and rhodium from sulfate–chloride solutions / O.N. Kononova , A.M. Melnikov, T.V. Borisova // *Hydrometallurgy*, 2012. – V.117-118. – P. 101-107.
 554. Sun P.P. Separation of platinum(IV) and rhodium(III) from acidic chloride solution by ion exchange with anion resins / P.P. Sun, J.Y. Lee, M.S. Lee // *Hydrometallurgy*, 2012. – V.113-114. – P. 200-204.
 555. Halestrap A. Mitochondria and cell death / A. Halestrap // *The Biochemist*, 2000. - V.78 - P. 19-24.
 556. Lemasters J.D. Role of mitochondrial inner membrane permeabilization in necrotic cell death, apoptosis and autophagy / J. Lemasters, T. Qian, L. He, J. Kim, S. Elmore,

- W. Cascio, D. Brenner // *Biochimica et Biophysica Acta*, 2002. - V.4. - №5. - P. 769-781.
557. Robertson J. Role of mitochondria in toxic cell death / Robertson J., Orrenius S. // *Toxicology*, 2002. - V.181-182. - P. 491-496.
 558. Sculachev V.P. Mitochondrial physiology and pathology; concepts of programmed death of organelles, cells and organisms / V.P. Sculachev // *Molecular Aspects of Medicine*, 1999. –V.20. - P. 139-184.
 559. Das J. Discovery and SAR of 2-amino-5-(thioaryl)thiazoles as potent and selective Itk inhibitors / J. Das, J.A. Furch, C. Liu [e.a.] // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 2006. - V.16. - N.14. - P. 3706-3712.
 560. Gallardo-Godoy A. 2-Aminothiazoles as therapeutic leads for prion diseases / A. Gallardo-Godoy, J. Gever, K.L. Fife, B.M.Silber, S.B. Prusiner; A.R. Renslo // *Journal of Medicinal Chemistry*, 2011. - V.54. - N.4. - P. 1010-1021.
 561. Pattan S.R. The scope of metal complexes in drug design / S.R. Pattan, S.B. Pawar [et al.] // *Indian Drugs Journal*, 2012. - V.49. - N.11. - P. 5-12.
 562. Meggers E. Exploring biologically relevant chemical space with metal complexes / E. Meggers // *Current Opinion in Chemical Biology*, 2007. - V.11. - N.3. - P. 287-292.
 563. Navarro M. Metal-based drugs for malaria, trypanosomiasis and leishmaniasis: recent achievements and perspectives / M. Navarro, C. Gabbiani, L. Messori, D. Gambino // *Drug Discovery Today*, 2010. – V.15. - N.23-24. - P. 1070-1078.
 564. Rafique S. Transition metal complexes as potential therapeutic agents / S. Rafique, M. Idrees, A. Nasim [e.a.] // *Biotechnology and Molecular Biology Reviews*, 2010. - V.5. - N.2. - P. 38-45.
 565. Annadurai S. Design and synthesis of 2-aminothiazole based antimicrobials targeting MRSA / S. Annadurai; R. Martinez; D.J. Canney; T. Eidem [e.a.] // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 2012. - V.22. - N.24. - P. 7719-7725.
 566. Carmeliet P. Principles and mechanisms of vessel normalization for cancer and other angiogenic diseases / P. Carmeliet, R.K. Jain // *Nature Reviews Drug Discovery*, 2011. - V.10. - P. 417-427.
 567. Crawford T.N. Diabetic retinopathy and angiogenesis / T.N. Crawford, D.V. Alfaro III, J.B. Kerrison, E.P. Jablon // *Current Diabetes Reviews*, 2009. - V.5. – N.1. - P. 8-13.
 568. Folkman J. Angiogenesis-dependent diseases / J. Folkman // *Seminars in Oncology*, 2001. - V.28. N.6. - P.536-542.
 569. Harris AL. Hypoxia – a key regulatory factor in tumour growth / AL. Harris // *Nature Reviews Cancer*, 2002. - V.2. - N.1. - P. 38-47.

Додаток А (Додатки до розділу 3)

Таблиця А1 – Кристалографічні дані та основні параметри уточнення для комплексів $[\text{Cu}(\text{HL}^{10})\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (115), $[\text{Cu}_2(\text{HL}^{10})_2\text{Cl}_2]$ (116), $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^{10})(\text{HL}^{10})]\text{NO}_3\cdot 4.25\text{H}_2\text{O}\cdot 0.25\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (117)

Сполука	115	116	117
Емпірична формула	$\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{N}_4\text{O}_6$	$\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{N}_4\text{O}_4$	$\text{C}_{122}\text{H}_{122}\text{Cu}_4\text{N}_{20}\text{O}_{34}$
Молекулярна маса	740.56	704.53	2666.55
Крист. система, просторова група	Моноклінна P2(1)/c	Моноклінна P2(1)/c	Триклінна P 1
Параметри елементарної комірки (Å)	$a = 8.4107(3)$ $b = 15.0354(5)$ $c = 24.4909(8)$ $\beta = 94.696(2)$	$a = 11.3687(5)$ $b = 13.2373(5)$ $c = 10.0177(5)$ $\beta = 99.034(2)$	$a = 13.3692(4)$ $b = 14.0464(4)$ $c = 17.5753(5)$ $\alpha = 70.904(2)$ $\beta = 76.542(2)$ $\gamma = 83.757(2)$
Об'єм елементарної комірки, Å ³	3086.68(18)	1488.87(11)	3031.28(16)
Z, розрахована густина мг/мм ³	4, 1.594	2, 1.572	1, 1.461
Коефіцієнт поглинання, мм ⁻¹	1.601	1.650	0.782
F(000)	1512	716	1382
Розмір кристалу, мм*мм*мм	0.42×0.34×0.14	0.62×0.17×0.06	0.641×0.094×0.034
Діапазон θ для колекції даних, °	1.67 – 26.00	2.38 – 25.99	1.535 – 28.708
Обмеження індексів	$-10 \leq h \leq 10$, $-18 \leq k \leq 18$, $-29 \leq l \leq 30$	$-14 \leq h \leq 13$, $-15 \leq k \leq 16$, $-12 \leq l \leq 12$	$-17 \leq h \leq 17$, $-18 \leq k \leq 17$, $-23 \leq l \leq 18$
Накопичені відбиття / унікальні	43867 / 6075	19565 / 2923	48526 / 22845
Завершеність до θ_{max} , %	0.999	0.999	0.997
Макс/мін пропускання	0.8069 / 0.5522	0.9017 / 0.4296	0.974 / 0.634
Дані / обмеження / параметри	6075 / 4 / 501	2923 / 190 / 0	22845 / 45 / 1629
Критерій узгодження F^2	1.078	1.020	1.071
Кінцевий R індекс [I>2 σ (I)]	$R_1 = 0.0251$, $wR_2 = 0.0653$	$R_1 = 0.0418$, $wR_2 = 0.0755$	$R_1 = 0.0447$, $wR_2 = 0.1012$
Індекс R (всі дані)	$R_1 = 0.0333$, $wR_2 = 0.0680$	$R_1 = 0.0745$, $wR_2 = 0.0827$	$R_1 = 0.0665$, $wR_2 = 0.1086$
Найб. та найм. дифракційні піки, е.Å ⁻³	0.370 / -0.301	0.263 / -0.521	0.791 / -0.733

Таблиця А2 – Основні довжини зв'язків та кутові параметри для комплексу
[Cu(HL¹⁰)Cl]·H₂O (115)

Зв'язок	довжина, Å	Кут	Значення, град
Cu(1A)-O(1A)	1.9012(13)	O(1A)-Cu(1A)-N(1A)	91.95(6)
Cu(1A)-N(1A)	1.9272(15)	O(1A)-Cu(1A)-O(2A)	172.65(5)
Cu(1A)-O(2A)	1.9884(13)	N(1A)-Cu(1A)-O(2A)	80.95(6)
Cu(1A)-Cl(1A)	2.2094(5)	O(1A)-Cu(1A)-Cl(1A)	93.03(4)
O(1A)-C(1A)	1.323(2)	N(1A)-Cu(1A)-Cl(1A)	170.68(5)
O(2A)-C(8A)	1.254(2)	O(2A)-Cu(1A)-Cl(1A)	93.75(4)
N(2A)-C(8A)	1.324(2)	O(1B)-Cu(1B)-N(1B)	92.80(6)
N(1A)-C(7A)	1.286(2)	O(1B)-Cu(1B)-O(2B)	172.91(5)
Cu(1B)-O(1B)	1.8960(13)	N(1B)-Cu(1B)-O(2B)	80.12(6)
Cu(1B)-N(1B)	1.9405(15)	O(1B)-Cu(1B)-Cl(1B)	95.33(4)
Cu(1B)-O(2B)	1.9949(13)	N(1B)-Cu(1B)-Cl(1B)	169.35(5)
Cu(1B)-Cl(1B)	2.2236(5)	O(2B)-Cu(1B)-Cl(1B)	91.65(4)
O(1B)-C(1B)	1.319(2)		
O(2B)-C(8B)	1.262(2)		
N(2B)-C(8B)	1.322(2)		
N(1B)-C(7B)	1.294(2)		

Таблиця А3 – Геометричні параметри водневих зв'язків для комплексу **115**

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(2B)-H(2NB)...O(4W)	0.85(3)	1.83(3)	2.682(2)	176(3)
O(3W)-H(3WB)...O(1A)	0.887(17)	2.012(18)	2.8907(19)	171(3)
O(3W)-H(3WC)...O(2B)	0.874(17)	2.12(2)	2.8584(19)	142(2)
O(4W)-H(4WB)...O(1B)#1	0.866(16)	1.962(17)	2.818(2)	170(2)
O(4W)- H(4WC)...Cl(1A)#2	0.870(17)	2.413(18)	3.2608(16)	165(2)
N(2A)-H(2NA)...O(3W)#2	0.81(2)	1.90(2)	2.708(2)	176(2)

#1 -x,y-1/2,-z+1/2 #2 -x+1,y-1/2,-z+1/2

Таблиця А4 – Основні довжини зв'язків та кутові параметри для комплексу
[Cu₂(HL¹⁰)₂Cl₂] (116)

Зв'язок	довжина, Å	Кут	Значення, град
Cu(1)-O(1)	1.9169(19)	O(1)-Cu(1)-N(1)	90.05(9)
Cu(1)-N(1)	1.944(2)	O(1)-Cu(1)-O(2)	166.24(9)
Cu(1)-O(2)	2.016(2)	N(1)-Cu(1)-O(2)	80.36(9)
Cu(1)-O(1)#1	2.200(2)	O(1)-Cu(1)-O(1)#1	82.17(8)
Cu(1)-Cl(1)	2.2933(9)	N(1)-Cu(1)-O(1)#1	119.62(9)
O(1)-C(1)	1.332(3)	O(2)-Cu(1)-O(1)#1	93.95(8)
O(2)-C(8)	1.250(3)	O(1)-Cu(1)-Cl(1)	96.26(6)
N(2)-C(8)	1.324(4)	N(1)-Cu(1)-Cl(1)	137.71(8)
N(1)-C(7)	1.289(4)	O(2)-Cu(1)-Cl(1)	97.47(7)
#1 -x+1,-y+1,-z+1		O(1)#1-Cu(1)-Cl(1)	102.67(6)

Таблиця А5 – Геометричні параметри водневих зв'язків для комплексу **116**

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(2)-H(2N)...Cl(1)#2	0.86	2.21	3.064(2)	173.1

#2 -x+1,y+1/2,-z+3/2

Таблиця А6 – Основні довжини зв'язків та кутові параметри для комплексу
[Cu(H₂L¹⁰)(HL¹⁰)]NO₃·4.25H₂O·0.25C₂H₅OH (117)

Зв'язок	довжина, Å	Кут	Значення, град
1	2	3	4
Cu(1A)-O(1A)	1.946(3)	N(1A)-Cu(1A)-O(1A)	91.06(14)
Cu(1A)-O(2A)	1.988(3)	N(1A)-Cu(1A)-O(2A)	81.59(15)
Cu(1A)-O(4A)	2.261(3)	O(1A)-Cu(1A)-O(2A)	170.00(14)
Cu(1A)-O(3A)	2.279(3)	N(1A)-Cu(1A)-N(3A)	168.62(16)
Cu(1A)-N(1A)	1.927(4)	O(1A)-Cu(1A)-N(3A)	96.11(14)
Cu(1A)-N(3A)	2.048(4)	O(2A)-Cu(1A)-N(3A)	92.23(14)
N(1A)-C(7A)	1.290(5)	N(1A)-Cu(1A)-O(4A)	95.39(14)
N(2A)-C(8A)	1.334(6)	O(1A)-Cu(1A)-O(4A)	90.19(14)
N(3A)-C(22A)	1.292(5)	O(2A)-Cu(1A)-O(4A)	97.21(13)
N(4A)-C(23A)	1.349(5)	N(3A)-Cu(1A)-O(4A)	75.82(14)
O(1A)-C(1A)	1.335(5)	N(1A)-Cu(1A)-O(3A)	109.59(14)
O(2A)-C(8A)	1.244(6)	O(1A)-Cu(1A)-O(3A)	89.57(13)
O(3A)-C(16A)	1.344(5)	O(2A)-Cu(1A)-O(3A)	86.54(13)
O(4A)-C(23A)	1.227(6)	N(3A)-Cu(1A)-O(3A)	79.37(14)
Cu(1B)-O(1B)	1.924(3)	O(4A)-Cu(1A)-O(3A)	155.02(12)
Cu(1B)-O(2B)	1.995(3)	O(1B)-Cu(1B)-N(1B)	90.71(14)
Cu(1B)-O(3B)	2.342(3)	O(1B)-Cu(1B)-O(2B)	170.46(13)
Cu(1B)-O(4B)	2.302(3)	N(1B)-Cu(1B)-O(2B)	80.78(15)
Cu(1B)-N(1B)	1.952(3)	O(1B)-Cu(1B)-N(3B)	92.30(14)
Cu(1B)-N(3B)	2.027(3)	N(1B)-Cu(1B)-N(3B)	175.54(16)
N(1B)-C(7B)	1.279(6)	O(2B)-Cu(1B)-N(3B)	96.45(14)
N(2B)-C(8B)	1.332(6)	O(1B)-Cu(1B)-O(4B)	93.34(14)
N(3B)-C(22B)	1.299(6)	N(1B)-Cu(1B)-O(4B)	100.21(13)
N(4B)-C(23B)	1.350(6)	O(2B)-Cu(1B)-O(4B)	92.41(14)
O(1B)-C(1B)	1.333(5)	N(3B)-Cu(1B)-O(4B)	76.34(13)
O(2B)-C(8B)	1.252(5)	O(1B)-Cu(1B)-O(3B)	94.83(13)
O(3B)-C(16B)	1.357(5)	N(1B)-Cu(1B)-O(3B)	102.71(13)
O(4B)-C(23B)	1.232(5)	O(2B)-Cu(1B)-O(3B)	82.96(13)
Cu(1C)-O(1C)	1.930(3)	N(3B)-Cu(1B)-O(3B)	80.31(14)
Cu(1C)-O(2C)	2.001(3)	O(4B)-Cu(1B)-O(3B)	155.53(11)
Cu(1C)-O(3C)	2.282(3)	O(1C)-Cu(1C)-N(1C)	90.65(14)
Cu(1C)-O(4C)	2.282(3)	O(1C)-Cu(1C)-O(2C)	167.59(14)
Cu(1C)-N(1C)	1.951(4)	N(1C)-Cu(1C)-O(2C)	80.58(15)
Cu(1C)-N(3C)	2.023(4)	O(1C)-Cu(1C)-N(3C)	95.96(14)

Продовження таблиці А6

1	2	3	4
N(1C)-C(7C)	1.280(5)	N(1C)-Cu(1C)-N(3C)	166.38(15)
N(2C)-C(8C)	1.346(5)	O(2C)-Cu(1C)-N(3C)	94.48(14)
N(3C)-C(22C)	1.274(5)	O(1C)-Cu(1C)-O(3C)	90.53(12)
N(4C)-C(23C)	1.356(6)	N(1C)-Cu(1C)-O(3C)	112.45(14)
O(1C)-C(1C)	1.328(5)	O(2C)-Cu(1C)-O(3C)	84.80(13)
O(2C)-C(8C)	1.242(5)	N(3C)-Cu(1C)-O(3C)	79.47(13)
O(3C)-C(16C)	1.364(5)	O(1C)-Cu(1C)-O(4C)	92.09(14)
O(4C)-C(23C)	1.210(6)	N(1C)-Cu(1C)-O(4C)	91.57(14)
Cu(1D)-O(1D)	1.930(3)	O(2C)-Cu(1C)-O(4C)	96.88(14)
Cu(1D)-O(2D)	1.994(3)	N(3C)-Cu(1C)-O(4C)	76.34(13)
Cu(1D)-O(3D)	2.303(3)	O(3C)-Cu(1C)-O(4C)	155.81(12)
Cu(1D)-O(4D)	2.283(3)	O(1D)-Cu(1D)-N(1D)	91.48(14)
Cu(1D)-N(1D)	1.942(3)	O(1D)-Cu(1D)-O(2D)	172.09(12)
Cu(1D)-N(3D)	2.028(3)	N(1D)-Cu(1D)-O(2D)	80.83(15)
N(1D)-C(7D)	1.302(6)	O(1D)-Cu(1D)-N(3D)	89.85(14)
N(2D)-C(8D)	1.341(6)	N(1D)-Cu(1D)-N(3D)	178.67(17)
N(3D)-C(22D)	1.279(6)	O(2D)-Cu(1D)-N(3D)	97.84(14)
N(4D)-C(23D)	1.342(6)	O(1D)-Cu(1D)-O(4D)	89.33(13)
O(1D)-C(1D)	1.342(5)		
O(2D)-C(8D)	1.242(5)		
O(3D)-C(16D)	1.343(5)		
O(4D)-C(23D)	1.228(5)		

Таблиця А7 – Геометричні параметри водневих зв'язків для комплексу **117**

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(2A)-H(2NA)...N(3S)#1	0.86	2.63	3.493(6)	175.7
N(2A)-H(2NA)...O(7S)#1	0.86	2.23	3.041(7)	156.8
N(2A)-H(2NA)...O(9S)#1	0.86	2.29	3.061(7)	148.6
N(4A)-H(4NA)...O(3W)	0.86	1.98	2.808(5)	160.3
N(4C)-H(4NC)...O(6S)#2	0.86	2.04	2.898(6)	175.0
N(2C)-H(2NC)...O(4W)	0.86	1.99	2.802(5)	158.2
N(4D)-H(4ND)...O(1W)#3	0.86	1.92	2.740(5)	158.0
N(2D)-H(2ND)...O(13S)#4	0.86	1.89	2.751(5)	178.0
N(4B)-H(4NB)...O(2SA)	0.86	1.96	2.806(11)	169.0
N(4B)-H(4NB)...N(1SB)	0.86	2.54	3.369(8)	161.8
N(4B)-H(4NB)...O(2SB)	0.86	1.91	2.757(7)	167.2
N(2B)-H(2NB)...O(2W)#5	0.86	1.90	2.757(5)	174.0
O(3A)-H(3OA)...O(1B)	0.93	1.60	2.511(4)	168.4
O(3C)-H(3OC)...O(1D)	0.94	1.64	2.523(4)	154.3
O(3D)-H(3OD)...O(1C)	0.928(5)	1.615(7)	2.541(4)	176(4)
O(13S)-H(13S)...O(10S)#3	0.82	2.24	2.959(6)	147.4

Продовження таблиці А7

1	2	3	4	5
O(13S)-H(13S)...O(11S)#3	0.82	2.60	3.213(5)	133.2
O(2W)-H(2WA)...O(1WB)	0.93	1.81	2.699(9)	159.5
O(2W)-H(2WA)...O(1WA)	0.93	1.94	2.740(13)	142.3
O(2W)-H(2WB)...O(12S)	0.93	2.37	3.048(5)	129.7
O(3W)-H(3WA)...N(3S)#6	0.93	2.55	3.414(7)	155.7
O(3W)-H(3WA)...O(7S)#6	0.93	2.04	2.943(7)	163.7
O(3W)-H(3WA)...O(8S)#6	0.93	2.37	3.052(6)	129.9
O(3W)-H(3WB)...O(5S)	0.93	1.97	2.847(6)	157.2
O(4W)-H(4WB)...O(4S)	0.93	2.35	2.934(6)	120.9
O(4W)-H(4WB)...O(6S)	0.93	2.54	3.209(6)	128.8
O(3B)-H(3OB)...O(1A)	0.93	1.61	2.520(4)	165.2
O(1W)-H(1WA)...O(10S)	0.85	2.16	2.866(7)	140.6

#1 x,y-1,z+1 #2 x+1,y,z #3 x,y,z-1 #4 x,y+1,z #5 x,y-1,z #6 x-1,y-1,z+1

Таблиця А8 – Основні довжини зв'язків та кутові параметри для комплексу
[Cu₂(L¹⁰)₂Py₂]·H₂O (118)

Зв'язок	довжина, Å	Кут	Значення, град
Cu(1)-N(1)	1.917(2)	N(1)-Cu(1)-O(1)	92.41(8)
Cu(1)-O(1)	1.9192(18)	N(1)-Cu(1)-O(2)	81.04(9)
Cu(1)-O(2)	1.9451(19)	O(1)-Cu(1)-O(2)	173.43(8)
Cu(1)-N(3)	1.999(2)	N(1)-Cu(1)-N(3)	169.58(9)
Cu(1)-O(1)#1	2.5580(19)	O(1)-Cu(1)-N(3)	93.67(9)
O(1)-C(1)	1.325(3)	O(2)-Cu(1)-N(3)	92.73(9)
O(2)-C(8)	1.288(3)	N(1)-Cu(1)-O(1)#1	98.12(8)
N(2)-C(8)	1.313(4)	O(1)-Cu(1)-O(1)#1	83.91(7)
N(1)-C(7)	1.283(3)	O(2)-Cu(1)-O(1)#1	97.48(7)
		N(3)-Cu(1)-O(1)#1	90.94(7)

#1 -x,-y,-z

Таблиця А9 – Геометричні параметри водневих зв'язків для комплексу **118**

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(3)-H(4A)...N(2)	0.90	1.98	2.875(4)	174.6

Таблиця А17 – Кристалографічні дані та основні параметри уточнення для комплексу $[[\text{CuL}^{13}\text{Py}]_n$ (119)

Брутто формула	$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{CuN}_4\text{O}_2\text{S}_2$
Молекулярна маса незал. Частини	484.04
Температура експерименту, К	173(2)
Довжина хвилі, λ	0.71073
Сингонія, просторова група	Ромбічна, $P_{\text{ссп}}$
Параметри елементарної комірки, $\text{\AA}$	$a = 21.6256(5)$, $b = 25.3751(7)$ $c = 7.1230(2)$
Об'єм комірки, $\text{\AA}^3$	3908.76(18)
Z , $d_{\text{розрах.}}$, г/см^3	8, 1.645
Коефіцієнт абсорбції, μ , мм^{-1}	1.359
$F(000)$	1976
Лінійні розміри кристалу, мм	$0.50 \times 0.08 \times 0.06$
Діапазон θ , град.	1.24 - 26.41
Діапазон індексів	$-27 \leq h \leq 24$, $-27 \leq k \leq 31$ $-8 \leq l \leq 8$
Зібрано рефлексів / незалежних	18120 / 4004 [$R(\text{int}) = 0.0549$]
Корекція на абсорбцію	Напівемпірична з еквівалентів
Max/Min пропускання	0.9229 / 0.5498
Метод уточнення	Повноматричний найменших квадратів по F^2
Дані / параметри	4004 / 271
S , GooF	1.025
Кінцеві R індекси [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0367$, $wR2 = 0.0770$
Кінцеві R індекси (Всі дані)	$R1 = 0.0614$, $wR2 = 0.0902$
Залишкова електр. Густина max/min, $\text{e/\AA}^3$	0.394 / -0.315

Таблиця А18 – Вибрані геометричні параметри для полімерного КС 119

Зв'язок	d , $\text{\AA}$	Зв'язок	d , $\text{\AA}$
Cu1–O1	1.906 (2)	Cu1–O1 ⁱ	2.720 (2)
Cu1–N1	1.919 (2)	N2–C4	1.303 (3)
Cu1–O2	1.9566 (19)	O2–C4	1.298 (3)
Cu1–N4	1.999 (2)	Кут	Значення, °
O1–Cu1–N1	91.94 (9)	O2–Cu1–N4	95.04 (9)
O1–Cu1–O2	167.00 (9)	O1–Cu1–O1 ⁱ	99.26 (8)
N1–Cu1–O2	80.68 (9)	N1–Cu1–O1 ⁱ	89.99 (8)
O1–Cu1–N4	92.59 (9)	O2–Cu1–O1 ⁱ	91.47 (8)
N1–Cu1–N4	175.39 (10)	N4–Cu1–O1 ⁱ	88.40 (8)
Операції симетрії: (i) $-x+3/2, y, z-1/2$.			

Додаток Б (Додатки до розділу 4)

Таблиця Б1 – Кристалографічні дані та основні параметри уточнення для комплексів $(HL')_2[RhCl_6]Cl \cdot 2CHCl_3$ (123), $(HL')[PdCl_4]_2$ (124)

Сполука	$(HL')_2[RhCl_6]Cl \cdot 2CHCl_3$ (123)	$(HL')[PdCl_4]_2$ (124)
Емпірична формула	$C_{14}H_{22}Cl_{13}N_4Rh$	$C_6H_{10}Cl_4N_2Pd$
Молекулярна маса	810.12	358.36
Температура зйомки, К	293(2)	293(2)
Довжина хвилі, Å	0.71073	0.71073
Кристалографічна система, просторова група	Моноклінна, C 2/c	Моноклінна, P 2 ₁ /n
Параметри елементарної комірки	a=13.64(4)Å; α=90° b=20.20(6)Å; β=113.17(2)° c=11.57(3)Å; γ=90°	a=11.35(3)Å; α=90° b=11.73(3)Å; β=100.21(2)° c=16.75(5)Å; γ=90°
Об'єм елементарної комірки, Å ³	2933.6(14)	2193.7(10)
Z, обрахована густина, мг/мм ³	4; 1.834	8; 2.170
Коефіцієнт поглинання, мм ⁻¹	1.780	2.621
F(000)	1600	1392
Розмір кристалу, мм×мм×мм	0.5×0.42×0.34	0.50×0.37×0.12
Діапазон θ для колекції даних, °	2.21 < θ < 23.97	2.66 < θ < 27.97
Обмеження індексів	0 ≤ h ≤ 15; 0 ≤ k ≤ 23; -13 ≤ l ≤ 12	0 ≤ h ≤ 14; 0 ≤ k ≤ 15; -22 ≤ l ≤ 21
Накопичені відбиття / однозначні	2390/2286 [R _(int) =0.0235]	5523/5268 [R _(int) =0.0174]
Завершеність до θ _{max} , %	99.8	99.8
Метод уточнення	Найменших квадратів повної матриці на F ²	
Дані / обмеження / параметри	2286 / 2 / 219	5268 / 0 / 249
Критерій узгодження F ²	1.025	1.028
Кінцевий R індекс [I>2σ(I)]	R ₁ =0.0294, wR ₂ =0.0714	R ₁ =0.0336, wR ₂ =0.0826
Індекс R (всі дані)	R ₁ =0.0471, wR ₂ =0.0775	R ₁ =0.0677, wR ₂ =0.0928
Найбільший та найменший диф. піки, е.Å ⁻³	0.414 та -0.277	0.645 та -0.702
Номер сполуки в ККБД	287880	287879

Таблиця Б2 – Основні довжини зв'язків та кутові параметри для КС 123, 124

Параметр	Значення, Å	Кут	Значення, град.	Кут	Значення, град.
1	2	3	4	5	6
(HL')₂[RhCl₆]Cl·2CHCl₃ (123)					
Rh(1)-Cl(1)#1	2.3508(11)	Cl(1)#1-Rh(1)-Cl(1)	89.25(5)	Cl(5)-Cl(8)-C(7)	90.0(9)
Rh(1)-Cl(1)	2.3508(11)	Cl ⁽¹⁾ #1-Rh ⁽¹⁾ -Cl ⁽²⁾ #1	90.36(4)	Cl(5)-Cl(8)-Cl(4)	127.7(10)
Rh(1)-Cl(2)#1	2.3571(10)	Cl(1)-Rh(1)-Cl(2)#1	89.47(4)	C(7)-Cl(8)-Cl(4)	50.0(4)
Rh(1)-Cl(2)	2.3571(10)	Cl(1)#1-Rh(1)-Cl(2)	89.47(4)	Cl(6)-Cl(9)-C(7)	72.2(9)
Rh(1)-Cl(3)#1	2.3607(11)	Cl(1)-Rh(1)-Cl(2)	90.36(4)	C(5)-N(1)-C(1)	123.3(4)
Rh(1)-Cl(3)	2.3606(11)	Cl(2)#1-Rh(1)-Cl(2)	179.77(5)	N(1)-C(1)-C(2)	120.2(4)
Cl(4)-Cl(7)	0.968(10)	Cl ⁽¹⁾ #1-Rh ⁽¹⁾ -Cl ⁽³⁾ #1	178.53(3)	C(1)-C(2)-C(3)	117.9(4)
Cl(4)-C(7)	1.803(6)	Cl ⁽¹⁾ -Rh ⁽¹⁾ -Cl ⁽³⁾ #1	90.22(4)	C(1)-C(2)-C(6)	120.5(4)
Cl(4)-Cl(8)	2.349(13)	Cl(2)#1-Rh ⁽¹⁾ -Cl(3)#1	91.00(4)	C(3)-C(2)-C(6)	121.6(4)
Cl(5)-Cl(8)	0.760(13)	Cl(2)-Rh(1)-Cl(3)#1	89.16(4)	C(2)-C(3)-C(4)	120.0(4)
Cl(5)-C(7)	1.781(6)	Cl(1)#1-Rh(1)-Cl(3)	90.22(4)	C(5)-C(4)-C(3)	119.8(4)
Cl(6)-Cl(9)	0.742(7)	Cl(1)-Rh(1)-Cl(3)	178.53(3)	N(1)-C(5)-C(4)	118.7(4)
Cl(6)-C(7)	1.720(6)	Cl(2)#1-Rh(1)-Cl(3)	89.16(4)	N(2)-C(6)-C(2)	114.9(4)
Cl(6)-Cl(7)	2.303(9)	Cl(2)-Rh(1)-Cl(3)	91.00(4)	Cl(8)-C(7)-Cl(7)	118.5(6)
Cl(7)-C(7)	1.712(9)	Cl(3)#1-Rh(1)-Cl(3)	90.33(6)	Cl(8)-C(7)-Cl(6)	132.7(5)
Cl(8)-C(7)	1.611(10)	Cl(7)-Cl(4)-C(7)	68.9(6)	Cl(7)-C(7)-Cl(6)	84.3(4)
Cl(9)-C(7)	1.796(10)	Cl(7)-Cl(4)-Cl(8)	111.9(6)	Cl(8)-C(7)-Cl(5)	25.3(5)
N(1)-C(5)	1.321(6)	C(7)-Cl(4)-Cl(8)	43.2(3)	Cl(7)-C(7)-Cl(5)	135.8(5)
N(1)-C(1)	1.340(6)	Cl(8)-Cl(5)-C(7)	64.7(8)	Cl(6)-C(7)-Cl(5)	109.9(3)
N(2)-C(6)	1.463(6)	Cl(9)-Cl(6)-C(7)	83.6(9)	Cl(8)-C(7)-Cl(9)	112.7(6)
C(1)-C(2)	1.366(6)	Cl(9)-Cl(6)-Cl(7)	129.0(10)	Cl(7)-C(7)-Cl(9)	107.5(5)
C(2)-C(3)	1.379(6)	C(7)-Cl(6)-Cl(7)	47.7(3)	Cl(6)-C(7)-Cl(9)	24.2(2)
C(2)-C(6)	1.494(6)	Cl(4)-Cl(7)-C(7)	79.3(7)	Cl(5)-C(7)-Cl(9)	88.0(4)
C(3)-C(4)	1.386(6)	Cl(4)-Cl(7)-Cl(6)	116.9(7)	Cl(8)-C(7)-Cl(4)	86.8(5)
C(4)-C(5)	1.361(7)	C(7)-Cl(7)-Cl(6)	48.0(3)	Cl(7)-C(7)-Cl(4)	31.8(4)
				Cl(6)-C(7)-Cl(4)	109.3(3)
				Cl(5)-C(7)-Cl(4)	106.8(3)
				Cl(9)-C(7)-Cl(4)	127.8(4)
(HL')[PdCl₄]₂ (124)					
Pd(1)-Cl(1)	2.3012(13)	Cl(1)-Pd(1)-Cl(2)	90.22(5)	C(3)-C(4)-H(4A)	120.5
Pd(1)-Cl(2)	2.3081(13)	Cl(1)-Pd(1)-Cl(4)	89.48(5)	C(5)-C(4)-H(4A)	120.5
Pd(1)-Cl(4)	2.3119(13)	Cl(2)-Pd(1)-Cl(4)	179.52(4)	N(1)-C(5)-C(4)	118.9(4)
Pd(1)-Cl(3)	2.3193(13)	Cl(1)-Pd(1)-Cl(3)	178.46(4)	N(1)-C(5)-H(5A)	120.5
Pd(2)-Cl(8)	2.3060(13)	Cl(2)-Pd(1)-Cl(3)	89.28(5)	C(4)-C(5)-H(5A)	120.5
Pd(2)-Cl(6)	2.3110(13)	Cl(4)-Pd(1)-Cl(3)	91.00(5)	N(2)-C(6)-C(2)	114.1(4)
Pd(2)-Cl(5)	2.3200(12)	Cl(8)-Pd(2)-Cl(6)	178.31(4)	N(2)-C(6)-H(6A)	108.7
Pd(2)-Cl(7)	2.3206(12)	Cl(8)-Pd(2)-Cl(5)	88.56(4)	C(2)-C(6)-H(6A)	108.7
N(1)-C(5)	1.328(6)	Cl(6)-Pd(2)-Cl(5)	92.85(4)	N(2)-C(6)-H(6B)	108.7
N(1)-C(1)	1.332(6)	Cl(8)-Pd(2)-Cl(7)	90.23(4)	C(2)-C(6)-H(6B)	108.7
N(1)-H(1)	0.86(4)	Cl(6)-Pd(2)-Cl(7)	88.39(4)	H(6A)-C(6)-H ^(6B)	107.6
N(2)-C(6)	1.474(6)	Cl(5)-Pd(2)-Cl(7)	177.58(4)	N(3)-C(7)-C(8)	120.3(4)
N(2)-H(21)	0.8900	C(5)-N(1)-C(1)	123.5(4)	N(3)-C(7)-H(7A)	119.8
N(2)-H(22)	0.8900	C(5)-N(1)-H(1)	121(3)	C(8)-C(7)-H(7A)	119.8
N(2)-H(23)	0.8900	C(1)-N(1)-H(1)	115(3)	C(9)-C(8)-C(7)	116.8(4)

1	2	3	4	5	6
N(3)-C(11)	1.327(6)	C(6)-N(2)-H(21)	109.5	C(9)-C(8)-C(12)	122.5(4)
N(3)-C(7)	1.326(6)	C(6)-N(2)-H(22)	109.5	C(7)-C(8)-C(12)	120.7(4)
N(3)-H(3)	0.92(5)	H(21)-N(2)-H(22)	109.5	C(10)-C(9)-C(8)	120.8(4)
N(4)-C(12)	1.472(6)	C(6)-N(2)-H(23)	109.5	C(10)-C(9)-H(9A)	119.6
N(4)-H(41)	0.8900	H(21)-N(2)-H(23)	109.5	C(8)-C(9)-H(9A)	119.6
N(4)-H(42)	0.8900	H(22)-N(2)-H(23)	109.5	C(11)-C(10)-C(9)	119.6(4)
N(4)-H(43)	0.8900	C(11)-N(3)-C(7)	123.0(4)	C ⁽¹¹⁾ -C ⁽¹⁰⁾ -H ^(10A)	120.2
C(1)-C(2)	1.388(6)	C(11)-N(3)-H(3)	121(3)	C ⁽⁹⁾ -C ⁽¹⁰⁾ -H ^(10A)	120.2
C(1)-H(1A)	0.9300	C(7)-N(3)-H(3)	115(3)	N(3)-C(11)-C(10)	119.4(4)
C(2)-C(3)	1.387(6)	C(12)-N(4)-H(41)	109.5	N ⁽³⁾ -C ⁽¹¹⁾ -H ^(11A)	120.3
C(2)-C(6)	1.505(6)	C(12)-N(4)-H(42)	109.5	C ⁽¹⁰⁾ -C ⁽¹¹⁾ -H ^(11A)	120.3
C(3)-C(4)	1.357(6)	H(41)-N(4)-H(42)	109.5	N(4)-C ⁽¹²⁾ -C(8)	113.3(4)
C(3)-H(3A)	0.9300	C(12)-N(4)-H(43)	109.5	N ⁽⁴⁾ -C ⁽¹²⁾ -H ^(12A)	108.9
C(4)-C(5)	1.373(6)	H(41)-N(4)-H(43)	109.5	C ⁽⁸⁾ -C ⁽¹²⁾ -H ^(12A)	108.9
C(4)-H(4A)	0.9300	H(42)-N(4)-H(43)	109.5	N ⁽⁴⁾ -C ⁽¹²⁾ -H ^(12B)	108.9
C(5)-H(5A)	0.9300	N(1)-C(1)-C(2)	120.0(4)	C ⁽⁸⁾ -C ⁽¹²⁾ -H ^(12B)	108.9
C(6)-H(6A)	0.9700	N(1)-C(1)-H(1A)	120.0	H ^(12A) -C ⁽¹²⁾ -H ^(12B)	107.7
C(6)-H(6B)	0.9700	C(2)-C(1)-H(1A)	120.0		
C(7)-C(8)	1.391(6)	C(1)-C(2)-C(3)	116.6(4)		
C(7)-H(7A)	0.9300	C(1)-C(2)-C(6)	120.2(4)		
C(8)-C(9)	1.390(6)	C(3)-C(2)-C(6)	123.2(4)		
C(8)-C(12)	1.497(6)	C(4)-C(3)-C(2)	122.0(4)		
C(9)-C(10)	1.368(7)	C(4)-C(3)-H(3A)	119.0		
C(9)-H(9A)	0.9300	C(2)-C(3)-H(3A)	119.0		
C(10)-C(11)	1.361(7)	C(3)-C(4)-C(5)	119.1(4)		
C(10)-H(10A)	0.9300				
C(11)-H(11A)	0.9300				
C(12)-H(12A)	0.9700				

Таблиця Б3 – Основні параметри водневих зв'язків для комплексу **123**

N-H...Cl	d(N-H), Å	d(H...Cl), Å	d(N...Cl), Å	<(DHA)
N(1)-H(1N)...Cl(3)	1.10(6)	2.41(6)	3.279(4)	134(4)
N(1)-H(1N)...Cl(2)	1.10(6)	2.46(6)	3.338(4)	135(4)
N(2)-H(21)...Cl(10)	0.92(5)	2.19(5)	3.105(4)	176(4)
N(2)-H(22)...Cl(1)#1	0.898(8)	2.54(4)	3.309(4)	145(6)
N(2)-H(22)...Cl(2) #2	0.901(8)	2.54(6)	3.335(5)	147(7)

Таблиця Б4 – Основні параметри водневих зв'язків для комплексу **124**

N-H...Cl	d(N-H), Å	d(H...Cl), Å	d(N...Cl), Å	<(NHCl)
N(1)-H(1)...Cl(3)	0.86(4)	2.35(4)	3.181(4)	160(4)
N(2)-H(21)...Cl(4)	0.89	2.37	3.251(4)	171.7
N(2)-H(23)...Cl(4)	0.89	2.60	3.326(4)	138.8
N(3)-H(3)...Cl(8)	0.92(5)	2.34(5)	3.153(4)	147(4)
N(3)-H(3)...Cl(7)	0.92(5)	2.63(5)	3.305(4)	131(4)
N(4)-H(41)...Cl(2)	0.89	2.58	3.312(4)	140.6
N(4)-H(42)...Cl(7)	0.89	2.63	3.318(4)	134.8
N(4)-H(42)...Cl(2)	0.89	2.72	3.368(4)	131.1
N(4)-H(43)...Cl(5)	0.89	2.45	3.307(5)	160.8

Таблиця Б5 – Кристалографічні дані та основні параметри уточнення для $E\text{-H}_2\text{L}^{16}$ та комплексів $[\text{Pd}(\text{Z-H}_2\text{L}^{15})\text{Cl}_2]$ (125), $[\text{Co}(E\text{-H}_2\text{L}^{16})(\text{H}_2\text{O})_3\text{SO}_4]$ (130), $[\text{Ni}(E\text{-H}_2\text{L}^{16})(\text{H}_2\text{O})_3\text{SO}_4]$ (131)

Сполука	$E\text{-H}_2\text{L}^{16}$	130	131	125
Брутто-формула	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}_{11}\text{S}_3$	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CoN}_3\text{O}_{10}\text{S}_2$	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}_3\text{NiO}_{10}\text{S}_2$	$\text{C}_5\text{H}_7\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_4\text{PdS}$
Молекулярна маса	490.45	396.21	396.00	382.50
Сингонія, просторова група	Моноклінна $P2_1/n$	Моноклінна $P2_1/n$	Моноклінна $P2_1/n$	Моноклінна $Pna2_1$
a , Å	7.0929(13)	6.8185(3)	6.7770(2)	7.2574(14)
b , Å	21.166(4)	13.6661(8)	13.6007(4)	12.233(2)
c , Å	12.230(3)	13.8939(9)	13.8496(4)	12.487(3)
β , град	104.906(10)	102.961(4)	102.798(2)	
V , (Å ³)	1774.3(6)	1261.68(12)	1244.83(6)	1108.6(4)
Z , обрахована густина, (г/см ³)	4; 1.836	4; 2.086	4; 2.113	4; 2.292
μ , mm ⁻¹	0.495	1.751	1.954	2.345
$F(000)$	1008	804	808	744
Діапазон θ для збору даних (°)	1.92 – 26.38	2.12 – 26.43	2.13 – 26.53	2.33 – 26.42
Діапазон індексів	$-8 \leq h \leq 8$ $-21 \leq k \leq 26$ $-15 \leq l \leq 9$	$-8 \leq h \leq 8$ $0 \leq k \leq 17$ $0 \leq l \leq 17$	$-8 \leq h \leq 8$ $-17 \leq k \leq 14$ $-17 \leq l \leq 17$	$-8 \leq h \leq 9$ $-15 \leq k \leq 15$ $-13 \leq l \leq 15$
Всього відображень незалежних	8866/3595 [$R(int)=0.0282$]	2704	9883/2580 [$R(int)=0.0341$]	7900/1912 [$R(int)=0.0651$]
Відображень ($I > 4\sigma(I)$), кількість уточнюваних параметрів	3595/307	2704/231	2580/220	1912/163
GOOF (F^2)	1.082	1.087	1.038	1.091
$R [I > 4\sigma(I)]$, R_w (all data)	0.0340, 0.1050	0.0340, 0.0933	0.0336, 0.0865	0.0365, 0.0830
$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$, eÅ ⁻³	0.308 / -0.407	0.318 / - 0.511	0.391 / -0.483	0.875 / - 0.649
Номер сполуки в ККБД	987450	987451	987452	987453

Таблиця Б6 – Основні довжини зв'язків та кутові параметри для $E\text{-H}_2\text{L}^{16}$

Параметр	Значення, Å	Кут	Значення, град.
S(1)-O(2)	1.4578(17)	C(1)-S(2)-C(3)	90.90(12)
S(1)-O(3)	1.4620(17)	C(6)-S(3)-C(8)	90.77(12)
S(1)-O(4)	1.4634(19)	C(1)-N(1)-C(2)	115.1(2)
S(1)-O(1)	1.4816(17)	C(4)-N(2)-O(5)	113.32(19)
S(2)-C(1)	1.709(2)	C(6)-N(4)-C(7)	114.7(2)
S(2)-C(3)	1.723(2)	C(9)-N(5)-O(8)	111.53(19)
S(3)-C(6)	1.716(2)	N(3)-C(1)-N(1)	123.8(2)
S(3)-C(8)	1.724(2)	N(3)-C(1)-S(2)	125.21(19)
O(5)-N(2)	1.372(3)	N(1)-C(1)-S(2)	110.95(18)
O(6)-C(5)	1.311(3)	C(3)-C(2)-N(1)	111.2(2)
O(7)-C(5)	1.202(3)	C(3)-C(2)-C(4)	129.3(2)
O(8)-N(5)	1.368(3)	N(1)-C(2)-C(4)	119.5(2)
O(9)-C(10)	1.197(3)	C(2)-C(3)-S(2)	111.79(18)
O(10)-C(10)	1.323(3)	N(2)-C(4)-C(2)	126.5(2)
N(1)-C(1)	1.327(3)	N(2)-C(4)-C(5)	114.2(2)
N(1)-C(2)	1.393(3)	C(2)-C(4)-C(5)	119.0(2)
N(2)-C(4)	1.290(3)	O(7)-C(5)-O(6)	123.3(2)
N(3)-C(1)	1.320(3)	O(7)-C(5)-C(4)	122.1(2)
N(4)-C(6)	1.330(3)	O(6)-C(5)-C(4)	114.6(2)
N(4)-C(7)	1.400(3)	N(6)-C(6)-N(4)	125.1(2)
N(5)-C(9)	1.299(3)	N(6)-C(6)-S(3)	123.88(19)
N(6)-C(6)	1.315(3)	N(4)-C(6)-S(3)	111.05(18)
C(2)-C(3)	1.349(3)	C(8)-C(7)-N(4)	111.5(2)
C(2)-C(4)	1.478(3)	C(8)-C(7)-C(9)	128.2(2)
C(4)-C(5)	1.495(3)	N(4)-C(7)-C(9)	120.2(2)
C(7)-C(8)	1.345(3)	C(7)-C(8)-S(3)	111.93(19)
C(7)-C(9)	1.477(3)	N(5)-C(9)-C(7)	126.1(2)
C(9)-C(10)	1.490(3)	N(5)-C(9)-C(10)	114.8(2)
		C(7)-C(9)-C(10)	119.0(2)
		O(9)-C(10)-O(10)	123.9(2)
		O(9)-C(10)-C(9)	122.1(2)
		O(10)-C(10)-C(9)	114.0(2)

Таблиця Б7 – Основні параметри водневих зв'язків для $E\text{-H}_2\text{L}^{16}$

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
1	2	3	4	5
O(5)-H(5O)...O(1)#1	0.825(16)	1.921(18)	2.728(2)	166(3)
O(6)-H(6O)...O(3)	0.869(16)	1.743(17)	2.609(2)	174(3)
O(8)-H(8O)...O(4)#2	0.860(17)	1.830(19)	2.638(2)	156(3)
O(10)-H(10O)...O(1)#3	0.867(16)	1.853(18)	2.701(2)	165(3)
O(11)-H(11O)...O(4)#4	0.819(18)	1.943(19)	2.754(3)	170(4)

Продовження таблиці Б7

1	2	3	4	5
O(11)-H(111)...O(9)#5	0.802(19)	2.66(3)	3.322(4)	141(3)
N(1)-H(1)...O(7)	0.75(2)	2.10(3)	2.639(3)	130(3)
N(1)-H(1)...O(2)#6	0.75(2)	2.38(3)	2.923(3)	131(3)
N(3)-H(3A)...O(2)#6	0.87(3)	2.16(3)	2.931(3)	148(3)
N(3)-H(3A)...O(1)#6	0.87(3)	2.58(3)	3.354(3)	150(3)
N(3)-H(3B)...O(9)#7	0.86(3)	2.49(3)	2.983(3)	117(2)
N(3)-H(3B)...O(11)#8	0.86(3)	2.57(3)	3.349(4)	152(3)
N(4)-H(4)...O(2)#6	0.76(2)	2.08(2)	2.811(3)	162(3)
N(6)-H(6A)...O(3)#6	0.85(3)	2.12(3)	2.953(3)	170(3)
N(6)-H(6B)...O(11)	0.85(3)	2.18(3)	3.013(4)	164(3)

Перетворення симетрії використано для генерації еквівалентних атомів: #1 $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$ #2 $x+1/2, -y+1/2, z-1/2$ #3 $x, y, z-1$ #4 $x+1, y, z$ #5 $-x+2, -y, -z+1$ #6 $-x+1, -y, -z+1$ #7 $-x+1, -y, -z$ #8 $x-1, y, z-1$.

Таблиця Б8 – Основні довжини зв'язків та кутові параметри для $[\text{Pd}(\text{Z-H}_2\text{L}^{15})\text{Cl}_2]$ (125)

Параметр	Значення, Å	Кут	Значення, град.
Pd(1)-N(1)	2.004(6)	N(1)-Pd(1)-N(2)	79.6(2)
Pd(1)-N(2)	2.023(6)	N(1)-Pd(1)-Cl(1)	178.4(2)
Pd(1)-Cl(1)	2.282(2)	N(2)-Pd(1)-Cl(1)	99.00(16)
Pd(1)-Cl(2)	2.287(3)	N(1)-Pd(1)-Cl(2)	91.5(2)
S(1)-C(5)	1.714(7)	N(2)-Pd(1)-Cl(2)	171.02(16)
S(1)-C(4)	1.751(7)	Cl(1)-Pd(1)-Cl(2)	89.95(9)
N(1)-C(1)	1.277(10)	C(5)-S(1)-C(4)	89.1(4)
N(1)-O(1)	1.370(9)	C(1)-N(1)-O(1)	119.4(6)
N(2)-C(4)	1.296(9)	C(1)-N(1)-Pd(1)	118.5(5)
N(2)-C(3)	1.414(8)	O(1)-N(1)-Pd(1)	122.0(5)
N(3)-C(4)	1.327(9)	C(4)-N(2)-C(3)	110.9(6)
O(2)-C(2)	1.195(10)	C(3)-N(2)-Pd(1)	136.7(4)
O(3)-C(2)	1.297(12)	C(3)-N(2)-Pd(1)	112.4(4)
C(1)-C(3)	1.447(11)	C(4)-N(2)-Pd(1)	136.7(4)
C(1)-C(2)	1.507(10)	C(3)-N(2)-Pd(1)	112.4(4)
C(3)-C(5)	1.324(10)	N(1)-C(1)-C(2)	114.7(6)

Таблиця Б9 – Основні параметри водневих зв'язків для КС 125

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(3)-H(31N)...O(2)#1	0.86(4)	2.03(4)	2.867(9)	163(7)
N(3)-H(32N)...Cl(1)	0.86(4)	2.36(5)	3.129(7)	150(7)
O(1)-H(1O)...Cl(2)	0.85(4)	2.26(6)	3.007(6)	148(9)
O(3)-H(3O)...O(4)#2	0.85(4)	1.75(5)	2.588(10)	170(13)
O(4)-H(41O)...Cl(1)#3	0.85(4)	3.00(15)	3.328(10)	106(11)

Перетворення симетрії використано для генерації еквівалентних атомів: #1 $-x+1/2, y+1/2, z-1/2$ #2 $-x, -y, z-1/2$ #3 $-x, -y+1, z+1/2$

Таблиця Б10 – Основні довжини зв'язків та кутові параметри для
 $[\text{Co}(\text{E-H}_2\text{L}^{16})(\text{H}_2\text{O})_3\text{SO}_4]$ (130) та $[\text{Ni}(\text{E-H}_2\text{L}^{16})(\text{H}_2\text{O})_3\text{SO}_4]$ (131)

Параметр	Значення, Å	Кут	Значення, град.
комплекс $[\text{Co}(\text{E-H}_2\text{L}^{16})(\text{H}_2\text{O})_3\text{SO}_4]$ (130)			
Co(1)-O(5)	2.023(2)	O(5)-Co(1)-O(10)	91.00(9)
Co(1)-O(10)	2.036(2)	O(5)-Co(1)-O(9)	92.58(9)
Co (1)-O(9)	2.126(2)	O(10)-Co(1)-O(9)	88.35(12)
Co(1)-O(1)	2.058(2)	O(5)-Co(1)-O(1)	174.52(8)
Co (1)-N(1)	2.153(2)	O(10)-Co(1)-O(1)	88.42(9)
Co (1)-O(8)	2.088(2)	O(9)-Co(1)-O(1)	85.31(9)
N(1)-C(2)	1.287(4)	O(5)-Co(1)-N(1)	76.56(8)
N(1)-O(7)	1.377(3)	O(10)-Co(1)-N(1)	166.76(10)
N(2)-C(4)	1.320(4)	O(9)-Co(1)-N(1)	87.71(12)
N(2)-C(3)	1.386(4)	O(1)-Co(1)-N(1)	102.45(9)
N(3)-C(4)	1.309(4)	O(5)-Co(1)-O(8)	90.38(10)
O(5)-C(1)	1.266(3)	O(10)-Co(1)-O(8)	90.41(10)
O(6)-C(1)	1.228(3)	O(1)-Co(1)-O(10)	90.37(9)
C(1)-C(2)	1.526(4)	O(1)-Co(1)-O(8)	84.30(9)
C(2)-C(3)	1.455(4)	O(1)-Co(1)-O(9)	92.76(9)
C(3)-C(5)	1.355(4)	O(8)-Co(1)-O(9)	176.80(11)
S(2)-C(5)	1.721(3)	O(8)-Co(1)-N(1)	94.14(10)
комплекс $[\text{Ni}(\text{E-H}_2\text{L}^{16})(\text{H}_2\text{O})_3\text{SO}_4]$ (131)			
Ni(1)-O(5)	2.000(2)	O(5)-Ni(1)-O(10)	90.89(9)
Ni(1)-O(10)	2.036(2)	O(5)-Ni(1)-O(9)	91.25(10)
Ni(1)-O(9)	2.037(2)	O(10)-Ni(1)-O(9)	89.03(11)
Ni(1)-O(1)	2.045(2)	O(5)-Ni(1)-O(1)	176.50(9)
Ni(1)-N(1)	2.089(3)	O(10)-Ni(1)-O(1)	88.42(9)
Ni(1)-O(8)	2.094(3)	O(9)-Ni(1)-O(1)	85.31(9)
N(1)-C(2)	1.287(4)	O(5)-Ni(1)-N(1)	78.50(9)
N(1)-O(7)	1.375(3)	O(10)-Ni(1)-N(1)	168.86(10)
N(2)-C(4)	1.317(4)	O(9)-Ni(1)-N(1)	94.53(10)
N(2)-C(3)	1.386(4)	O(1)-Ni(1)-N(1)	102.37(9)
N(3)-C(4)	1.317(4)	O(5)-Ni(1)-O(8)	91.03(10)
O(5)-C(1)	1.265(3)	O(10)-Ni(1)-O(8)	88.42(11)
O(6)-C(1)	1.225(4)	O(9)-Ni(1)-O(8)	176.61(11)
C(1)-C(2)	1.527(4)	O(1)-Ni(1)-O(8)	92.38(10)
C(2)-C(3)	1.452(4)	N(1)-Ni(1)-O(8)	88.39(11)
C(3)-C(5)	1.357(4)	C(2)-N(1)-Ni(1)	114.9(2)
S(2)-C(5)	1.723(3)	O(7)-N(1)-Ni(1)	129.57(18)

Таблиця Б11 – Основні параметри водневих зв'язків для КС **130, 131**

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
комплекс [Co(E-H₂L¹⁶)(H₂O)₃SO₄] (130)				
N(2)-H(2N)...O(6)	0.82(4)	1.89(4)	2.549(3)	137(3)
N(3)-H(31N)...O(4)#1	0.83(4)	2.45(5)	3.152(4)	143(4)
N(3)-H(32N)...O(3)#2	0.84(4)	2.20(4)	2.979(4)	154(3)
O(7)-H(7O)...O(2)	0.81(4)	1.85(4)	2.660(3)	175(4)
O(8)-H(81O)...O(4)#3	0.80(5)	1.94(5)	2.705(3)	160(5)
O(8)-H(82O)...O(3)	0.85(5)	1.93(5)	2.751(3)	161(5)
O(9)-H(91O)...O(6)#4	0.815(19)	2.02(3)	2.794(3)	158(4)
O(9)-H(92O)...O(10)#5	0.83(2)	2.35(5)	3.004(4)	137(6)
O(10)-H(101)...O(1)#5	0.88(4)	1.83(4)	2.704(3)	168(4)
O(10)-H(102)...O(5)#6	0.79(4)	1.94(4)	2.718(3)	170(4)
комплекс [Ni(E-H₂L¹⁶)(H₂O)₃SO₄] (131)				
N(2)-H(2N)...O(6)	0.79(3)	1.88(3)	2.549(3)	141(3)
N(3)-H(31N)...O(2)#1	0.82(3)	2.22(3)	3.002(4)	158(4)
N(3)-H(32N)...O(4)#2	0.84(3)	2.37(3)	3.100(4)	145(4)
O(7)-H(7O)...O(3)	0.81(3)	1.83(3)	2.640(3)	173(4)
O(8)-H(81O)...O(6)#3	0.71(3)	2.48(5)	2.800(3)	110(4)
O(8)-H(82O)...O(10)#4	0.71(3)	2.33(3)	2.960(4)	148(5)
O(9)-H(91O)...O(2)	0.79(3)	1.95(3)	2.725(3)	164(4)
O(9)-H(92O)...O(4)#5	0.75(3)	1.97(3)	2.702(3)	165(5)
O(10)-H(101)...O(5)#6	0.82(3)	1.94(3)	2.721(3)	159(4)
O(10)-H(102)...O(1)#4	0.85(3)	1.89(3)	2.695(3)	158(4)

Перетворення симетрії використано для генерації еквівалентних атомів: #1 $x-3/2, -y+1/2, z-1/2$ #2 $-x+1, -y, -z+1$ #3 $x-1, y, z$ #4 $x+1, y, z$ #5 $-x+2, -y+1, -z+1$ #6 $-x+1, -y+1, -z+1$

Додаток В (Додатки до розділу 5)

Таблиця В1 – Кристалографічні дані та основні параметри уточнення для HL^{17} та комплексу $[\text{Pd}(\text{HL}^{17})_2](\text{ClO}_4)_2 \times 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (**141**)

Сполука	HL^{17}	$[\text{Pd}(\text{HL}^{17})_2](\text{ClO}_4)_2 \times 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (141)
Брутто-формула	$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_3\text{S}_2$	$\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{O}_{12}\text{PdS}_2$
Молекулярна маса	464.60	868.04
Температура, К	296(2)	273(2)
Розмір кристалів, мм	0.45×0.12×0.10	0.35×0.15×0.06
Сингонія, просторова група	Моноклінна, C2/c	Триклінна, P $\bar{1}$
Параметри елементарної комірки, Å, deg.	a=23.3723(4) b=4.56360(10) c=22.0277(5) β =113.345(3)	a=8.17(3)Å; α =73.316(3)° b=8.73(4)Å; β =85.69(3)° c=14.22(5)Å; γ =63.887(3)°
Об'єм, Å ³	2157.17(8)	870.80(6)
Z, обрахована густина, мг/мм ³	4, 1.431	1; 1.655
Коефіцієнт поглинання μ , мм ⁻¹	0.283	0.874
F(000)	984	444
Діапазон θ , град.	$1.90 < \theta < 30.53^\circ$	$1.50 < \theta < 31.53^\circ$
Діапазон індексів	-32 ≤ h ≤ 32 -6 ≤ k ≤ 6 -31 ≤ l ≤ 29	-11 ≤ h ≤ 11; -12 ≤ k ≤ 11; -20 ≤ l ≤ 20
Всього відображень/незалежних	21213 / 3302 R(int)=0.0398	9817/5291 [R(int)=0.0306]
Макс. /мін. пропускання	0.9717/0.8839	—
Дані / параметри	3302 / 147	5291 / 0 / 227
Критерій узгодження F ²	1.052	1.002
Кінцевий R індекс [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0381, wR2 = 0.0977	R1=0.0454, wR2=0.0980
Індекс R (всі дані)	R1 = 0.0474, wR2 = 0.1042	R1=0.0780, wR2=0.1147
Найбільший та найменший дифракційні піки, е.Å ⁻³	0.362 / -0.295	0.581 / -0.597
Номер сполуки в ККБД	CCDC 844645	CCDC 622366

Таблиця В2 – Основні довжини зв'язків та кутові параметри для **HL**¹⁷

Параметр	Значення, Å	Кут	Значення, град.
S(1)-C(1)	1.6852(13)	N(1)-C(1)-N(3)	116.47(11)
N(1)-C(1)	1.3481(16)	N(1)-C(1)-S(1)	121.02(9)
N(1)-C(2)	1.4246(14)	N(3)-C(1)-S(1)	122.42(9)
N(2)-C(2)	1.3165(16)		
N(2)-C(3)	1.3485(16)		
C(2)-C(6)	1.368(2)		
C(3)-C(4)	1.361(2)		
C(4)-C(5)	1.366(2)		
C(5)-C(6)	1.382(2)		

Таблиця В3 – Геометричні параметри водневих зв'язків для **HL**¹⁷.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(1)-H(1N)...O(2)	0.849(18)	2.041(18)	2.8344(15)	155.3(16)
O(2)-H(2O)...N(2)#1 ^[a]	0.834(18)	1.983(18)	2.8171(15)	179(2)

Таблиця В4 – Лінійні та кутові характеристики комплексу **141**

зв'язок	d, Å	Кут	Значення (°)	Кут	Значення (°)
C ¹ -N ¹	1.335(4)	N(1)-C(1)-C(2)	121.7(3)	C ¹¹ -C ¹² -H ^{12B}	109.5
C ¹ -C ²	1.388(4)	N(1)-C(1)-N(2)	120.2(3)	H ^{12A} -C ¹² -H ^{12B}	109.5
C ¹ -N ²	1.400(4)	C(2)-C(1)-N(2)	118.1(3)	C ¹¹ -C ¹² -H ^{12C}	109.5
C ² -C ³	1.371(4)	C(3)-C(2)-C(1)	119.7(3)	H ^{12A} -C ¹² -H ^{12C}	109.5
C ² -H ²	0.9300	C(3)-C(2)-H(2)	120.1	H ^{12B} -C ¹² -H ^{12C}	109.5
C ³ -C ⁴	1.374(5)	C(1)-C(2)-H(2)	120.1	C ¹¹ -C ¹³ -H ^{13A}	109.5
C ³ -H ³	0.9300	C(2)-C(3)-C(4)	118.7(3)	C ¹¹ -C ¹³ -H ^{13B}	109.5
C ⁴ -C ⁵	1.369(4)	C(2)-C(3)-H(3)	120.6	H ^{13A} -C ¹³ -H ^{13B}	109.5
C ⁴ -H ⁴	0.9300	C(4)-C(3)-H(3)	120.6	C ¹¹ -C ¹³ -H ^{13C}	109.5
C(5)-N(1)	1.350(4)	C(5)-C(4)-C(3)	119.0(3)	H ^{13A} -C ¹³ -H ^{13C}	109.5
C(5)-H(5)	0.9300	C(5)-C(4)-H(4)	120.5	H ^{13B} -C ¹³ -H ^{13C}	109.5
C(6)-N(3)	1.315(4)	C(3)-C(4)-H(4)	120.5	C ¹ -N ¹ -C ⁵	117.8(3)
C(6)-N(2)	1.349(4)	N(1)-C(5)-C(4)	123.0(3)	C ¹ -N ¹ -Pd ¹	123.13(18)
C(6)-S(1)	1.731(3)	N(1)-C(5)-H(5)	118.5	C ⁵ -N ¹ -Pd ¹	118.9(2)
C(7)-N(3)	1.474(4)	C(4)-C(5)-H(5)	118.5	C(6)-N(2)-C(1)	127.4(3)
C(7)-C(8)	1.504(5)	N(3)-C(6)-N(2)	118.7(3)	C ⁶ -N ² -H ² N	117(3)
C ⁷ -H ^{7A}	0.9700	N(3)-C(6)-S(1)	121.2(2)	C ¹ -N ² -H ² N	115(3)
C ⁷ -H ^{7B}	0.9700	N(2)-C(6)-S(1)	120.1(2)	C ⁶ -N ³ -C ¹⁰	123.2(2)
C(8)-O(1)	1.413(4)	N(3)-C(7)-C(8)	109.7(3)	C ⁶ -N ³ -C ⁷	124.1(3)
C(8)-H(8A)	0.9700	N(3)-C(7)-H(7A)	109.7	C ¹⁰ -N ³ -C ⁷	112.5(3)
C(8)-H(8B)	0.9700	C(8)-C(7)-H(7A)	109.7	C(8)-O(1)-C(9)	109.5(3)
C(9)-O(1)	1.417(4)	N(3)-C(7)-H(7B)	109.7	C ⁶ -S ¹ -Pd ¹	92.98(10)
C(9)-C(10)	1.502(4)	C(8)-C(7)-H(7B)	109.7	O(5)-Cl(1)-O(2)	111.9(4)
C(9)-H(9A)	0.9700	H(7A)-C(7)-H(7B)	108.2	O(5)-Cl(1)-O(3)	110.4(3)

Продовження таблиці В4

C(9)-H(9B)	0.9700	O(1)-C(8)-C(7)	112.8(3)	O(2)-Cl(1)-O(3)	108.3(3)
C(10)-N(3)	1.475(4)	O(1)-C(8)-H(8A)	109.0	O(5)-Cl(1)-O(4)	109.4(4)
C ¹⁰ -H ^{10A}	0.9700	C(7)-C(8)-H(8A)	109.0	O(2)-Cl(1)-O(4)	108.6(4)
C ¹⁰ -H ^{10B}	0.9700	O(1)-C(8)-H(8B)	109.0	O(3)-Cl(1)-O(4)	108.2(3)
C(11)-O(6)	1.196(4)	C(7)-C(8)-H(8B)	109.0	N ¹ -Pd ¹ -N ¹ #1	180.00 (14)
C(11)-C(13)	1.474(6)	H(8A)-C(8)-H(8B)	107.8	N ¹ -Pd ¹ -S ¹ #1	94.26(7)
C(11)-C(12)	1.487(5)	O(1)-C(9)-C(10)	111.8(3)	N ¹ #1-Pd ¹ -S ¹ #1	85.74(7)
C(12)-H(12A)	0.9600	O(1)-C(9)-H(9A)	109.3	N ¹ -Pd ¹ -S ¹	85.74(7)
C(12)-H(12B)	0.9600	C(10)-C(9)-H(9A)	109.3	N ¹ #1-Pd ¹ -S ¹	94.26(7)
C(12)-H(12C)	0.9600	O(1)-C(9)-H(9B)	109.3	S ¹ #1-Pd ¹ -S ¹	180.0
C(13)-H(13A)	0.9600	C(10)-C(9)-H(9B)	109.3		
C(13)-H(13B)	0.9600	H(9A)-C(9)-H(9B)	107.9		
C(13)-H(13C)	0.9600	N(3)-C(10)-C(9)	110.3(3)		
N(1)-Pd(1)	2.029(2)	N(3)-C(10)-H(10A)	109.6		
N(2)-H(2N)	0.73(3)	C(9)-C(10)-H(10A)	109.6		
O(2)-Cl(1)	1.383(4)	N(3)-C(10)-H(10B)	109.6		
O(3)-Cl(1)	1.394(4)	C(9)-C(10)-H(10B)	109.6		
O(4)-Cl(1)	1.402(4)	H ^{10A} -C ¹⁰ -H ^{10B}	108.1		
O(5)-Cl(1)	1.364(4)	O(6)-C(11)-C(13)	121.3(4)		
S(1)-Pd(1)	2.3151(8)	O(6)-C(11)-C(12)	121.1(4)		
Pd(1)-N(1)#1	2.029(2)	C(13)-C(11)-C(12)	117.7(4)		
Pd(1)-S(1)#1	2.3151(8)	C ¹¹ -C ¹² -H ^{12A}	109.5		

Таблиця В5 – Кристалографічні дані та основні параметри уточнення для комплексів [NiB₂C₂] (143), [CuB₂Cl]Cl (144) та 2-(етокситіоксометил)амінопіридину (А)

Сполука	[NiB ₂ C ₂] (143)	(А)	[CuB ₂ Cl]Cl (144)
Брутто-формула	C ₂₀ H ₂₄ N ₆ O ₂ S ₂ Zn	C ₈ H ₁₀ N ₂ OS	C ₂₀ H ₂₆ Cl ₂ CuN ₆ O ₄
Молекулярна маса	509.94	182.24	548.91
Температура, К	100(2)	296(2)	
Розмір кристалів, мм	0.12×0.10×0.08	0.45×0.35×0.05	0.3×0.12×0.1
Сингонія, просторова група	Триклінна, P-1	Моноклінна, C2/c	Триклінна, P-1
Параметри елементарної комірки, Å, deg.	a=9.25290(10) b=10.26560(10) c=12.5507(2) α=112.3810(10) β=93.4250(10) γ=91.2160(10)	a=18.993(3) b=7.4125(14) c=13.359(2) β=109.698(4)	a = 9.0851(13) b = 11.1133(14) c = 12.5800(16) α = 74.909(7) β = 83.263(7) γ = 87.060(7)
Об'єм комірки, Å ³	1099.13(2)	1770.7(5)	1217.6(3)
Z, обрахована густина, мг/мм ³	2, 1.541	8, 1.367	2, 1.497
Коефіцієнт поглинання μ, мм ⁻¹	1.338	0.317	1.155
F(000)	528	768	566

Продовження таблиці B5

Діапазон θ , град.	$1.76 < \theta < 26.40$	$2.97 < \theta < 26.42$	$1.69 < \theta < 26.00$
Діапазон індексів	$-11 \leq h \leq 11$ $-12 \leq k \leq 12$ $-15 \leq l \leq 15$	$-23 \leq h \leq 15$ $-9 \leq k \leq 9$ $-16 \leq l \leq 16$	$-11 \leq h \leq 8$, $-13 \leq k \leq 13$, $-15 \leq l \leq 15$
Всього відображень/незалежних	13618 / 4430 R(int)=0.0266	5645 / 1812 R(int)=0.0614	18375 / 4746
Макс. /мін. пропускання	0.9005/0.8560	0.9843/0.8704	0.8933/ 0.7233
Data / parameters	4430 / 272	1812 / 114	4746 / 298
Критерій узгодження F^2	1.055	0.968	1.070
Кінцевий R індекс [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0396, wR2 = 0.0950	R1 = 0.0570, wR2 = 0.1297	R ₁ = 0.1102, wR ₂ = 0.3426
Індекс R (всі дані)	R1 = 0.0504, wR2 = 0.1005	R1 = 0.0981, wR2 = 0.1506	R ₁ = 0.1471, wR ₂ = 0.3280
Найбільший та найменший дифракційні піки, е.Å ⁻³	1.332/-0.751	0.400/-0.357	2.798 / -1.085
Номер сполуки в ККБД	CCDC 844647	CCDC 844646	

Таблиця B6 – Основні довжини зв'язків та кутові параметри для комплексу [NiB₂C₂] (143).

Зв'язок	Значення, Å	Кут	Значення, град.
Ni(1)-O(1)	1.9580(13)	O(1)-Ni(1)-N(2)	87.09(6)
Ni(1)-N(2)	2.0016(16)	O(1)-Ni(1)-O(3)	90.92(6)
Ni(1)-O(3)	2.3805(15)	N(2)-Ni(1)-O(3)	87.85(6)
N(1)-C(1)	1.369(2)	O(1)-Ni(1)-N(2)A	92.91(6)
O(1)-C(1)	1.258(2)	O(1)A-Ni(1)-O(3)	89.08(6)
S(1)-O(3)	1.4453(15)	N(2)A-Ni(1)-O(3)	92.15(6)
S(1)-O(4)	1.5943(15)	O(1)A-Ni(1)-O(1)	180.00(5)
S(1)-O(5)	1.4563(15)	N(2)A-Ni(1)-N(2)	179.999(1)
S(1)-O(6)	1.4359(15)	O(3)-Ni(1)-O(3)A	180.00(6)

Таблиця B7 – Геометричні параметри водневих зв'язків для комплексу [NiB₂C₂] (143).

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	< (DHA)
N(1)-H(1N)...O(5)#2	0.88(3)	2.11(3)	2.980(2)	167(2)
C(3)-H(3A)...O(6)#1	0.93	2.55	3.246(3)	132.2
C(6)-H(6A)...O(5)#2	0.93	2.46	3.250(3)	142.9
C(7)-H(7A)...O(5)#2	0.97	2.34	3.204(3)	147.6
C(9)-H(9A)...O(6)	0.97	2.52	3.369(3)	146.6
C(11)-H(11A)...O(2)#3	0.97	2.59	3.489(3)	154.8

Таблиця В8 – Основні довжини зв'язків та кутові параметри для 2-(етокситіоксометил)амінопіридину (A).

Параметр	Значення, Å	Кут	Значення, град.
S(1)-C(1)	1.661(3)	O(1)-C(1)-N(1)	112.5(3)
N(1)-C(1)	1.352(4)	O(1)-C(1)-S(1)	124.4(2)
O(1)-C(1)	1.329(3)	N(1)-C(1)-S(1)	123.2(2)

Таблиця В9 – Геометричні параметри водневих зв'язків (A)

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(1)-H(1N)...N(2)#1 ^[a]	0.83(3)	2.21(3)	3.033(4)	176(3)

Таблиця В10 – Вибрані довжини зв'язків та значення кутів для комплексу [CuB₂Cl]Cl (144)

Зв'язок	довжина, Å	Кут	Значення, град
Cu(1)-N(1)	1.978(8)	N(1)-Cu(1)-O(1)	88.3(3)
Cu(1)-O(1)	1.982(7)	N(1)-Cu(1)-N(4)	175.7(3)
Cu(1)-N(4)	1.989(8)	O(1)-Cu(1)-N(4)	89.3(3)
Cu(1)-O(3)	2.097(7)	N(1)-Cu(1)-O(3)	91.9(3)
Cu(1)-Cl(1)	2.281(3)	O(1)-Cu(1)-O(3)	109.6(3)
O(1)-C(6)	1.252(11)	N(4)-Cu(1)-O(3)	85.7(3)
C(6)-N(2)	1.366(12)	N(1)-Cu(1)-Cl(1)	94.0(2)
O(3)-C(16)	1.246(12)	O(1)-Cu(1)-Cl(1)	143.1(2)
C(16)-N(5)	1.377(13)	N(4)-Cu(1)-Cl(1)	90.0(2)
		O(3)-Cu(1)-Cl(1)	107.0(2)

Таблиця В11 – Водневі зв'язки для комплексу 144

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N2-H2B...Cl2	0.86	2.35	3.189(8)	166.3
N5-H5-Cl2 #1	0.86	2.42	3.243(8)	159.5

#1 x, y, z+0.5

Таблиця В12 – Кристалографічні дані та основні параметри уточнення для комплексів [ZnL^{17'}₂] (145), [NiL^{17'}₂] (146)

Сполука	[ZnL ^{17'} ₂] (145)	[NiL ^{17'} ₂] (146a)	[NiL ^{17'} ₂] (146b)
Брутто-формула	C ₂₀ H ₂₄ N ₆ O ₂ S ₂ Zn	C ₂₀ H ₂₄ N ₆ NiO ₂ S ₂	C ₂₀ H ₂₄ N ₆ NiO ₂ S ₂
Молекулярна маса	509.94	503.28	503.28
Температура, К	100(2)	100(2)	173(2)
Розмір кристалів, мм	0.12×0.10×0.08	0.12×0.10×0.08	0.15×0.12×0.06
Сингонія, просторова група	Триклінна, P-1	Триклінна, P-1	Моноклінна, P2(1)/c

Продовження таблиці В12

Параметри елементарної комірки, Å, deg.	a=9.25290(10) b=10.26560(10) c=12.5507(2) α =112.3810(10) β =93.4250(10) γ =91.2160(10)	a=8.7565(3) b=10.2814(4) c=13.4011(5) α =67.835(2) β =88.585(3) γ =73.699(3)	a=10.5620(3) b=9.2428(3) c=23.8642(7) β =106.871(2)
Об'єм комірки, Å ³	1099.13(2)	1067.93(7)	2229.41(12)
Z, обрахована густина, мг/мм ³	2, 1.541	2, 1.565	4, 1.499
Коефіцієнт поглинання μ , мм ⁻¹	1.338	1.135	1.088
F(000)	528	524	1048
Діапазон θ , град.	1.76 < θ < 26.40	2.21 < θ < 26.39	1.78 < θ < 26.38
Діапазон індексів	-11<= h <=11 -12<= k <=12 -15<= l <=15	-9<= h <=10 -12<= k <=11 -16<= l <=16	-12<= h <=13 -10<= k <=11 -29<= l <=28
Всього відображень/незалежних	13618 / 4430 R(int)=0.0266	10460 / 4256 R(int)=0.0655	13680 / 4525 R(int)=0.0585
Макс. /мін. пропускання	0.9005/0.8560	0.9147/0.8758	0.9376/0.8539
Data / parameters	4430 / 272	4256 / 280	4525 / 280
Критерій узгодження F ²	1.055	0.958	1.015
Кінцевий R індекс [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0396, wR2 = 0.0950	R1 = 0.0487, wR2 = 0.0914	R1 = 0.0445, wR2 = 0.0965
Індекс R (всі дані)	R1 = 0.0504, wR2 = 0.1005	R1 = 0.0903, wR2 = 0.1048	R1 = 0.0808, wR2 = 0.1100
Найбільший та найменший дифракційні піки, е.Å ⁻³	1.332/-0.751	0.595/-0.394	0.443/-0.391
Номер сполуки в ККБД	CCDC 844648	CCDC 844649	CCDC 844650

Таблиця В13 – Основні довжини зв'язків та кутові параметри для комплексу [ZnL^{17'}₂] (145)

Зв'язок	Значення, Å	Кут	Значення, град.
Zn(1)-N(2)	2.025(2)	N(2)-Zn(1)-N(5)	123.71(10)
Zn(1)-N(5)	2.032(2)	N(2)-Zn(1)-S(1)	97.18(7)
Zn(1)-S(1)	2.2761(8)	N(5)-Zn(1)-S(1)	110.39(8)
Zn(1)-S(2)	2.2899(8)	N(2)-Zn(1)-S(2)	108.62(7)
S(1)-C(1)	1.767(3)	N(5)-Zn(1)-S(2)	95.35(8)
S(2)-C(11)	1.766(3)	S(1)-Zn(1)-S(2)	123.96(3)
N(1)-C(1)	1.305(4)	C(1)-N(1)-C(2)-N(2)	-41.1(5)
N(4)-C(11)	1.302(4)	C(11)-N(4)-C(12)-N(5)	-46.1(5)

Таблиця В14 – Основні довжини зв'язків та кутові параметри для комплексів $[\text{NiL}^{17'}_2]$ (146 а), $[\text{NiL}^{17'}_2]$ (146 б)

Сполука	Зв'язок	Значення, Å	Кут	Значення, град.
(146 а)	Ni(1)-N(5)	1.909(3)	N(5)-Ni(1)-N(2)	93.64(12)
	Ni(1)-N(2)	1.924(3)	N(5)-Ni(1)-S(2)	93.70(9)
	Ni(1)-S(1)	2.1716(11)	N(2)-Ni(1)-S(2)	167.65(10)
	Ni(1)-S(2)	2.1585(11)	N(5)-Ni(1)-S(1)	165.32(10)
	S(1)-C(1)	1.750(4)	N(2)-Ni(1)-S(1)	91.26(9)
	S(2)-C(11)	1.751(4)	S(2)-Ni(1)-S(1)	84.07(4)
	N(1)-C(1)	1.312(4)		
	N(4)-C(11)	1.302(5)		
(146 б)	Ni(1)-N(2)	1.922(3)	N(2)-Ni(1)-N(5)	94.45(11)
	Ni(1)-N(5)	1.934(3)	N(2)-Ni(1)-S(2)	168.91(9)
	Ni(1)-S(2)	2.1462(10)	N(5)-Ni(1)-S(2)	93.68(8)
	Ni(1)-S(1)	2.1839(10)	N(2)-Ni(1)-S(1)	90.01(8)
	S(1)-C(1)	1.766(4)	N(5)-Ni(1)-S(1)	169.22(9)
	S(2)-C(11)	1.743(3)	S(2)-Ni(1)-S(1)	83.32(4)
	N(1)-C(1)	1.303(4)		
	N(4)-C(11)	1.317(4)		

Таблиця В15 – Геометричні параметри водневих зв'язків для КС **146а, б**

Сполука	D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
146а	C(8)-H(8A)...O(1)#1	0.99	2.37	3.215(5)	143.4
	C(13)-H(13)...O(2)#2	0.95	2.50	3.324(5)	144.7
146б	C(3)-H(3)...N(1)#1	0.95	2.43	3.289(5)	149.8
	C(5)-H(5)...O(2)#2	0.95	2.38	3.121(4)	134.6

Таблиця В16 – Кристалографічні дані та основні параметри уточнення для комплексів $[\text{PdL}^{17'}_2]$ (147 а), $[\text{PdL}^{17'}_2]$ (147 б), $[\text{PdL}^{17'}\text{PPh}_3\text{Cl}]$ (148)

Сполука	$[\text{PdL}^{17'}_2]$ (147а)	$[\text{PdL}^{17'}_2]$ (147б)	$[\text{PdL}^{17'}\text{PPh}_3\text{Cl}]$ (148)
Брутто-формула	$\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{Cl}_3\text{N}_6\text{O}_2\text{S}_2\text{Pd}$	$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_2\text{PdS}_2$	$\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{ClN}_3\text{OPPdS}$
Молекулярна маса	670.37	550.97	626.41
Температура, К	173(2)	173(2)	296(2)
Розмір кристалів, мм	0.30×0.20×0.20	0.28×0.25×0.09	0.28×0.09×0.08
Сингонія, просторова група	Monoclinic, P2(1)/c	Monoclinic, P2(1)/c	Rhombohedral, R-3
Параметри елементарної комірки, Å, deg.	a=10.71380(10) b=8.74670(10) c=28.3672(3) β=103.6370(10)	a=10.79370(10) b=8.88100(10) c=24.1796(3) β=105.4890(10)	a=38.528(2) b=38.528(2) c=10.0119(6) α=90, β=90 γ=120
Об'єм комірки, Å ³	2583.36(5)	2233.65(4)	12870.6(12)

Продовження таблиці В16

Z, обрхована густина, мг/мм ³	4, 1.417	4, 1.638	18, 1.455
Коефіцієнт поглинання μ , мм ⁻¹	0.906	1.048	0.896
F(000)	1306	1120	5724
Діапазон θ , град.	1.48 to 26.47	1.75 to 26.39	1.06 to 26.50
Діапазон індексів	-13 $\leq$ h $\leq$ 12 -10 $\leq$ k $\leq$ 10 -31 $\leq$ l $\leq$ 34	-13 $\leq$ h $\leq$ 13 -11 $\leq$ k $\leq$ 11 -30 $\leq$ l $\leq$ 30	-12 $\leq$ h $\leq$ 48 -40 $\leq$ k $\leq$ 40 -12 $\leq$ l $\leq$ 12
Всього відображень/незалежних	19524 / 5289 R(int)=0.0219	16932 / 4565 R(int)=0.0301	19403 / 5932 R(int)=0.0674
Макс. /мін. пропускання	0.8396/0.7728	0.9116/0.7579	0.9317/0.7874
Data / parameters	5289 / 280	4565 / 280	5932 / 325
Критерій узгодження F ²	1.048	1.044	0.964
Кінцевий R індекс [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0249, wR2 = 0.0604	R1 = 0.0255, wR2 = 0.0558	R1 = 0.0496, wR2 = 0.1138
Індекс R (всі дані)	R1 = 0.0294, wR2 = 0.0622	R1 = 0.0346, wR2 = 0.0600	R1 = 0.0761, wR2 = 0.1257
Найбільший та найменший дифракційні піки, е.Å ⁻³	0.465/-0.309	0.490/-0.403	0.941/-0.491
Номер сполуки в ККБД	CCDC 844651	CCDC 844652	CCDC 844653

Таблиця В17 – Основні довжини зв'язків та кутові параметри для комплексів [PdL^{17'}₂] (147 а), [PdL^{17'}₂] (147 б)

Сполука	Зв'язок	Значення, Å	Кут	Значення, град.
147 а	Pd(1)-N(2)	2.0594(16)	N(2)-Pd(1)-N(5)	94.12(6)
	Pd(1)-N(5)	2.0599(15)	N(2)-Pd(1)-S(2)	176.15(5)
	Pd(1)-S(2)	2.2573(6)	N(5)-Pd(1)-S(2)	89.56(5)
	Pd(1)-S(1)	2.2726(5)	N(2)-Pd(1)-S(1)	88.59(5)
	S(1)-C(1)	1.761(2)	N(5)-Pd(1)-S(1)	175.09(5)
	S(2)-C(11)	1.752(2)	S(2)-Pd(1)-S(1)	87.82(2)
	N(1)-C(1)	1.304(3)		
	N(4)-C(11)	1.304(3)		
147 б	Pd(1)-N(2)	2.0662(19)	N(2)-Pd(1)-N(5)	95.53(7)
	Pd(1)-N(5)	2.0780(19)	N(2)-Pd(1)-S(2)	172.20(6)
	Pd(1)-S(2)	2.2469(7)	N(5)-Pd(1)-S(2)	91.57(6)
	Pd(1)-S(1)	2.2815(6)	N(2)-Pd(1)-S(1)	87.74(6)
	S(1)-C(1)	1.765(2)	N(5)-Pd(1)-S(1)	172.37(5)
	S(2)-C(11)	1.743(2)	S(2)-Pd(1)-S(1)	85.60(2)
	N(1)-C(1)	1.307(3)		
	N(4)-C(11)	1.309(3)		

Таблиця В18 – Геометричні параметри водневих зв'язків для комплексів $[\text{PdL}^{17'}_2]$ (147 а), $[\text{PdL}^{17'}_2]$ (147 б)

Сполука	D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
147а	C ³ -H ³ A...N ¹ #1	0.95	2.48	3.308(3)	145.1
147 б	C ³ -H ³ ...N ¹ #1	0.95	2.46	3.335(3)	152.3
	C ⁵ -H ⁵ ...O ² #2	0.95	2.41	3.177(3)	137.1

Таблиця В19 – Основні довжини зв'язків та кутові параметри для комплексу $[\text{PdL}^{17'}\text{PPh}_3\text{Cl}]$ (148)

Зв'язок	Значення, Å	Кут	Значення, град.
Pd(1)-N(2)	2.101(3)	N(2)-Pd(1)-P(1)	176.90(10)
Pd(1)-P(1)	2.2615(11)	N(2)-Pd(1)-S(1)	87.85(9)
Pd(1)-S(1)	2.2739(11)	P(1)-Pd(1)-S(1)	89.06(4)
Pd(1)-Cl(1)	2.3186(12)	N(2)-Pd(1)-Cl(1)	90.39(10)
S(1)-C(1)	1.757(5)	P(1)-Pd(1)-Cl(1)	92.69(4)
N(1)-C(1)	1.296(5)	S(1)-Pd(1)-Cl(1)	175.64(5)

Таблиця В20 – Кристалографічні дані та основні параметри уточнення для комплексів $[\text{Pd}(\text{L}^{18'})_2]$ (151), $[\text{Zn}(\text{HL}^{18})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ (152)

Сполука	$[\text{PdL}^{17'}_2]$ (151)	$[\text{Zn}(\text{HL}^{18})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ (152)
Брутто-формула	$[\text{Pd}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_3\text{S})_2]$	$\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_4\text{S}_2\text{Zn}$
Молекулярна маса	490.96	570.04
Температура, К	173	173
Розмір кристалів, мм	0.51×0.21×0.05	0.35×0.25×0.15
Сингонія, просторова група	Monoclinic, P2(1)/c	Monoclinic, P2(1)/c
Параметри елементарної комірки, Å, град.	$a = 10.8976(6)$ $b = 8.9730(5)$ $c = 21.798(1)$ $\beta = 113.624(2)^\circ$	$a = 10.0669(12)$ $b = 16.2275(16)$ $c = 16.6857(17)$ $\beta = 92.818(5)^\circ$
Об'єм комірки, Å ³	1952.9(2)	2722.5(5)
Z, обрахована густина, мг/мм ³	4, 1.670	4, 1.391
Коефіцієнт поглинання μ , мм ⁻¹	1.18	1.093
F(000)	992	1184
Діапазон θ , град.	$3.00 \leq \theta \leq 26.4$	$1.75 \leq \theta \leq 26.48$
Діапазон індексів	$-13 \leq h \leq 13$ $-11 \leq k \leq 11$ $-26 \leq l \leq 27$	$-9 \leq h \leq 12$ $-19 \leq k \leq 20$ $-20 \leq l \leq 20$

Продовження таблиці В20

Всього відображень/незалежних	8451 / 3522 R(int) = 0.026	19269 / 5591 [R(int) = 0.0249]
Макс. /мін. пропускання	0.9412 /0.5833	
Data / parameters	4010 / 272	4261 / 348
Критерій узгодження F ²	1.03	1.054
Кінцевий R індекс [I > 2σ(I)]	R1 = 0.022, wR2 = 0.055	R1 = 0.0371, wR2 = 0.0955
Індекс R (всі дані)	–	R1 = 0.0570, wR2 = 0.1098
Найбільший та найменший дифракційні піки, е.Å ⁻³	0.941/ 0.583	0.564 / -0.234
Номер сполуки в ККБД	[doi:10.1107/ S1600536809029262]	CCDC 817648, doi:10.1016/ j.ica.2011.10.027

Таблиця В21 – Основні довжини зв'язків та кутові параметри для комплексів [Pd(L^{18'})₂] (151) і [Zn(HL¹⁸)₂(CH₃COO)₂] (152)

Сполука	Зв'язок	Значення, Å	Кут	Значення, град.
151	Pd ¹ -N ¹	2.0713(17)	N ¹ -Pd ¹ -N ⁴	94.48(7)
	Pd ¹ -N ⁴	2.0730(17)	N ¹ -Pd ¹ -S ¹	89.59(5)
	Pd ¹ -S ¹	2.2598(6)	N ⁴ -Pd ¹ -S ¹	174.63(5)
	Pd ¹ -S ²	2.2687(6)	N ¹ -Pd ¹ -S ²	174.24(5)
	S ¹ -C ⁶	1.752(2)	N ⁴ -Pd ¹ -S ²	88.44(5)
	S ² -C ¹⁵	1.753(2)	S ¹ -Pd ¹ -S ²	87.80(2)
	N ² -C ⁶	1.301(3)	C ⁶ -S ¹ -Pd ¹	101.25(7)
	N ⁵ -C ¹⁵	1.302(3)	C ¹⁵ -S ² -Pd ¹	98.20(7)
	N ³ -C ⁶	1.357(3)	C ¹ -N ¹ -Pd ¹	125.52(14)
	N ⁶ -C ¹⁵	1.353(3)	C ¹⁰ -N ⁴ -Pd ¹	125.27(14)
152	Zn1-O3	1.9437(19)	N ⁶ -C ¹⁰ -S ²	121.3(2)
	Zn1-O1	1.9516(18)	O3-Zn1-O1	96.63(8)
	Zn1-S2	2.3451(8)	O3-Zn1-S2	117.81(7)
	Zn1-S1	2.3588(8)	O1-Zn1-S2	105.80(6)
	S1-C1	1.719(3)	O3-Zn1-S1	104.55(8)
	S2-C10	1.725(3)	O1-Zn1-S1	117.91(6)
	N1-C1	1.343(3)	S2-Zn1-S1	113.51(3)
	N3-C1	1.313(3)	N3-C1-N1	119.6(2)
	N4-C10	1.343(3)	N3-C1-S1	121.7(2)
	N6-C10	1.310(3)	N1-C1-S1	118.67(19)
			N6-C10-N4	120.2(2)
			N4-C10-S2	118.5(2)

Таблиця В22 – Геометричні параметри водневих зв'язків для комплексів $[\text{Pd}(\text{L}^{18})_2]$ (151) і $[\text{Zn}(\text{HL}^{18})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ (152)

Сполука	D–H...A	d(D–H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DH...A)
151	$\text{C}^3\text{--H}^3\text{A...N}^{2\text{i}}$	0.95	2.64	3.511(3)	152
	$\text{C}^{14}\text{--H}^{14}\text{A...N}^{5\text{ii}}$	0.95	2.57	3.376(3)	143
	$\text{N}^3\text{--H}^3\text{N...N}^{3\text{iii}}$	0.78(3)	2.84(3)	3.425(4)	133(2)
	$\text{C}^4\text{--H}^4\text{A...S}^{2\text{iv}}$	0.95	2.98	3.728(2)	136
	$\text{C}^{12}\text{--H}^{12}\text{A...S}^{1\text{v}}$	0.95	3.02	3.910(2)	156
	$\text{C}^{18}\text{B--H}^{18}\text{D...S}^{1\text{vi}}$	0.95	2.95	3.85(1)	160
	$\text{C}^7\text{--H}^7\text{A...S}^{2\text{iii}}$	0.99	2.85	3.825(3)	167
152	$\text{N}(1)\text{--H}(1\text{N})\text{...O}(2)$	0.83(3)	1.93(3)	2.757(3)	171(3)
	$\text{N}(3)\text{--H}(3\text{N})\text{...N}(2)$	0.77(3)	2.01(3)	2.666(3)	143(3)
	$\text{N}(4)\text{--H}(4\text{N})\text{...O}(4)$	0.83(3)	1.94(3)	2.747(3)	165(3)
	$\text{N}(6)\text{--H}(6\text{N})\text{...N}(5)$	0.80(3)	2.09(3)	2.685(3)	132(3)

Таблиця В23 – Кристалографічні дані та основні параметри уточнення для комплексу $[\text{PdL}^{19}\text{Cl}_2]$ (156)

Сполука	$[\text{Pd}(\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{S})\text{Cl}_2]$ (156)
Емпірична формула	$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{N}_5\text{PdS}$
Молекулярна маса / Т зйомки, °K	448.64 / 273(2)°
Довжина хвилі, Å	0.71073
Кристалографічна система, просторова група	Моноклінна, $\text{P2}_1/\text{c}$
Параметри елементарної комірки	$a=10.15(3)$ Å; $\alpha=90^\circ$; $b=25.31(8)$ Å; $\beta=105.43(2)^\circ$; $c=8.04(2)$ Å; $\gamma=90^\circ$
Об'єм елементарної комірки, Å ³	1990.98(10)
Z, обрахована густина, мг/мм ³	3; 1.497
Коефіцієнт поглинання, мм ⁻¹	1.307
F(000)	888
Розмір кристалу, мм*мм*мм	0.40×0.25×0.10
Діапазон θ для колекції даних, °	$2.63 < \theta < 28.23$
Обмеження індексів	$-9 \leq h \leq 13$; $-28 \leq k \leq 33$; $-10 \leq l \leq 10$
Накопичені відбиття / однозначні	14628/4775 [R(int)=0.0389]
Завершеність до θ_{max} , %	99.3
Метод уточнення	Найменших квадратів повної матриці на F^2
Дані / обмеження / параметри	4775 / 0 / 202
Критерій узгодження F^2	1.106
Кінцевий R індекс [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.0434$, $wR_2=0.1056$
Індекс R (всі дані)	$R_1=0.0558$, $wR_2=0.1120$
Найбільший та найменший дифракційні піки, е.Å ⁻³	0.848 та -0.726
Номер сполуки в ККБД	

Таблиця В24 – Основні довжини зв'язків та кутові параметри для комплексу $[\text{PdL}^{19}\text{Cl}_2]$ (**156**)

Зв'язок	Значення, Å	Кут	Значення, град.
Cl(1)-Pd(1)	2.2920(10)	Cl(1)-Pd(1)-Cl(2)	88.53(4)
Cl(2)-Pd(1)	2.3598(10)	S(1)-Pd(1)-Cl(2)	174.85(4)
S(1)-Pd(1)	2.2415(10)	N(3)-Pd(1)-S(1)	85.90(8)
N(3)-Pd(1)	2.046(3)	N(3)-Pd(1)-Cl(1)	172.37(8)
C(4)-N(3)	1.333(4)	S(1)-Pd(1)-Cl(1)	86.72(4)
N(3)-N(4)	1.401(4)	N(3)-Pd(1)-Cl(2)	98.90(8)
C(7)-N(4)	1.330(4)	N(3)-C(4)-N(2)	117.9(3)
C(7)-N(5)	1.342(5)	C(7)-N(4)-N(3)	121.0(3)
C(7)-S(1)	1.711(4)	C(7)-N(5)-C(8)	129.3(3)
C(8)-N(5)	1.412(5)	N(3)-C(4)-N(1)	120.1(3)
C(4)-N(1)	1.340(5)	N(4)-C(7)-N(5)	115.5(3)
C(4)-N(2)	1.357(5)	N(4)-C(7)-S(1)	120.1(3)
C(1)-N(1)	1.329(5)	N(5)-C(7)-S(1)	124.4(3)
C(1)-C(2)	1.387(7)	C(4)-N(3)-Pd(1)	135.6(3)
C(1)-C(5)	1.479(7)	N(4)-N(3)-Pd(1)	114.3(2)
C(2)-C(3)	1.363(7)	C(7)-S(1)-Pd(1)	98.60(13)
C(3)-N(2)	1.368(5)		

Таблиця В25 – Кристалографічні дані та основні параметри уточнення для комплексів $[\text{Pd}(\text{HL}^{20})\text{Cl}(\text{PPh}_3)] \cdot \text{DMFA}$ (**159**) та $[\text{Pd}_2(\text{L}^{20})_2(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{SPPH}_3 \cdot 3\text{DMFA}$ (**160**)

Сполука	159 a	159 б	160
Емпірична ф-ла	$\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{ClN}_6\text{O}_2\text{PPdS}_2$	$\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{ClN}_6\text{O}_2\text{PPdS}_2$	$\text{C}_{93}\text{H}_{92}\text{N}_{13}\text{O}_5\text{P}_3\text{Pd}_2\text{S}_5$
Молекулярна маса	821.65	821.65	1937.81
Крист. система, просторова група	Моноклінна C2/c	Триклінна P-1	Триклінна P-1
Параметри елементарної комірки (Å)	a = 19.7757(8) b = 31.3254(14) c = 14.0144(5) $\alpha = 90$ $\beta = 91.678(2)$ $\gamma = 90$	a = 11.3872(2) b = 12.1121(2) c = 13.6362(2) $\alpha = 82.1410(10)$ $\beta = 83.5410(10)$ $\gamma = 81.6520(10)$	a = 13.9563(2) b = 17.9075(2) c = 19.6143(2) $\alpha = 73.8550(10)$ $\beta = 73.5510(10)$ $\gamma = 75.1160(10)$
Об'єм елементарної комірки, Å ³	8677.9(6)	1835.09(5)	4430.79(9)
Z, розрахована густина мг/мм ³	8, 1.258	2, 1.487	2, 1.452
Коефіцієнт поглинання, мм ⁻¹	0.657	0.777	0.639
F(000)	3360	840	1996

Продовження таблиці В25

Розмір кристалу, мм×мм×мм	0.054×0.048×0.04	0.33×0.19×0.11	0.35×0.19×0.11
Діапазон θ для колекції даних, °		1.51 – 26.40	1.11 – 26.55
Обмеження індексів	$-23 \leq h \leq 23$ $-37 \leq k \leq 21$ $-16 \leq l \leq 16$	$-14 \leq h \leq 14$ $-14 \leq k \leq 15$ $-17 \leq l \leq 16$	$-17 \leq h \leq 17$ $-22 \leq k \leq 21$ $-24 \leq l \leq 23$
Накопичені відбиття / унікальні	20316/7639 [R(int) = 0.055]	21229 / 7423	58595 / 18372
Завершеність до $\theta_{\max}$, %	0.981	0.986	0.995
Макс/мін пропускання		0.7454 / 0.6410	0.9330 / 0.8092
Дані / обмеження / параметри	7428 / 0 / 458	7423 / 0 / 455	18372 / 0 / 1112
Критерій узгодження F^2	0.866	1.026	1.018
Кінцевий R індекс [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0483$; $wR_2 = 0.0923$	$R_1 = 0.0425$ $wR_2 = 0.0875$	$R_1 = 0.0379$, $wR_2 = 0.0796$
Індекс R (всі дані)	$R_1 = 0.0923$; $wR_2 = 0.1072$	$R_1 = 0.0622$, $wR_2 = 0.0963$	$R_1 = 0.0602$, $wR_2 = 0.0928$
Найб. та найм. дифракційні піки, e.Å ⁻³	-0.378 / 0.334	-0.671 / 1.789	-0.711 / 0.768
Номер сполуки в ККБД	1404957 ^[409]	802303 ^[409]	802304 ^[409]

Таблиця В26 – Основні довжини зв'язків та кутові параметри для КС 159

Зв'язок	довжина, Å	Кут	Значення, град
Pd(1)-N(2)	2.090(3)	N(2)-Pd(1)-S(1)	83.25(9)
Pd(1)-S(1)	2.2367(10)	N(2)-Pd(1)-P(1)	173.51(9)
Pd(1)-P(1)	2.2475(10)	S(1)-Pd(1)-P(1)	91.73(4)
Pd(1)-Cl(1)	2.3772(10)	N(2)-Pd(1)-Cl(1)	99.26(9)
S(1)-C(1)	1.762(4)	S(1)-Pd(1)-Cl(1)	173.03(4)
N(1)-C(1)	1.284(5)	P(1)-Pd(1)-Cl(1)	86.20(3)
N(1)-N(2)	1.408(4)	N2-N1-C1-N5	179.4(3)
N(2)-C(2)	1.314(5)	N1-N2-C2-N3	178.8(3)
N(3)-C(2)	1.349(5)		
N(4)-C(2)	1.367(5)		
N(5)-C(1)	1.373(5)		

Таблиця В27 – Геометричні параметри водневих зв'язків, π - π та С-Н... π взаємодій для комплексу **159**

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(3)—H(3N)···Cl1	0.82(4)	2.21(4)	2.984(3)	158(4)
N(5)—H(5N)···O2	0.80(4)	2.05(4)	2.821(5)	164(4)
C(11)—H(11)···O2	0.95	2.46	3.218(6)	136
C(19)—H(19)···Cl1 #1	0.95	2.76	3.678(4)	163
C(20)—H(20)···O1 #1	0.95	2.41	3.323(5)	161
Cg1···Cg2 #3	—	—	3.493(2)	—
Cg2···Cg1 #3	—	—	3.493(2)	—
Cg3···Cg3 #1	—	—	4.526(2)	—
C(13)—H(13)···Cg4 #4	0.95	2.73	3.654(4)	165
C(35)—H(35)···Cg2 #5	0.98	2.68	3.446(5)	135

(#1) $-x+1, -y+1, -z$; (#2) $x, y, z-1$; (#3) $-x+1, -y+1, -z+1$;

(#4) $x, y, z+1$; (#5) $x, y-1, z$.

Центроїди цілець: Cg1 – S2/C3/C6/C5/C4, Cg2 –

N3/C2/N4/C7/C6/C3, Cg3 – C16-C21, Cg4 – C28-C33

Таблиця В28 – Основні довжини зв'язків та кутові параметри для КС **160**

Зв'язок	довжина, Å	Кут	Значення, град
Pd(1)-N(2)	2.045(2)	N(2)-Pd(1)-N(8)	95.20(9)
Pd(1)-N(8)	2.102(2)	N(2)-Pd(1)-S(1)	80.90(7)
Pd(1)-S(1)	2.2546(8)	N(8)-Pd(1)-S(1)	172.03(7)
Pd(1)-P(1)	2.2619(8)	N(2)-Pd(1)-P(1)	169.20(7)
Pd(1)-Pd(2)	3.2324(3)	N(8)-Pd(1)-P(1)	94.07(7)
Pd(2)-N(7)	2.065(2)	S(1)-Pd(1)-P(1)	89.21(3)
Pd(2)-N(3)	2.132(2)	N(2)-Pd(1)-Pd(2)	72.42(7)
Pd(2)-S(3)	2.2564(8)	N(8)-Pd(1)-Pd(2)	72.83(7)
Pd(2)-P(2)	2.2592(8)	S(1)-Pd(1)-Pd(2)	112.19(2)
S(1)-C(1)	1.771(3)	P(1)-Pd(1)-Pd(2)	115.79(2)
S(3)-C(16)	1.776(3)	N(7)-Pd(2)-N(3)	97.62(9)
N(1)-C(1)	1.286(4)	N(7)-Pd(2)-S(3)	80.46(7)
N(2)-C(2)	1.316(4)	N(3)-Pd(2)-S(3)	171.75(7)
N(3)-C(2)	1.350(4)	N(7)-Pd(2)-P(2)	167.78(7)
N(4)-C(2)	1.362(4)	N(3)-Pd(2)-P(2)	92.49(7)
N(5)-C(1)	1.375(4)	S(3)-Pd(2)-P(2)	88.56(3)
N(6)-C(16)	1.284(4)	N(7)-Pd(2)-Pd(1)	69.19(7)
N(7)-C(17)	1.325(4)	N(3)-Pd(2)-Pd(1)	72.41(7)
N(8)-C(17)	1.341(3)	S(3)-Pd(2)-Pd(1)	113.93(2)
N(9)-C(17)	1.373(4)	P(2)-Pd(2)-Pd(1)	120.82(2)
N(10)-C(16)	1.372(4)	N1-N2-C2-N3	163.3(2)
		N6-N7-C17-N8	161.5(2)

Таблиця В29 – Геометричні параметри водневих зв'язків, π - π та C-H... π взаємодій для комплексу **160**

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	$\angle$ (DHA)
N(5—H(5N))...O5	0.80(3)	2.08(4)	2.866(4)	166(3)
N(10—H(10N))...O4	0.81(4)	2.06(4)	2.859(4)	171(4)
C(11—H(11))...O5	0.95	2.53	3.259(4)	134
C(51—H(51))...O1_#1	0.95	2.39	3.300(4)	161
Cg1...Cg8	—	—	3.900(2)	—
Cg2...Cg6	—	—	3.641(2)	—
Cg3...Cg5	—	—	4.002(2)	—
C(24)—H(24)...Cg7	0.95	2.61	3.584(5)	175
C(35)—H(35)...Cg7_#2	0.95	2.75	3.644(4)	157
C(41)—H(41)...Cg11_#3	0.95	2.94	3.722(5)	140
C(83)—H(83)...Cg8_#4	0.95	2.88	3.675(4)	142

(#1) $-x+1, -y+1, -z+1$; (#2) $x-1, y, z$; (#3) $-x, -y+2, -z$; (#4); $x+1, y-1$

Центроїди цілець: Cg1 – S2/C3-C6; Cg8 – C73-C78;

Cg2 – N3/N4/C2/C3/C6/C7; Cg6 – C55-C60; Cg3 –

N8/N9/C17/C18/C21/C22; Cg5 – C31-C36; Cg7 – C67-C72; Cg4 – C10–

C15; Cg9 – C43-C48; Cg10 – C25-C30

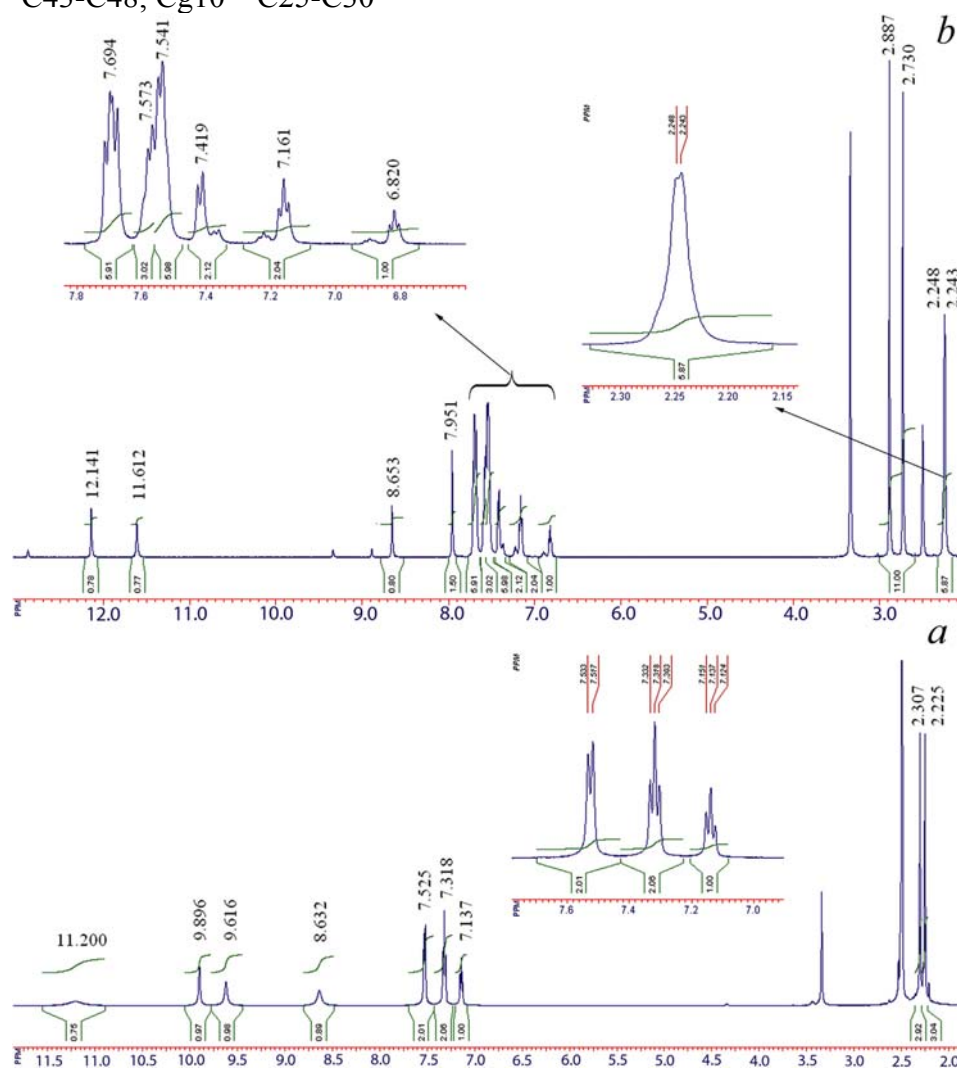


Рисунок В1 –Спектри ^1H ЯМР вільного карботіоаміду H_2L^{20} (a) та КС **159** (б)

Таблиця В30 – Кристалографічні дані та основні параметри уточнення для комплексу $[\text{Pd}(\text{HL}^{21})\text{PPh}_3]$ (**165**)

Параметр	Значення
Розмір кристалу, мм	0.35×0.15×0.05
Крист. система, просторова група	Триклинна, $P\bar{1}$
Параметри елементарної комірки (Å)	$a = 9.9053(2)$, $b = 12.0524(3)$, $c = 12.2174(3)$ $\alpha = 64.8300(10)$, $\beta = 81.1300(10)$, $\gamma = 67.4410(10)$
Об'єм елементарної комірки, Å ³	1218.98(5)
Z	2
ρ (розрах.), г см ⁻³	1.613
μ , мм ⁻¹	0.944
$F(000)$	600
Діапазон θ , град	1.84 – 30.57
Діапазон індексів	$-14 \leq h \leq 14$, $-17 \leq k \leq 17$, $-17 \leq l \leq 17$
Всього відображень/незалежних	34138 / 7411 [$R(\text{int}) = 0.0476$]
Відображень з $I > 4\sigma(I)$	6216
Число уточнювальних параметрів	325
GOOF (F^2)	1.047
R_1 , wR_2 ($I \geq 4\sigma(I)$)	0.0323, 0.0685
R_1 , wR_2 (всі відображення)	0.0432, 0.0738
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$, e Å ⁻³	0.640 / -0.696
Номер сполуки в ККБД	800401 ^[397]

Таблиця В31 – Основні довжини зв'язків та кутові параметри для КС **165**

Зв'язок	довжина, Å	Кут	Значення, град
Pd(1)-N(2)	2.0099(17)	N(2)-Pd(1)-O(2)	90.72(6)
Pd(1)-O(2)	2.0143(16)	N(2)-Pd(1)-S(1)	86.04(5)
Pd(1)-S(1)	2.2612(6)	O(2)-Pd(1)-S(1)	176.15(5)
Pd(1)-P(1)	2.2698(5)	N(2)-Pd(1)-P(1)	175.90(5)
C(1)-S(1)	1.725(2)	O(2)-Pd(1)-P(1)	92.03(5)
C(2)-O(1)	1.265(2)	S(1)-Pd(1)-P(1)	91.098(19)
C(4)-O(2)	1.307(3)	N(1)-C(1)-N(3)	118.23(19)
C(1)-N(1)	1.322(3)	N(1)-C(1)-S(1)	120.17(16)
C(1)-N(3)	1.329(3)	N(3)-C(1)-S(1)	121.60(17)
N(1)-N(2)	1.397(2)	C(1)-N(1)-N(2)	120.33(17)
C(2)-N(2)	1.329(3)	C(2)-N(2)-N(1)	113.23(17)
		C(2)-N(2)-Pd(1)	131.38(14)
		N(1)-N(2)-Pd(1)	115.38(12)
		O(1)-C(2)-N(2)	120.40(19)
		O(1)-C(2)-C(3)	120.91(18)
		N(2)-C(2)-C(3)	118.65(18)

Таблиця В32 – Кристалографічні дані та основні параметри уточнення для комплексів $[\text{Ni}(\text{HL}^{22})(\text{H}_2\text{L}^{22})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**166**) та $[\text{Pd}(\text{HL}^{22})(\text{H}_2\text{L}^{22})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**167 a, б**)

Сполука	187	188 a	188 б
Емпірична формула	$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{NiO}_3\text{S}_2$	$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_3\text{PdS}_2$	$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_3\text{PdS}_2$
Молекулярна маса	617.38	665.07	665.07
Крист. система, просторова група	Моноклинна, $P2_1/c$	Моноклинна, $P2_1/c$	Триклинна, $P\bar{1}$
Параметри елементарної комірки (Å)	$a = 14.980(2)$ $b = 24.196(3)$ $c = 7.7711(9)$ $\beta = 104.175(9)$	$a = 13.8906(8)$ $b = 25.6817(14)$ $c = 7.8822(4)$ $\beta = 104.337(2)$	$a = 9.9997(2)$ $b = 11.6492(2)$ $c = 11.8407(2)$ $\alpha = 90.0740(10)$ $\beta = 96.0000(10)$ $\gamma = 90.6910(10)$
Об'єм елементарної комірки, Å ³	2730.9(6)	2724.3(3)	1371.65(4)
Z, розрахована густина мг/мм ³	4, 1.502	4, 1.622	2, 1.610
Коефіцієнт поглинання, мм ⁻¹	0.906	0.878	0.872
F(000)	1280	1352	676
Розмір кристалу, мм×мм×мм	0.49×0.05×0.04	0.50×0.05×0.04	0.20×0.15×0.09
Діапазон θ , °	1.40 – 20.00	1.51 – 26.37	1.73 – 26.39
Обмеження індексів	$-14 \leq h \leq 13$ $-22 \leq k \leq 23$ $-7 \leq l \leq 7$	$-17 \leq h \leq 12$ $-30 \leq k \leq 32$ $-9 \leq l \leq 9$	$-11 \leq h \leq 12$ $-14 \leq k \leq 14$ $-14 \leq l \leq 14$
Накопичені відбиття / унікальні	9962 / 2554 [R(int) = 0.1901]	14393 / 5530 [R(int) = 0.0695]	19490 / 5588 [R(int) = 0.0416]
Макс/мін пропускання	0.9681 / 0.6676	0.9641 / 0.6700	0.9226 / 0.8450
Дані / обмеження / параметри	2554 / 373	5530 / 379	5588 / 379
Критерій узгодження F^2	0.748	0.971	1.084
Кінцевий R індекс [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0482$, $wR2 = 0.0775$	$R1 = 0.0447$, $wR2 = 0.0752$	$R1 = 0.0380$ $wR2 = 0.0766$
Індекс R (всі дані)	$R1 = 0.1400$, $wR2 = 0.1012$	$R1 = 0.0834$, $wR2 = 0.0874$	$R1 = 0.0510$ $wR2 = 0.0802$
Найб. та найм. дифракційні піки, е.Å ⁻³	0.286 / -0.378	0.733 / -0.629	0.621 / -0.642
Номер в ККБД	CCDC 734006 ^[389]	734008 (2a) ^[389]	734007 (2b) ^[389]

Таблиця В33 – Основні довжини зв'язків (Å) та кутові параметри (°) для КС **166, 167a, 167б**

166		167a		167б	
Ni(1)-O(1)	1.873(7)	Pd(1)-O(1)	2.026(3)	Pd(1)-O(1)	2.041(2)
Ni(1)-N(1)	1.882(8)	Pd(1)-N(1)	1.994(3)	Pd(1)-N(1)	1.989(3)
Ni(1)-S(1)	2.131(3)	Pd(1)-S(1)	2.2245(11)	Pd(1)-S(1)	2.2388(9)
Ni(1)-S(2)	2.228(3)	Pd(1)-S(2)	2.3111(11)	Pd(1)-S(2)	2.3306(8)
S(1)-C(8)	1.729(12)	S(1)-C(8)	1.737(4)	S(1)-C(8)	1.757(3)
S(2)-C(22)	1.721(10)	S(2)-C(22)	1.713(4)	S(2)-C(22)	1.727(3)
N(1)-C(7)	1.296(11)	N(1)-C(7)	1.295(5)	N(1)-C(7)	1.294(4)

Продовження таблиці В33

N(1)-N(2)	1.401(10)	N(1)-N(2)	1.404(4)	N(1)-N(2)	1.404(4)
N(2)-C(8)	1.300(12)	N(2)-C(8)	1.312(5)	N(2)-C(8)	1.295(4)
N(3)-C(8)	1.390(12)	N(3)-C(8)	1.362(5)	N(3)-C(8)	1.362(4)
N(3)-C(9)	1.399(12)	N(3)-C(9)	1.427(5)	N(3)-C(9)	1.414(4)
N(4)-C(21)	1.260(12)	N(4)-C(21)	1.280(5)	N(4)-C(21)	1.279(4)
N(4)-N(5)	1.366(9)	N(4)-N(5)	1.385(4)	N(4)-N(5)	1.388(3)
N(5)-C(22)	1.314(12)	N(5)-C(22)	1.338(5)	N(5)-C(22)	1.340(4)
N(6)-C(22)	1.342(12)	N(6)-C(22)	1.330(5)	N(6)-C(22)	1.319(4)
N(6)-C(23)	1.429(13)	N(6)-C(23)	1.432(5)	N(6)-C(23)	1.431(4)
O ¹ -Ni ¹ -N ¹	94.5(4)	N ¹ -Pd ¹ -O ¹	94.18(12)	N ¹ -Pd ¹ -O ¹	93.11(10)
N ¹ -Ni ¹ -S ¹	87.3(3)	N ¹ -Pd ¹ -S ¹	84.99(9)	N ¹ -Pd ¹ -S ¹	84.66(8)
O ¹ -Ni ¹ -S ²	93.1(2)	O ¹ -Pd ¹ -S ²	95.49(8)	O ¹ -Pd ¹ -S ²	92.15(6)
S ¹ -Ni ¹ -S ²	85.38(12)	S ¹ -Pd ¹ -S ²	85.37(4)	S ¹ -Pd ¹ -S ²	90.04(3)

Таблиця В34 – Геометричні параметри водневих зв'язків для КС **166**, **167a**, **б**.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
КС 166				
N(3)-H(3N)...O(3)	0.88	2.11	2.950(14)	159.0
N(5)-H(5N)...O(1)	0.88	1.86	2.676(10)	152.4
N(6)-H(6N)...S(1)#1	0.89(5)	2.94(8)	3.502(9)	123(7)
O(2)-H(2O)...N(4)	0.86(9)	2.00(10)	2.658(11)	133(10)
O(3)-H(32O)...O(2)#2	0.77(9)	2.45(15)	3.013(12)	132(17)
Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 x,-y+1/2,z+1/2; #2 -x,y-1/2,-z+1/2				
КС 167a				
N(3)-H(3N)...N(2)#1	0.882(19)	2.17(2)	3.030(5)	165(4)
N(5)-H(5N)...O(1)	0.886(18)	1.92(2)	2.756(4)	157(4)
N(6)-H(6N)...O(3)	0.871(19)	2.15(3)	2.898(5)	143(4)
O(2)-H(2O)...O(3)	0.79(3)	2.18(4)	2.773(5)	132(4)
O(2)-H(2O)...N(4)	0.79(3)	2.22(4)	2.831(4)	134(4)
O(3)-H(31O)...N(2)#2	0.75(3)	2.22(3)	2.937(5)	161(6)
O(3)-H(32O)...O(2)#3	0.73(3)	2.19(3)	2.900(4)	164(5)
Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x+1,-y+1,-z+1; #2 x,-y+1/2,z-1/2; #3 -x+1,-y,-z+1				
КС 167б				
O(2)-H(2O)...O(3)	0.787(18)	2.14(3)	2.735(3)	132(4)
O(2)-H(2O)...N(4)	0.787(18)	2.27(3)	2.883(3)	136(4)
O(3)-H(31O)...N(2)#1	0.801(18)	2.10(2)	2.880(4)	163(4)
O(3)-H(32O)...O(1)#2	0.799(18)	2.032(19)	2.825(3)	172(4)
N(3)-H(3N)...S(1)#3	0.863(18)	2.94(2)	3.724(3)	152(3)
N(5)-H(5N)...O(1)	0.857(18)	1.932(19)	2.773(3)	167(3)
N(6)-H(6N)...O(3)	0.856(18)	1.96(2)	2.772(4)	158(3)
Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 x,y,z-1; #2 -x+1,-y+1,-z; #3 -x+1,-y+2,-z+1				

Таблиця В35 – Основні довжини зв'язків (Å) та кутові параметри (°) для КС
 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^{22})_2\text{Ni}(\text{HL}^{22})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (168)

Параметр	Значення, Å	Параметр	Значення, град
1	2	3	4
Ni(1)–S(1)	2.392(2)	S(1)–Ni(1)–S(2)	94.27(6)
Ni(1)–S(2)	2.014(5)	S(1)–Ni(1)–N(2)	83.8(1)
Ni(1)–N(2)	2.004(5)	S(1)–Ni(1)–N(5)	95.8(1)
Ni(1)–N(5)	2.004(5)	S(1)–Ni(1)–O(1)	169.9(1)
Ni(1)–O(1)	2.060(4)	S(1)–Ni(1)–O(2)	91.6(1)
Ni(1)–O(2)	2.072(4)	S(2)–Ni(1)–N(2)	94.1(1)
S(1)–C(1)	1.692(5)	S(2)–Ni(1)–N(5)	82.9(1)
S(2)–C(15)	1.673(5)	S(2)–Ni(1)–O(1)	92.1(1)
N(1)–N(2)	1.399(7)	S(2)–Ni(1)–O(2)	169.5(1)
N(1)–C(1)	1.357(7)	N(2)–Ni(1)–N(5)	176.9(2)
N(2)–C(2)	1.290(7)	N(2)–Ni(1)–O(1)	87.9(2)
N(3)–C(1)	1.345(7)	N(2)–Ni(1)–O(2)	95.2(2)
N(3)–C(9)	1.430(7)	N(5)–Ni(1)–O(1)	92.8(2)
N(4)–N(5)	1.395(7)	N(5)–Ni(1)–O(2)	87.9(2)
N(4)–C(15)	1.368(8)	O(1)–Ni(1)–O(2)	83.4(2)
N(6)–C(15)	1.359(8)	Ni(1)–S(1)–C(1)	95.9(2)
O(1)–C(4)	1.339(7)	Ni(1)–S(2)–C(15)	95.6(2)
O(2)–C(18)	1.356(7)	N(2)–N(1)–C(1)	118.9(4)
Ni(2)–S(3)	2.406(2)	Ni(1)–N(2)–N(1)	117.8(3)
Ni(2)–S(4)	2.383(2)	Ni(1)–N(2)–C(2)	127.4(4)
Ni(2)–N(8)	2.025(5)	Ni(1)–N(5)–N(4)	118.4(3)
Ni(2)–N(11)	2.015(5)	Ni(1)–N(5)–C(16)	127.4(4)
Ni(2)–O(3)	2.067(4)	Ni(1)–O(1)–C(4)	124.5(4)
Ni(2)–O(4)	2.075(4)	Ni(1)–O(2)–C(18)	125.3(3)
S(3)–C(29)	1.689(7)	S(3)–Ni(2)–S(4)	97.69(6)
S(4)–C(43)	1.682(6)	S(3)–Ni(2)–N(8)	83.1(1)
N(7)–N(8)	1.384(7)	S(3)–Ni(2)–N(11)	93.4(1)
N(7)–C(29)	1.366(9)	S(3)–Ni(2)–O(3)	168.0(1)
N(8)–C(30)	1.283(9)	S(3)–Ni(2)–O(4)	91.5(1)
N(9)–C(29)	1.345(8)	S(4)–Ni(2)–N(8)	96.5(1)
N(9)–C(37)	1.430(9)	S(4)–Ni(2)–N(11)	84.3(1)
N(10)–N(11)	1.393(7)	S(4)–Ni(2)–O(3)	90.2(1)
N(10)–C(43)	1.361(7)	S(4)–Ni(2)–O(4)	168.4(1)
N(11)–C(44)	1.289(8)	N(8)–Ni(2)–N(11)	176.6(2)
N(12)–C(43)	1.340(8)	N(8)–Ni(2)–O(3)	86.9(2)
N(12)–C(51)	1.441(7)	N(8)–Ni(2)–O(4)	91.5(2)
O(3)–C(32)	1.356(8)	N(11)–Ni(2)–O(3)	96.4(2)
O(4)–C(46)	1.348(6)	N(11)–Ni(2)–O(4)	88.2(2)
		O(3)–Ni(2)–O(4)	81.9(2)
		Ni(2)–S(3)–C(29)	95.9(2)

Продовження таблиці В35

		Ni(2)–S(4)–C(43)	95.7(2)
		Ni(2)–N(8)–N(7)	117.4(3)
		Ni(2)–N(8)–C(30)	126.8(4)
		Ni(2)–N(11)–N(10)	117.7(3)
		Ni(2)–N(11)–C(44)	127.1(4)
		Ni(2)–O(3)–C(32)	124.5(4)
		Ni(2)–O(4)–C(46)	125.8(3)

Таблиця В36 – Кристалографічні дані та основні параметри уточнення для комплексу $[\text{Zn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{L}^{22})_2]$ (169)

Сполука	169		
Емпірична формула	$\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O}_6\text{S}_2\text{Zn}_2$	Обмеження індексів	$-18 \leq h \leq 18$ $-36 \leq k \leq 36$ $-9 \leq l \leq 9$
Розмір кристалу, мм	$0.35 \times 0.25 \times 0.05$	Всього відображень/неза лежн.	29441/6802 [R(int) = 0.0978]
Сингонія, просторова група	Моноклінна, $\text{P2}_1/\text{c}$	Відображень з $I > 4\sigma(I)$	3680
Параметри елементарної комірки (Å), град.	$a = 14.751(10)$ $b = 29.57(2)$ $c = 7.820(4)$ $\beta = 100.51(4)$	Кількість уточнюваних параметрів	447
Об'єм елементарної комірки, Å ³	3354(4)	GOOF (F ²)	1.005
Z, розрахована густина мг/мм ³	4, 1.564	R1, wR2 ($I \geq 4\sigma(I)$)*	0.0538, 0.1092
Коефіцієнт поглинання, мм ⁻¹	1.608	R1, wR2 (всі відображення)*	0.1267, 0.1370
F(000)	1616	$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}, \text{e}\text{\AA}^{-3}$	0.553 / -0.444
Діапазон θ , град	$1.56 \leq \theta \leq 26.63$	Номер в ККБД	CCDC 817650 ^[394]

Таблиця В37 – Основні довжини зв'язків (Å) та кутові параметри (°) для КС $\text{Zn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{L}^{22})_2$ (169)

Параметр	Значення, Å	Параметр	Значення, град
$\text{Zn}^{(1)}\text{--Zn}^{(2)}$	3.174(2)	$\text{O}^2\text{--Zn}^1\text{--N}^2$	147.88(15)
$\text{Zn}^{(1)}\text{--O}^{(5)}$	2.006(4)	$\text{O}^1\text{--Zn}^1\text{--N}^2$	84.09(15)
$\text{Zn}^{(1)}\text{--O}^{(2)}$	2.034(3)	$\text{O}^5\text{--Zn}^1\text{--S}^1$	108.16(12)
$\text{Zn}^{(1)}\text{--O}^{(1)}$	2.053(4)	$\text{O}^2\text{--Zn}^1\text{--S}^1$	98.87(11)
$\text{Zn}^{(1)}\text{--N}^{(2)}$	2.115(4)	$\text{O}^1\text{--Zn}^1\text{--S}^1$	148.79(12)
$\text{Zn}^{(1)}\text{--S}^{(1)}$	2.398(2)	$\text{N}^2\text{--Zn}^1\text{--S}^1$	82.70(12)
$\text{Zn}^{(2)}\text{--O}^{(3)}$	2.000(5)	$\text{O}^3\text{--Zn}^2\text{--O}^2$	100.05(17)
$\text{Zn}^{(2)}\text{--O}^{(2)}$	2.008(4)	$\text{O}^3\text{--Zn}^2\text{--O}^1$	108.10(17)
$\text{Zn}^{(2)}\text{--O}^{(1)}$	2.085(3)	$\text{O}^2\text{--Zn}^2\text{--O}^1$	78.07(13)

Продовження таблиці В37

$\text{Zn}^{(2)}-\text{N}^{(4)}$	2.164(4)	$\text{O}^3-\text{Zn}^2-\text{N}^4$	99.97(17)
$\text{Zn}^{(2)}-\text{S}^{(2)}$	2.333(2)	$\text{O}^2-\text{Zn}^2-\text{N}^4$	83.95(14)
$\text{S}^{(1)}-\text{C}^{(1)}$	1.716(5)	$\text{O}^1-\text{Zn}^2-\text{N}^4$	148.79(15)
$\text{S}^{(2)}-\text{C}^{(5)}$	1.735(6)	$\text{O}^3-\text{Zn}^2-\text{S}^2$	107.32(15)
$\text{O}^{(5)}-\text{Zn}^{(1)}-\text{O}^{(2)}$	109.78(14)	$\text{O}^2-\text{Zn}^2-\text{S}^2$	151.12(12)
$\text{O}^{(5)}-\text{Zn}^{(1)}-\text{O}^{(1)}$	101.90(15)	$\text{O}^1-\text{Zn}^2-\text{S}^2$	101.46(11)
$\text{O}^{(2)}-\text{Zn}^{(1)}-\text{O}^{(1)}$	78.23(13)	$\text{N}^4-\text{Zn}^2-\text{S}^2$	82.44(12)
$\text{O}^{(5)}-\text{Zn}^{(1)}-\text{N}^{(2)}$	99.93(15)		

Таблиця В38 – Геометричні параметри водневих зв'язків для КС 169

D–H...A	d(D–H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
$\text{N}^{(1)}-\text{H}^{(1\text{N})}\cdots\text{O}^{(5)}\#1$	0.79(5)	2.10(5)	2.873(6)	165(6)
$\text{N}^{(3)}-\text{H}^{(3\text{N})}\cdots\text{O}^{(3)}\#2$	0.84(5)	2.17(5)	2.950(7)	153(5)
$\text{N}^{(3)}-\text{H}^{(3\text{N})}\cdots\text{O}^{(4)}\#2$	0.84(5)	2.47(6)	3.174(10)	142(5)
$\text{N}^{(5)}-\text{H}^{(5\text{N})}\cdots\text{O}^{(4)}\#2$	0.88(6)	2.08(6)	2.956(9)	169(6)
$\text{N}^{(6)}-\text{H}^{(6\text{N})}\cdots\text{O}^{(6)}\#1$	0.82(3)	1.92(3)	2.743(6)	175(6)

Елементи симетрії, використані для генерації симетрично залежних атомів:
 #1 -x,-y,-z+1 #2 x,-y+1/2,z-1/2

Детальний опис структур комплексних сполук 191-206 на основі карботіоаміду H_2L^{23} розділу 5.2

Комплекс Fe(III) **170** кристалізується в триклинній сингонії (табл. В39). Асиметрична комірка містить одну молекулу КС та зовнішньосферний NO_3^- , який зв'язаний з внутрішньою сферою водневими зв'язками. Результати РСА показали, що даний аніон розупорядкований по двом позиціям з заселеністю 50% кожна. Центральний іон Fe^1 формує деформований поліедр октаедричної будови, у вершинах якого розташовані атоми S^1 , S^2 карботіоаміду, N^1 , N^4 азометинової групи та O^1 , O^2 фенокиської групи молекул лігандів (рис. В2а).

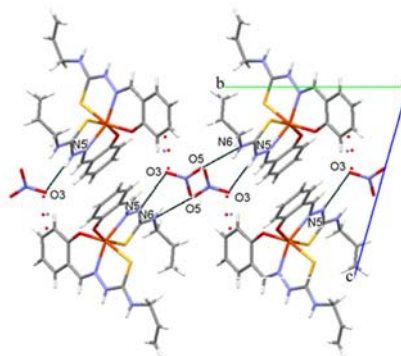
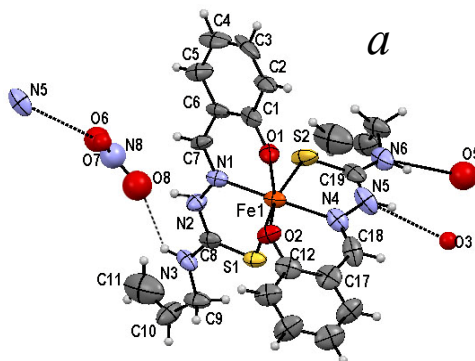


Рисунок В2 - Молекулярна структура (а) та упаковка (б) КС **170**. Проекцію подано вздовж осі [100]. Для розупорядкованого нітрат-аніону показано обидві позиції.

Діапазон значень прилеглих кутів складає $78.4(3)–113.6(3)^\circ$ (табл. В40). Аналіз відповідних водневих зв'язків $O^8 \dots N^3H$, $O^5 \dots H^3N$, $O^3 \dots H^5N$, які фірмує нітрат-аніон в кристалічній структурі, свідчить про присутність протонів на обох атомах нітрогену карботіоамідної групи. В кристалічній упаковці молекули об'єднані водневими зв'язками та слабкими Ван-дер-Ваальсовими взаємодіями (рис. В2 б, табл. В41).

Таблиця В39 – Кристалографічні дані та основні параметри уточнення для комплексів $[Fe(HL^{23})_2]NO_3$ (170), $[Co(HL^{23})_2]Cl$ (171)

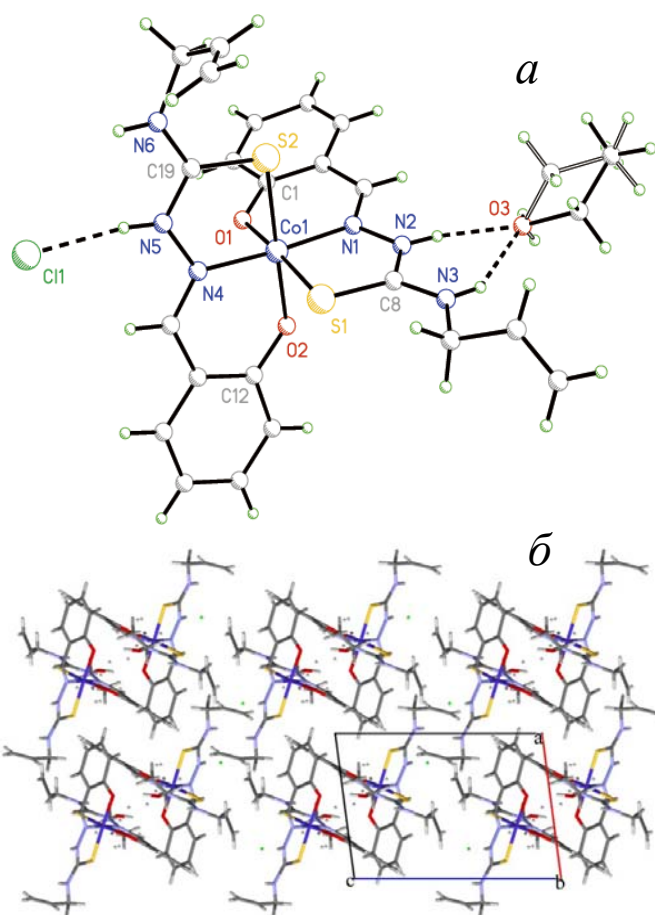
Сполука	170	171
Емпірична формула	$C_{22}H_{24}FeN_7O_5S_2$	$C_{24}H_{30}ClCoN_6O_3S_2$
Молекулярна маса	586.45	609.04
Крист. система, прост. група	Триклінна, P-1	Триклінна, P-1
Параметри елементарної комірки (Å)	$a = 9.3717(8)$ $b = 11.7871(10)$ $c = 12.6102(14)$ $\alpha = 73.025(6)$ $\beta = 81.830(6)$ $\gamma = 79.000(5)$	$a = 8.812(2)$ $b = 12.192(3)$ $c = 12.447(3)$ $\alpha = 87.543(4)$ $\beta = 82.371(5)$ $\gamma = 86.872(5)$
Об'єм елементарної комірки, Å ³	1302.3(2)	1322.6(5)
Z, розрахована густина мг/мм ³	2, 1.496	2, 1.529
Коефіцієнт поглинання, мм ⁻¹	0.787	0.947
F(000)	606	632
Розмір кристалу, мм×мм×мм	0.07×0.046×0.02	0.5×0.4×0.3
Діапазон θ для колекції даних, °	1.83 – 25.24	1.65 – 27.50
Обмеження індексів	$-12 \leq h \leq 12$, $-12 \leq k \leq 15$, $-16 \leq l \leq 16$	$-11 \leq h \leq 11$, $-15 \leq k \leq 15$, $-16 \leq l \leq 16$
Накопичені відбиття / унікальні	15458 / 6433	14249 / 6058
Завершеність до θ_{max} , %	0.994	0.998
Макс/мін пропускання	0.984 / 0.947	0.769 / 0.658
Дані / обмеження / параметри	6433 / 20 / 324	6058 / 7 / 337
Критерій узгодження F^2	1.094	0.860
Кінцевий R індекс [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.1317$, $wR_2 = 0.3340$	$R_1 = 0.0708$, $wR_2 = 0.1219$
Індекс R (всі дані)	$R_1 = 0.2932$, $wR_2 = 0.4262$	$R_1 = 0.0708$, $wR_2 = 0.1219$
Найб. та найм. дифракційні піки, е.Å ⁻³	2.56 / -0.81	0.828 / -0.860
Номер в ККБД	CCDC 998510 ^[398]	CCDC 979144 ^[398]

Таблиця В40 – Основні довжини зв'язків (Å) та кутові параметри (°) для КС
 $[\text{Fe}(\text{HL}^{23})_2]\text{NO}_3$ (170) та $[\text{Co}(\text{HL}^{23})_2]\text{Cl}$ (171)

Зв'язок	довжина, Å	Кут	Значення, град
$[\text{Fe}(\text{HL}^{23})_2]\text{NO}_3$ (170)			
Fe(1)-O(1)	1.891(7)	O(1)-Fe(1)-O(2)	87.4(3)
Fe(1)-O(2)	1.942(7)	O(1)-Fe(1)-N(4)	110.4(3)
Fe(1)-N(4)	2.132(11)	O(2)-Fe(1)-N(4)	85.0(4)
Fe(1)-N(1)	2.135(10)	O(1)-Fe(1)-N(1)	83.9(3)
Fe(1)-S(2)	2.465(3)	O(2)-Fe(1)-N(1)	113.6(3)
Fe(1)-S(1)	2.490(3)	N(4)-Fe(1)-N(1)	157.7(3)
N(1)-C(7)	1.290(13)	O(1)-Fe(1)-S(2)	93.4(3)
N(1)-N(2)	1.385(11)	O(2)-Fe(1)-S(2)	162.7(3)
N(2)-C(8)	1.343(13)	N(4)-Fe(1)-S(2)	78.4(3)
N(3)-C(8)	1.332(13)	N(1)-Fe(1)-S(2)	83.7(2)
N(3)-C(9)	1.439(14)	O(1)-Fe(1)-S(1)	159.1(2)
N(4)-C(18)	1.310(17)	O(2)-Fe(1)-S(1)	88.4(2)
N(4)-N(5)	1.396(12)	N(4)-Fe(1)-S(1)	89.7(3)
N(5)-C(19)	1.329(17)	N(1)-Fe(1)-S(1)	79.0(2)
N(6)-C(19)	1.314(13)	S(2)-Fe(1)-S(1)	96.57(12)
N(6)-C(20)	1.433(16)		
O(1)-C(1)	1.338(14)		
O(2)-C(12)	1.317(15)		
S(1)-C(8)	1.696(13)		
S(2)-C(19)	1.681(14)		
$[\text{Co}(\text{HL}^{23})_2]\text{Cl}$ (171)			
Co(1)-(S)1	2.2556(16)	N(4)-Co(1)-N(1)	175.02(19)
Co(1)-(S)2	2.2291(17)	N(4)-Co(1)-O(1)	87.64(17)
Co(1)-(O)1	1.911(3)	N(1)-Co(1)-O(1)	92.93(17)
Co(1)-(O)2	1.926(4)	N(4)-Co(1)-O(2)	94.26(17)
Co(1)-(N)1	1.900(4)	N(1)-Co(1)-O(2)	90.71(17)
Co(1)-(N)4	1.892(4)	O(1)-Co(1)-O(2)	86.77(16)
S(1)-(C)8	1.691(5)	N(4)-Co(1)-S(2)	87.04(14)
S(2)-(C)19	1.700(6)	N(1)-Co(1)-S(2)	88.00(14)
O(1)-C(1)	1.330(6)	O(1)-Co(1)-S(2)	92.03(12)
O(2)-(C)12	1.328(6)	O(2)-Co(1)-S(2)	178.20(12)
N(1)-C(7)	1.284(6)	N(4)-Co(1)-S(1)	92.29(14)
N(1)-N(2)	1.390(6)	N(1)-Co(1)-S(1)	87.55(14)
N(2)-C(8)	1.349(6)	O(1)-Co(1)-S(1)	175.20(13)
N(3)-C(8)	1.329(6)	O(2)-Co(1)-S(1)	88.45(12)
N(3)-C(9)	1.470(7)	S(2)-Co(1)-S(1)	92.76(6)
N(4)-N(5)	1.385(6)	N ⁶ -C ¹⁹	1.329(7)
N(4)-C(18)	1.306(6)	N ⁶ -C ²⁰	1.447(6)
N(5)-C(19)	1.338(7)		

Таблиця В41 – Геометричні параметри водневих зв'язків для КС **170**, **171**

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
[Fe(HL²³)₂][NO₃] (170)				
N2-H2-N8	0.86	2.54	3.308(18)	148.4
N2-H2-O6	0.86	1.79	2.55(2)	147.1
N3-H3-N8	0.86	2.23	3.067(19)	163.3
N3-H3-O6	0.86	2.21	2.87(2)	133.9
N3-H3-O8	0.86	1.75	2.58(2)	163.2
N6-H6-O4 #1	0.86	2.53	3.24(2)	139.7
N6-H6-O5 #2	0.86	2.31	2.99(2)	135.2
C18-H18-O3 #1	0.93	2.52	3.345(17)	147.7
C18-H18-O7 #1	0.93	2.30	3.20(3)	165.3
#1 +x,+y,1+z #2 1-x,2-y,-z				
[Co(HL²³)₂][Cl] (171)				
N(5)-H(5N)...Cl(1)	0.860	2.152	3.005	171.25
N(6)-H(6N)...Cl(1)	0.860	2.470	3.175	139.69
N(2)-H(2N)...O(3)	0.860	2.173	2.727	147.1
N(3)-H(3N)...O(3)	0.860	2.538	2.933	143.68
O(3)-H(3B)...O(1)	0.850	2.213	2.992	152.37
O(3)-H(3A)...O(2)	0.850	2.081	2.880	156.26

Рисунок В3 – Молекулярна структура (а) та упаковка (б) комплексу **171** Проекцію подано вздовж осі [010].

Асиметрична комірка КС Co(III) **171** містить одну молекулу комплексу, хлорид-аніон та сольватовану молекулу EtOH (рис. В3 а). Молекулярна будова даного комплексу є ізоструктурною до попередньої КС **170**. Дві молекули карботіоаміду координовані до Co¹ в монодепротонованому стані з різною орієнтацією алільних фрагментів. Торсіонні кути C²¹/C²⁰/N⁶/C¹⁹ та C¹⁰/C⁹/N³/C⁸ складають -85.3(6)^o та - 157.3(5)^o відповідно. Довжини зв'язків М-О, М-Н, М-С комплексів **170**, **171** мають

близькі значення (табл. В40). Атом C^{23} сольватної молекули EtOH розупорядкований по двом позиціям з рівною заселеністю, що ймовірно, зумовлено утворенням водневого зв'язку $O^3-H...O^2$ ($O...H$ 2.08 Å, $O-H...O$ 156°) з комплексним катіоном (табл. В41).

В кристалічній упаковці КС **192** формує нескінченні колони вздовж осі [100], об'єднані стекінговими взаємодіями між молекулами лігандів сусідніх комплексів, розміщених одна відносно одної за типом «голова до хвоста» (рис. В3 б). Найкоротші відстані між площинами двох сусідніх молекул лігандів складають 3.18 та 3.24 Å. Водневі зв'язки $NH...Cl$ з'єднують між собою сусідні колони комплексів (табл. В41).

Комплекс $[Ni(H_2L^{23})(HL^{23})]NO_3$ (**172**) кристалізується в триклінній сингонії центросиметричної просторової групи $P 2_1/c$ (табл. В42).

Таблиця В42 – Кристалографічні дані та основні параметри уточнення для комплексів $[Ni(H_2L^{23})(HL^{23})]NO_3$ (**172**), $[Ni(L^{243})Py]$ (**173**), $[Cu(HL^{23})Cl]$ (**174**)

Сполука	172	173	174
Емпірична формула	$C_{44}H_{48}N_{14}Ni_2O_{12}S_4$	$C_{16}H_{16}N_4NiOS$	$C_{11}H_{14}ClCuN_3O_2S$
Молекулярна маса	1210.62	371.10	351.30
Крист. система, просторова група	Триклінна $P 2_1/c$	Моноклінна $P2_1/c$	Триклінна $P -1$
Параметри елементарної комірки (Å)	$a = 10.5933(17)$ $b = 27.332(3)$ $c = 20.177(3)$ $\alpha = 90.00$ $\beta = 103.770(12)$ $\gamma = 90.00$	$a = 4.9771(4)$ $b = 14.8027(9)$ $c = 21.2724(17)$ $\beta = 93.893(3)$	$a = 8.5533(4)$ $b = 8.9987(4)$ $c = 9.5524(4)$ $\alpha = 92.292(2)$ $\beta = 108.810(2)$ $\gamma = 98.182(2)$
Об'єм елементарної комірки, Å ³	5674.1(14)	1563.6(2)	685.98(5)
Z, розрахована густина мг/мм ³	4, 1.417	4, 1.576	2, 1.701
Коефіцієнт поглинання, мм ⁻¹	0.879	1.383	1.939
F(000)	2504	768	358
Розмір кристалу, мм*мм*мм	0.1 × 0.02 × 0.01	0.63×0.15×0.14	0.47×0.13×0.09
Діапазон θ , °	2.86 – 20.00	1.68 – 25.00	2.26 – 30.00
Обмеження індексів	$-10 \leq h \leq 10$, $-26 \leq k \leq 26$, $-19 \leq l \leq 19$	$-5 \leq h \leq 5$, $-17 \leq k \leq 16$, $-25 \leq l \leq 24$	$-12 \leq h \leq 12$, $-12 \leq k \leq 12$, $-13 \leq l \leq 13$

Продовження таблиці В42

Накопичені відбиття / унікальні	34742 / 5282	11363 / 2742	14013 / 3929
Завершеність до $\theta_{\max}$, %	0.997	0.999	0.982
Макс/мін пропускання	0.9913 / 0.9172	0.8299 / 0.4737	0.8449 / 0.4627
Дані / обмеження / параметри	5282 / 22 / 689	2742 / 18 / 263	3929 / 0 / 172
Критерій узгодження F^2	0.957	1.059	1.031
Кінцевий R індекс [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0810$, $wR_2 = 0.1475$	$R_1 = 0.0238$, $wR_2 = 0.0574$	$R_1 = 0.0414$, $wR_2 = 0.0777$
Індекс R (всі дані)	$R_1 = 0.1992$, $wR_2 = 0.1817$	$R_1 = 0.0315$, $wR_2 = 0.0600$	$R_1 = 0.0738$, $wR_2 = 0.0840$
Найб. та найм. дифракційні піки, $e \cdot \text{\AA}^{-3}$	0.446 / -0.351	0.347 / -0.314	0.396 / -0.363
Номер в ККБД	—	CCDC998509 ^[398]	CCDC 979142 ^[398]

Асиметрична комірка містить дві димерні молекули комплексу (позначені індексами А і В) однакової молекулярної будови (рис. В4 а) аналогічно КС **168** на основі 2-(2-гідроксибензиліден)-*N*-фенілгідразінкарботіоаміду (H_2L^{22}).

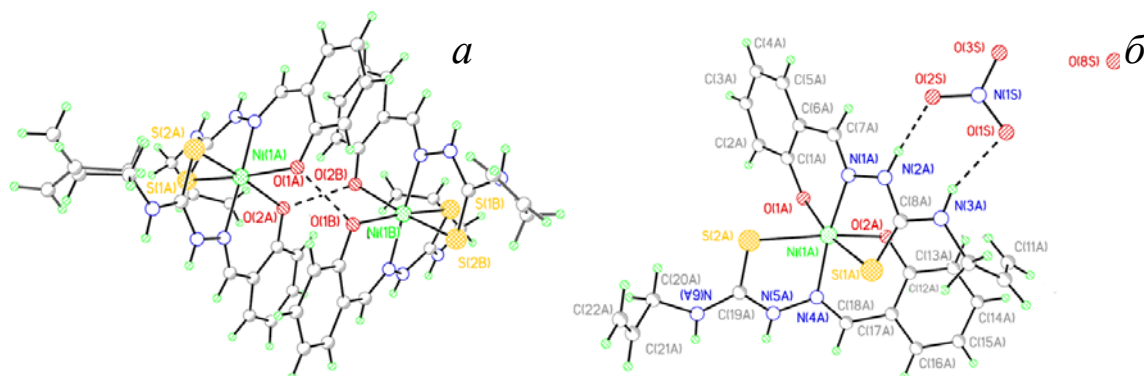


Рисунок В4 – Асиметрична комірка КС **172** (а) та молекулярна будова (б) однієї з димерних молекул комплексу

Обидва іона $Ni(II)$ знаходяться в октаедричному оточенні гетероатомів S^1 , S^2 , N^1 , N^4 та O^1 , O^2 двох тридентатно координованих молекул тіосемикарбазону (рис. В4 б). Сформовані при цьому п'яти- та шестичленні хелатні металоцикли мають конформацію деформованої ванни. У зовнішній сфері комплексу розташовані нітрат-аніон та молекула води. Через низьку якість кристалу наявність атомів гідрогену біля ОН фенокиської та NH тіоуреатної груп методом «різницевого синтезу Фур'є» не визначено. Однак, аналіз

положення нітрат-аніону та молекули води показав, що вони утворюють короткі контакти з атомами N², N³ та N⁵, N⁶, які є меншими за суму Ван-дер-Ваальсових радіусів, що вказує на присутність атомів гідрогену на обох нітрогенах карботіоамідних фрагментів. Разом з цим, значення довжин зв'язків C⁸-S¹ 1.617(14)/1.698(13), C¹⁹-S² 1.676(14) / 1.60(2) та C⁸-N² 1.366(15)/1.334(14), C¹⁹-N⁵ 1.357(15)/1.352(18) Å також свідчать про координацію обох молекул ліганду в тіонній таутомерній формі (табл. В43). Сформовані при цьому планарні фрагменти O¹/C¹/C²/C³/C⁴/C⁵/C⁶/C⁷, O²/C¹²/C¹³/C¹⁴/C¹⁵/C¹⁶/C¹⁷/C¹⁸, N¹/N²/C⁸/S¹/N³/C⁹ та N⁴/N⁵/C¹⁹/S²/N⁶/C²⁰ мають середнє відхилення від абсолютної площини 0.0281/0.0144 Å, 0.0124/0.0212 Å, 0.0628/0.0529 Å та 0.0085/0.0174 Å, що вказує на акомпланарність молекул в цілому. Двогранні кути між вказаними площинами складають 28.0/25.7° та 19.0/11.2°. Алільні фрагменти біля N³ займають ортогональну позицію по відношенню до площин карботіоамідних гру, в той час як ці ж фрагменти біля N^{6A} розупорядковані по двом позиціям (A і C) з поворотом навколо одинарного зв'язку C²⁰-C²¹. Торсіонні кути C⁸/N³/C⁹/C¹⁰, N^{6A}/C^{20A}/C^{21A}/C^{22A}, N^{6A}/C^{20C}/C^{21C}/C^{22C} становлять 88.47/87.25°, 125.73° та -11.13° відповідно.

Наявність коротких контактів між координованими атомами оксигену феноксильних ядер O(1A)...O(1B) 2.424(12) Å та O(2A)...O(2B) 2.428(11) Å в кристалічній упаковці КС **172** вказує на присутність сильних водневих зв'язків між даними атомами, що характеризує різнотипну координацію двох молекул ліганду (з депротонуванням та без) (табл. В44). Адже сума Ван-дер-Ваальсових радіусів O-O становить 3.04 Å [547]). Все це свідчить про координацію однієї молекули **H₂L²³** у формі моноаніону **HL⁻**, а другої – в молекулярній формі, що пояснює наявність нітрат-аніону в зовнішній сфері комплексу. Аналогічно КС **168**, за допомогою водневих зв'язків OH...O в кристалічній комірці комплексні димери формують 8-членні макроцикли Ni^{1A}-O^{2A}...H-O^{2B}-Ni^{1B}-O^{1B}-H...O^{1A} (рис. В4 а), хоча протони зовнішньосферних молекул води не локалізовані, а короткі контакти O(7S)...O(4S) та O(7S)...O(8S) свідчать про участь цих атомів в утворенні міжмолекулярних водневих зв'язків (табл. В44).

Таблиця В43 – Основні довжини зв'язків (Å) та кутові параметри (°) для КС
 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^{23})(\text{HL}^{23})]\text{NO}_3$ (172) та $[\text{Ni}(\text{L}^{23})\text{Py}]$ (173)

Зв'язок	довжина, Å	Кут	Значення, град
1	2	3	4
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^{23})(\text{HL}^{23})]\text{NO}_3$ (172)			
Ni(1A)-N(1A)	1.988(10)	N(1A)-Ni(1A)-N(4A)	172.4(6)
Ni(1A)-N(4A)	2.017(10)	N(1A)-Ni(1A)-O(1A)	86.4(5)
Ni(1A)-O(1A)	2.066(9)	N(4A)-Ni(1A)-O(1A)	99.6(4)
Ni(1A)-O(2A)	2.133(9)	N(1A)-Ni(1A)-O(2A)	90.4(4)
Ni(1A)-S(1A)	2.387(4)	N(4A)-Ni(1A)-O(2A)	85.6(5)
Ni(1A)-S(2A)	2.456(4)	O(1A)-Ni(1A)-O(2A)	83.8(3)
Ni(1B)-N(4B)	2.002(12)	N(1A)-Ni(1A)-S(1A)	84.3(4)
Ni(1B)-N(1B)	2.031(11)	N(4A)-Ni(1A)-S(1A)	89.3(3)
Ni(1B)-O(2B)	2.059(8)	O(1A)-Ni(1A)-S(1A)	168.9(3)
Ni(1B)-O(1B)	2.070(8)	O(2A)-Ni(1A)-S(1A)	90.3(2)
Ni(1B)-S(2B)	2.357(4)	N(1A)-Ni(1A)-S(2A)	99.3(3)
Ni(1B)-S(1B)	2.396(4)	N(4A)-Ni(1A)-S(2A)	85.7(4)
S(1A)-C(8A)	1.617(14)	O(1A)-Ni(1A)-S(2A)	89.3(3)
S(2A)-C(19A)	1.676(14)	O(2A)-Ni(1A)-S(2A)	167.8(2)
S(1B)-C(8B)	1.698(13)	S(1A)-Ni(1A)-S(2A)	98.02(15)
S(2B)-C(19B)	1.60(2)	N(4B)-Ni(1B)-N(1B)	173.4(5)
N(2A)-C(8A)	1.366(15)	N(4B)-Ni(1B)-O(2B)	88.0(5)
N(2B)-C(8B)	1.334(14)	N(1B)-Ni(1B)-O(2B)	90.4(4)
N(5A)-C(19A)	1.357(15)	N(4B)-Ni(1B)-O(1B)	96.2(4)
N(5B)-C(19B)	1.352(18)	N(1B)-Ni(1B)-O(1B)	89.9(4)
O(1A)-C(1A)	1.332(15)	O(2B)-Ni(1B)-O(1B)	81.4(3)
O(1B)-C(1B)	1.342(15)	N(4B)-Ni(1B)-S(2B)	82.4(5)
O(2A)-C(12A)	1.365(14)	N(1B)-Ni(1B)-S(2B)	100.2(3)
O(2B)-C(12B)	1.305(16)	O(2B)-Ni(1B)-S(2B)	166.4(3)
N(1A)-C(7A)	1.305(15)	O(1B)-Ni(1B)-S(2B)	90.0(2)
N(1B)-C(7B)	1.271(14)	N(4B)-Ni(1B)-S(1B)	92.7(3)
N(4A)-C(18A)	1.307(15)	N(1B)-Ni(1B)-S(1B)	81.0(4)
N(4B)-C(18B)	1.281(16)	O(2B)-Ni(1B)-S(1B)	93.6(3)
		O(1B)-Ni(1B)-S(1B)	169.6(3)
		S(2B)-Ni(1B)-S(1B)	96.49(15)
$[\text{Ni}(\text{L}^{23})\text{Py}]$ (173)			
1	2	3	4
Ni(1)-N(1)	1.8539(15)	N(1)-Ni(1)-O(1)	96.27(6)
Ni(1)-O(1)	1.8547(12)	N(1)-Ni(1)-N(4A)	175.3(4)
Ni(1)-N(4A)	1.884(17)	O(1)-Ni(1)-N(4A)	83.0(4)
Ni(1)-N(4B)	1.963(15)	N(1)-Ni(1)-N(4B)	174.2(3)
Ni(1)-S(1)	2.1481(5)	O(1)-Ni(1)-N(4B)	88.2(3)
S(1)-C(8)	1.7450(18)	N(1)-Ni(1)-S(1)	87.34(5)
O(1)-C(1)	1.309(2)	O(1)-Ni(1)-S(1)	176.38(4)

Продовження таблиці В43

N(1)-C(7)	1.301(2)	N(4A)-Ni(1)-S(1)	93.4(4)
N(1)-N(2)	1.400(2)	N(4B)-Ni(1)-S(1)	88.2(3)
N(2)-C(8)	1.309(2)		
N(3)-C(8)	1.348(2)		
N(3)-C(9)	1.452(2)		

Таблиця В44 – Геометричні параметри водневих зв'язків для КС **172**, **173**

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
Ni(H₂L²³)(HL²³)]NO₃ (172)				
N(6B)-H(6NB)...O(7S)	0.86	2.10	2.91(2)	157.8
N(5B)-H(5NB)...O(7S)	0.86	2.15	2.95(2)	155.8
N(5A)-H(5NA)...O(5S)#1	0.86	1.81	2.661(19)	168.5
N(6A)-H(6NA)...O(6S)#1	0.86	1.89	2.744(18)	172.8
N(3B)-H(3NB)...O(3S)#2	0.86	2.08	2.896(17)	157.9
N(2B)-H(2NB)...O(2S)#2	0.86	1.96	2.807(15)	169.0
O(4S)...O(7S)			2.70(3)	
O(7S)-O(8S)			3.02(3)	
O(1A)-O(1B)			2.424(12)	
O(2A)-O(2B)			2.428(11)	
#1 x,-y+1/2,z+1/2, #2 x-1,y,z				
[Ni(L²³)Py] (173)				
N(3)-H(3B)...N(2)#1	0.88	2.23	3.055(2)	155.0
#1 -x,-y,-z				

На відміну від КС **172**, в комплексі **[Ni(L²³)Py] (173)** атом Ni(II) формує координаційний поліедр незначно викривленої плоско квадратної будови з прилеглими кутами 83.0(4)–96.27(6)° (табл. В43). Молекула карботіоаміду координована до центрального іона металу тридентатно з реалізацією п'яти- та шестичленних планарних металоциклів (рис. В5 а). Середнє відхилення від АПК для площин Ni¹/O¹/C⁶/C⁷/N¹ та Ni¹/N¹/N²/C⁸/S¹ становить 0.0239 та 0.0311 Å відповідно. Двогранний кут між металоциклами становить 4.9(1)°, що свідчить про їх копланарність. На відміну від попередньої КС, значення довжин зв'язків C¹-O¹ 1.309(2) Å, C⁸-S¹ 1.7450(18) та N²-C⁸ 1.309(2) Å свідчать про координацію ліганду в тіольній таутомерній бідепротонованій формі. Молекула піридину, яка займає четверте координаційне місце в оточенні Ni²⁺, є розупорядкованою по двом позиціям, повернутим одна до одної з формуванням двогранного кута 68.6°. За допомогою водневих зв'язків N-H...N сформовані макроциклічні димери (рис. В5 б, табл. В44).

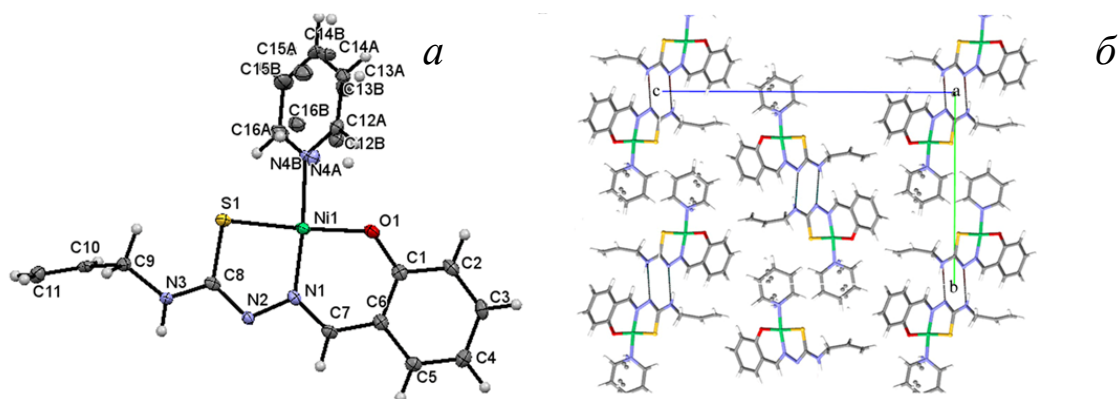


Рисунок В5 – Молекулярна структура КС **173** (а) та упаковка (б) комплексу.

Проекцію подано вздовж осі [100].

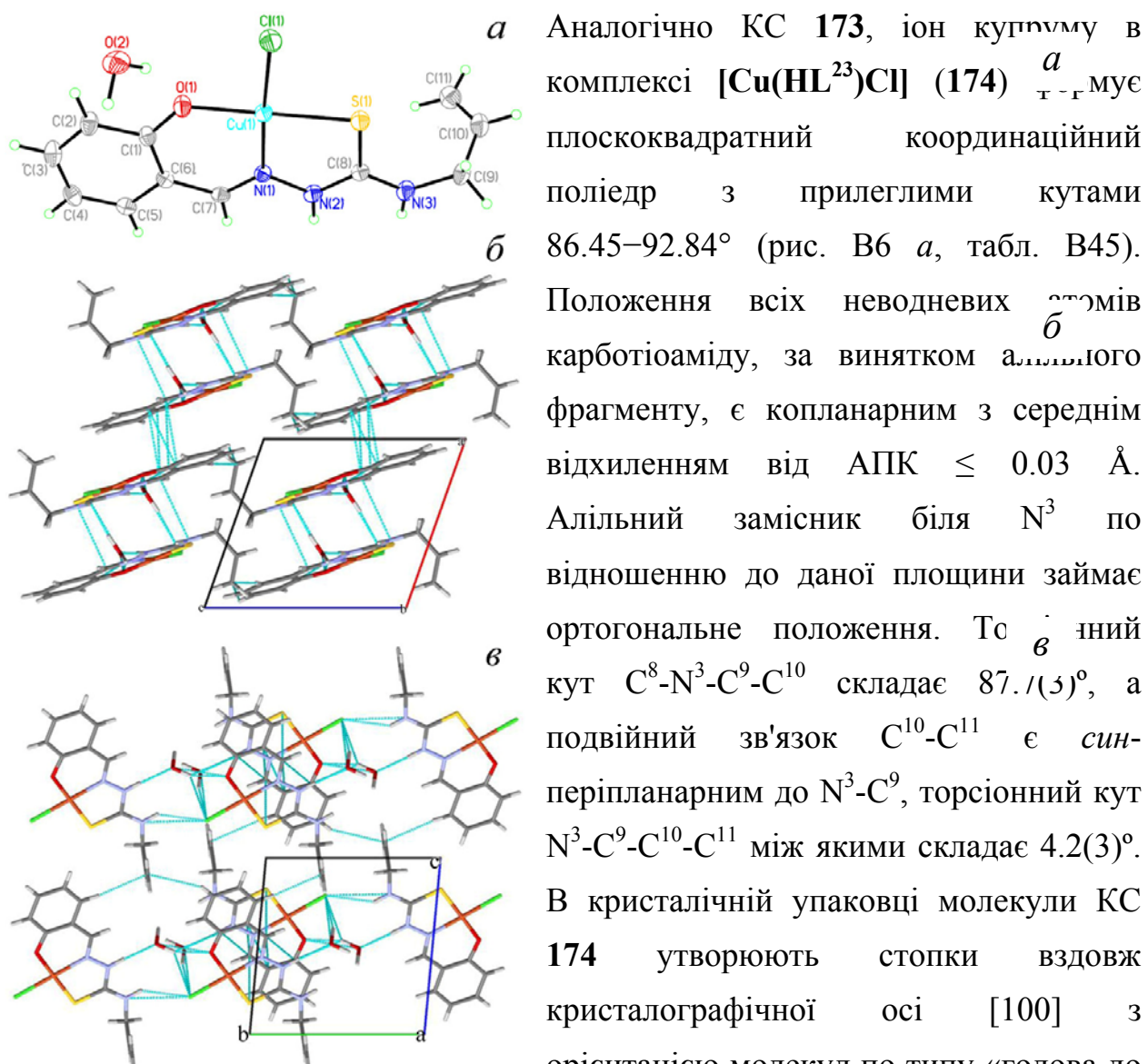


Рисунок В6 – Молекулярна структура КС **174** (а) та упаковка комплексу з проекцією вздовж осі [010] (б) і [100] (в).

лігандів складають 3.34 та 3.24 Å) (рис. В6 б). Молекули в сусідніх стопках об'єднані між собою та молекулами води водневими зв'язками $O^2-H...O^1$, $O^2-H...Cl^1$ та $O^2-H...N^2$ (рис. В6 в, табл. В46).

Таблиця В45 – Основні довжини зв'язків (Å) та кутові параметри (°) для КС **174**

Зв'язок	довжина, Å	Кут	Значення, град
Cu(1)-Cl(1)	2.2644(7)	N(3)-C(8)	1.323(4)
Cu(1)-S(1)	2.2541(8)	O(1)-C(1)	1.323(4)
Cu(1)-N(1)	1.954(2)	Cl(1)-Cu(1)-S(1)	89.89(3)
Cu(1)-O(1)	1.894(2)	Cl(1)-Cu(1)-N(1)	174.64(6)
S(1)-C(8)	1.709(3)	Cl(1)-Cu(1)-O(1)	90.89(5)
N(1)-N(2)	1.387(3)	S(1)-Cu(1)-N(1)	86.45(6)
N(1)-C(7)	1.295(4)	S(1)-Cu(1)-O(1)	178.66(6)
N(2)-C(8)	1.342(4)	N(1)-Cu(1)-O(1)	92.84(7)

Таблиця В46 – Геометричні параметри водневих зв'язків для КС **174**

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(2)-H(2)...O(2)	0.860	1.871	2.730	177.03
O(2)-H(2C)...O(1)	0.983	1.913	2.848	157.81
O(2)-H(2B)...Cl(1)	0.983	2.286	3.242	163.94
N(3)-H(3)...Cl(1)	0.860	2.538	3.271	143.68

На відміну від КС **174**, сполука $[CuL^{23}(H_2L^{23})] \cdot H_2O$ (**175**)

кристалізується в

нецентросиметричній

комірці просторової групи

Cc у формі інверсійного

двійника з двома

молекулами комплексу та

двома сольватними

молекулами води.

Геометричні параметри двох

незалежних комплексів є

дуже схожими (рис. В7,

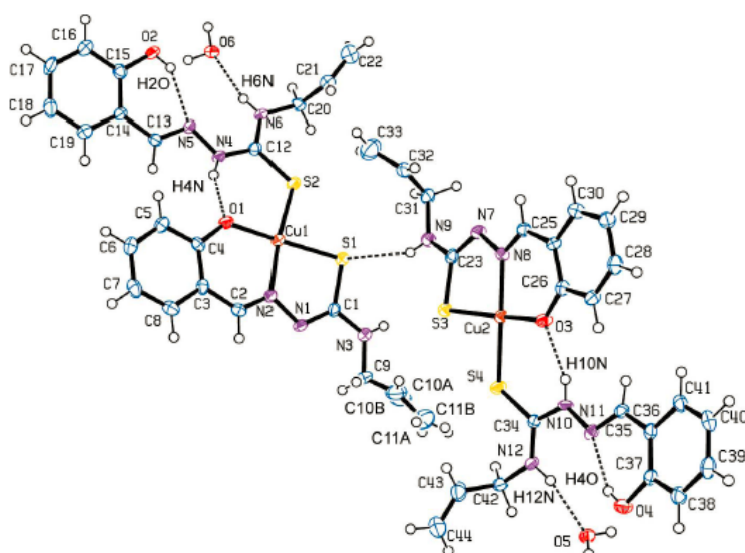
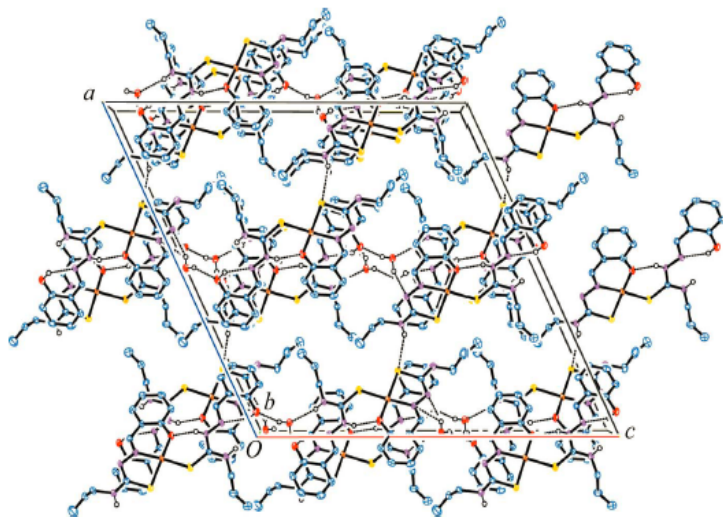


Рисунок В7 – Асиметрична комірка КС **175** дуже схожими (рис. В7, таблиця В47). Вони відрізняються лише наявністю розупорядкованого алільного фрагменту (атомів C^9 , C^{10}) в одному з них. Центральний іон купруму(II) в обох двійниках формує плоско-квадратний координаційний

вузол $\text{Cu}^1/\text{O}^1/\text{N}^2/\text{S}^1/\text{S}^2$ і $\text{Cu}^2/\text{O}^3/\text{N}^8/\text{S}^3/\text{S}^4$ з відхиленням від площини 0.164 та 0.150 Å. Основний інтерес до структури даних двійників викликаний різнотипною координацією молекул-лігандів. Утворені при цьому шестичленні $\text{Cu}^1/\text{N}^2/\text{C}^2/\text{C}^3/\text{C}^4/\text{O}^1$ (A) і $\text{Cu}^2/\text{N}^8/\text{C}^{24}/\text{C}^{25}/\text{C}^{26}/\text{O}^3$ (B) та п'ятичленні $\text{Cu}^1/\text{S}^1/\text{C}^1/\text{N}^1/\text{N}^2$ (C) і $\text{Cu}^2/\text{S}^3/\text{C}^{23}/\text{N}^7/\text{N}^8$ (D) металоцикли мають планарну конфігурацію з середнім відхиленням 0.011, 0.054, 0.019 та 0.066 Å відповідно. Двогранні кути між площинами A/C та B/D складають 9.78 (14) і 9.87 (14)°, що вказує на легку тетраедризацію координаційного вузла.

Довжини зв'язків Cu–O and Cu–N перебувають у хорошій відповідності із структурами подібного типу. При цьому довжини $\text{Cu}^1\text{--S}^1$ / $\text{Cu}^2\text{--S}^3$ є коротшими за $\text{Cu}^1\text{--S}^2$ / $\text{Cu}^2\text{--S}^4$, що може бути пов'язано із сильним впливом хелатуючого ефекту. Разом з цим, довжини зв'язків $\text{C}^{12}\text{--S}^2$ / $\text{C}^{34}\text{--S}^4$ монодентатно координованої молекули ліганду є значно коротшими за $\text{C}^1\text{--S}^1$ / $\text{C}^{23}\text{--S}^3$ тридентатно хелатно координованої молекули тіосемикарбазону, що вказує на перебування їх в різних таутомерних формах (тіонній та тіольній відповідно), табл. В48. Значення суміжних кутів навколо центрального іона купруму знаходяться в діапазоні 84.48 (4)–98.83(9)° (табл. В48), що

характеризує



плоскоквадратну будову координаційного поліедру. Валентні кути $\text{O}^1\text{--Cu}^1\text{--S}^2$ / $\text{O}^3\text{--Cu}^2\text{--S}^4$ зазнають значного відхилення від ідеального плоского квадрату, що пов'язано з формуванням за рахунок внутрішньо-молекулярних

Рисунок В8 – Кристалічна упаковка КС **175**. водневих зв'язків так-званих псевдогетероциклів

$\text{Cu}^1/\text{S}^2/\text{C}^{12}/\text{N}^4/\text{H}^4\text{N}/\text{O}^1$ та $\text{Cu}^2/\text{S}^4/\text{C}^{34}/\text{N}^{10}/\text{H}^{10}\text{N}/\text{O}^3$ (рис. В7, табл. В49). Торсійні кути $\text{N}^2\text{--N}^1\text{--C}^1\text{--N}^3$, $\text{N}^5\text{--N}^4\text{--C}^{12}\text{--N}^6$, $\text{N}^8\text{--N}^7\text{--C}^{23}\text{--N}^9$ та $\text{N}^{11}\text{--N}^{10}\text{--C}^{34}\text{--N}^{12}$ вказують на перебування тридентатно координованого ліганду у формі *E*-

ізомеру, а монодентано – у формі *Z*-ізомеру. Наявність водневих зв'язків $O^2-H^2O...N^5$, $O^4-H^2O...N^{11}$ характеризують участь азометинового фрагменту у формуванні псевдогетероциклів. Структура комплексу містить розгалужену систему водневих зв'язків $O-H...O$, $N-H...O$ та $N-H...S$ (рис. В8).

Таблиця В47 - Кристалографічні дані та основні параметри уточнення для комплексів $[CuL^{23}(H_2L^{23})] \cdot H_2O$ (175), $[Cu_3(HL^{23})_3Triaz]SO_4$ (176)

Сполука	175	176
Емпірична формула	$C_{22}H_{26}N_6CuO_3S_2$	$C_{44}H_{52}N_{12}Cu_3O_{11}S_5$
Молекулярна маса	550.15	1273.04
Крист. система, прост. група	Моноклінна, <i>Cc</i>	Моноклінна, <i>P2₁/n</i>
Параметри елементарної комірки (Å)	$a = 25.763(3) \text{ Å}$ $b = 8.5526(9) \text{ Å}$ $c = 24.496(3) \text{ Å}$ $\beta = 116.458(3)^\circ$	$a = 14.1169(4) \text{ Å}$ $b = 20.1006(5) \text{ Å}$ $c = 19.6852(5) \text{ Å}$ $\beta = 107.065(2)^\circ$
Об'єм елементарної комірки, Å ³	4832.1 (10)	5339.9(2)
<i>Z</i> , розрахована густина мг/мм ³	8	4, 1.585
Коефіцієнт поглинання, мм ⁻¹	$\mu = 1.11$	$\mu = 1.448$
Розмір кристалу, мм×мм×мм	0.50×0.05×0.05	0.41×0.13×0.12
Накопичені відбиття / унікальні	25072 / 8043	24297/7670
Дані / обмеження / параметри	8043 / 16 / 656	7670 / 16 / 665
Критерій узгодження F^2	1.03	1.015
Кінцевий R індекс [$I > 2\sigma(I)$]	6716 reflections with $I > 2\sigma(I)$ $R_{int} = 0.048$	$R[I > 2\sigma(I)] = 0.0586$, $R_{int} = 0.1534$
Індекс R (всі дані)	$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.036$ $wR(F^2) = 0.074$	$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.1090$, $wR(F^2) = 0.1860$
Найб. та найм. дифракційні піки, е.Å ⁻³	0.48 / -0.36	0.736 / -0.419
Номер в ККБД	GD3359 ^[398]	№ 734724 ^[390]

Таблиця В48 – Основні довжини зв'язків (Å) та кутові параметри (°) для КС $[CuL^{23}(H_2L^{23})] \cdot H_2O$ (175)

Зв'язок	довжина, Å	Кут	Значення, град
Cu1–O1	1.906 (3)	O1–Cu1–N2	93.03 (13)
Cu1–N2	1.949 (4)	N2–Cu1–S1	85.32 (11)
Cu1–S1	2.2519 (13)	O1–Cu1–S2	98.68 (9)
Cu1–S2	2.3347 (12)	S1–Cu1–S2	85.02 (5)
S1–C1	1.733 (5)	O3–Cu2–N8	93.19 (13)
S2–C12	1.721 (4)	N8–Cu2–S3	85.19 (11)
Cu2–O3	1.908 (3)	O3–Cu2–S4	98.83 (9)
Cu2–N8	1.964 (4)	S3–Cu2–S4	84.48 (4)
Cu2–S3	2.2401 (13)	N2–N1–C1–N3	177.3 (4)
Cu2–S4	2.3320 (12)	N5–N4–C12–N6	-10.0 (7)

Продовження В48

S3–C23	1.747 (4)	N8–N7–C23–N9	-178.9 (4)
S4–C34	1.714 (4)	N11–N10–C34–N12	-13.1 (6)

Таблиця В49 – Геометричні параметри водневих зв'язків для КС **175**

$D-H \cdots A$	$D-H$	$H \cdots A$	$D \cdots A$	$D-H \cdots A$
O2–H2O $\cdots$ N5	0.75 (5)	2.05 (5)	2.718 (5)	148 (6)
N4–H4N $\cdots$ O1	0.83 (3)	1.94 (3)	2.715 (5)	155 (4)
N6–H6N $\cdots$ O6	0.79 (3)	2.14 (4)	2.876 (5)	154 (5)
O4–H4O $\cdots$ N11	0.79 (3)	2.00 (4)	2.714 (5)	151 (6)
N9–H9N $\cdots$ S1	0.81 (3)	2.71 (3)	3.460 (4)	154 (4)
N10–H10N $\cdots$ O3	0.82 (3)	1.96 (3)	2.753 (5)	160 (4)
N12–H12N $\cdots$ O5	0.84 (5)	2.06 (5)	2.864 (5)	159 (5)
O5–H51O $\cdots$ O2 ⁱ	0.75 (3)	2.13 (4)	2.833 (4)	157 (5)
O5–H52O $\cdots$ N1 ⁱⁱ	0.78 (4)	2.19 (5)	2.912 (6)	155 (5)
O6–H61O $\cdots$ N7 ⁱⁱⁱ	0.89 (3)	2.07 (3)	2.890 (5)	153 (4)
O6–H62O $\cdots$ O4 ^{iv}	0.87 (3)	1.97 (3)	2.827 (4)	165 (4)

Symmetry codes: (i) $x + 1, -y, z + \frac{1}{2}$; (ii) $x + \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$; (iii) $x - \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, z - \frac{1}{2}$; (iv) $x - 1, -y, z - \frac{1}{2}$.

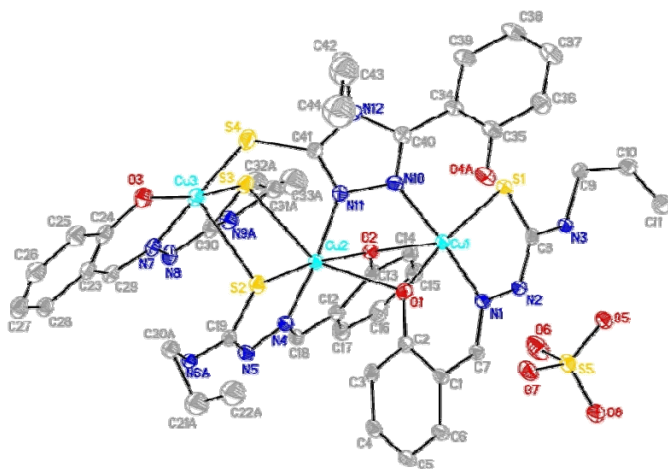


Рисунок В9 – Загальний вигляд молекули КС **175**. Всі атоми гідрогену, а також атоми кисню кристалізаційної води спрощені для наглядності. Для розупорядкованих фрагментів показано по одній альтернативній позиції.

координуваних молекул ліганду в тіонній таутомерій формі та доповнена атомами N¹⁰ і S⁴ триазольного продукту циклізації вихідного ліганду. В свою чергу, екваторіальна площина псевдооктаедру, утвореного іоном Cu², сформована донорними атомами S², N⁴ і O² тридентатно координованої

Кристалогріфічно
незалежна комірка КС
[Cu₃(HL²⁴)₃Triaz]SO₄ (**175**)
містить одну молекулу
комплексу, сульфат-аніон та
три молекули кристалізаційної
води (рис. В9). Іони купруму
формують викривлене
квадратно-пірамідальне (Cu¹,
Cu³) та псевдооктаедричне
(Cu²) оточення. Основа
квадратної піраміди іонів Cu¹,
Cu³ сформована атомами S¹,
N¹, O¹ і S³, N⁷, O³ тридентатно

молекули тіосемикарбазону та доповнена атомом N¹¹ новоствореного триазолу. Довжини зв'язків Cu–O (1.922(5)–1.927(5) Å), Cu–N (1.948(6)–1.984(7) Å) і Cu–S (2.249(2)–2.2858(19) Å) знаходяться у відповідності з літературними даними [548]. При цьому, зв'язки Cu¹–N¹⁰, Cu²–N¹¹ та Cu³–S⁴ є дещо видовженими (табл. В50), що пов'язано з відсутністю хелатного ефекту. Аксіальні вершини координаційних поліедрів іонів Cu¹, Cu³ пірамідальної геометрії зайняті донорними атомами O² та S², які одночасно є μ₂-містковими з атомами Cu². Видовження місткових зв'язків Cu¹–O², Cu²–O¹, Cu²–S³ та Cu³–S² є характерним для кластерних сполук купруму [549].

Значення кутів O²–Cu¹–X (де X – атом із квадратно-пірамідальної основи поліедру) знаходяться в діапазоні 81.1(2)–107.88(13)° та 84.88(9)–101.41(7)°. Кут O¹–Cu²–S³ 154.63(12)° викривленого октаедричного поліедру свідчить про його видовженість. Взаємне розташування координаційних молекул-лігандів реалізується по типу «голова до хвоста».

Крім того, молекула комплексу містить також декілька майже пласких фрагментів: **A** – Cu¹O¹C¹C⁸N¹N²S¹N¹⁰ з відхиленням від середньоквадратичної площини (Δ) 0.0912 Å (0.3536 Å для S¹); **B** – Cu²O²C¹²C¹⁹N⁴N⁵S²N¹¹ (Δ = 0.1005, 0.3146 Å для N¹¹), **C** – Cu³O³C²³C³⁰N⁷N⁸S³S⁴ (Δ = 0.0766; 0.2482 Å для O³), **D** – N¹⁰N¹²C⁴⁰C⁴¹ (Δ = 0.0036; 0.0055 Å для N¹¹) та **E** – C³⁴C³⁹O^{4A}O^{4B} (Δ = 0.0256; 0.058 Å для O^{4B}). Двогранний кут A/B 44.9° значно відрізняється від аналогічного B/C 9.6°, що викликано нееквівалентною координацією 2-(4-аліл-5-меркапто-4H-1,2,4-триазол-3-іл)-фенолу (Triaz) до різних атомів купруму. Двогранні кути A/D, B/D та C/D складають 133.7°, 129.8° та 127.7°. Міжплощинний кут між феноксильним (E) і триазольним (D) ароматичними циклами в молекулі тіосемикарбазону складає 60.1°. Атоми Cu¹, Cu², Cu³ утворюють трьохядерний кластер з відстанями Cu¹–Cu² 3.1933(12) та Cu²–Cu³ 3.3886(13) Å, які відрізняються за рахунок різних лінійних параметрів місткових зв'язків Cu–O–Cu і Cu–S–Cu (табл. В50). Формування кута Cu¹–Cu²–Cu³ 141.90(4)° обумовлене геометрією меркаптотриазольного ядра, координованого до іонів купруму донорними атомами N¹⁰, N¹¹ та S⁴ (рис. В9).

Таблиця В50 – Основні довжини зв'язків (Å) та кутові параметри (°) для КС
 $[\text{Cu}_3(\text{HL}^{23})_3\text{Triaz}]\text{SO}_4$ (176)

Зв'язок	d , Å	Зв'язок	d , Å	Зв'язок	d , Å
Cu(1)–O(1)	1.927(5)	Cu(2)–O(2)	1.922(5)	Cu(3)–O(3)	1.922(5)
Cu(1)–N(1)	1.948(6)	Cu(2)–N(4)	1.954(6)	Cu(3)–N(7)	1.984(7)
Cu(1)–N(10)	2.004(6)	Cu(2)–N(11)	1.978(6)	Cu(3)–S(3)	2.249(2)
Cu(1)–S(1)	2.2858(19)	Cu(2)–S(2)	2.276(2)	Cu(3)–S(4)	2.295(3)
Cu(1)–O(2)	2.328(5)	Cu(2)–O(1)	2.642(5)	Cu(3)–S(2)	2.966(2)
S(1)–C(8)	1.705(8)	Cu(2)–S(3)	3.015(2)	S(3)–C(30)	1.710(9)
		S(2)–C(19)	1.688(9)	S(4)–C(41)	1.720(8)
Кут	ω , град	Кут	ω , град	Кут	ω , град
O(1)Cu(1)N(1)	91.7(2)	O(2)Cu(2)N(4)	91.9(2)	O(3)Cu(3)N(7)	91.8(3)
O(1)Cu(1)N(10)	87.4(2)	O(2)Cu(2)N(11)	87.8(2)	O(3)Cu(3)S(3)	167.85(18)
N(1)Cu(1)N(10)	174.4(2)	N(4)Cu(2)N(11)	172.3(3)	N(7)Cu(3)S(3)	85.2(2)
O(1)Cu(1)S(1)	166.09(16)	O(2)Cu(2)S(2)	171.71(15)	O(3)Cu(3)S(4)	88.64(19)
N(1)Cu(1)S(1)	85.59(17)	N(4)Cu(2)S(2)	85.9(2)	N(7)Cu(3)S(4)	179.2(2)
N(10)Cu(1)S(1)	96.58(17)	N(11)Cu(2)S(2)	95.41(19)	S(3)Cu(3)S(4)	94.52(10)
O(1)Cu(1)O(2)	85.87(18)	O(2)Cu(2)O(1)	77.53(17)	O(3)Cu(3)S(2)	90.55(18)
N(1)Cu(1)O(2)	93.33(19)	N(4)Cu(2)O(1)	110.2(2)	N(7)Cu(3)S(2)	94.42(18)
N(10)Cu(1)O(2)	81.1(2)	N(11)Cu(2)O(1)	77.2(2)	S(3)Cu(3)S(2)	101.41(7)
S(1)Cu(1)O(2)	107.88(13)	S(2)Cu(2)O(1)	95.68(12)	S(4)Cu(3)S(2)	84.88(9)
Cu(1)O(1)Cu(2)	87.20(17)	O(2)Cu(2)S(3)	88.71(14)	Cu(3)S(3)Cu(2)	78.67(7)
Cu(2)O(2)Cu(1)	96.9(2)	N(4)Cu(2)S(3)	91.20(18)	S(2)Cu(2)S(3)	99.33(7)
		N(11)Cu(2)S(3)	81.09(19)		
		O(1)Cu(2)S(3)	154.63(12)		

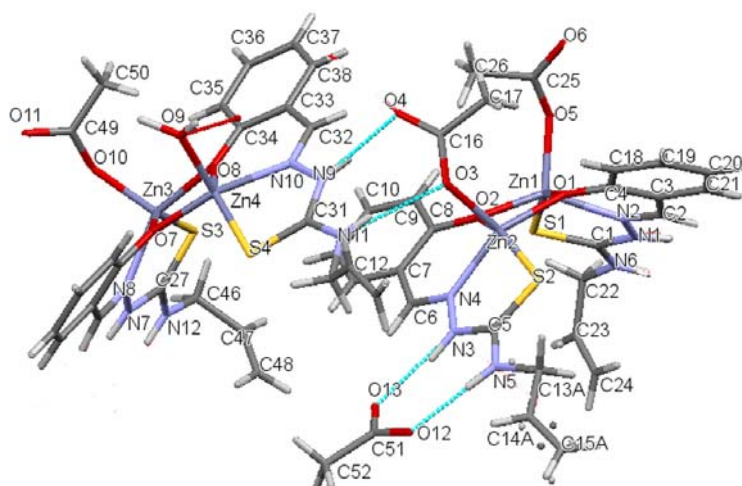


Рисунок В10 – Кристалографічно незалежна комірка комплексу **177**

атомом нітрогену іміногрупи та двома μ_2 -O депротонованого фенокисьного ядра (рис. В10). Вершину квадратно-пірамідальних поліедрів іонів цинку Zn^1 , Zn^2 і Zn^3 займають атоми кисню монодентатно координованих ацетат-

У кристалографічно незалежній комірці структури $[\text{Zn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{HL}^{23})_2]$ (177) знаходяться дві молекули біядерних КС із співвідношенням $\text{M}:\text{L}=1:1$, у яких остов викривленого квадратно-пірамідального координаційного вузла сформовано атомом сульфуру карботіоамідного фрагменту,

аніони. Для атому Zn^4 вершина квадратної піраміди побудована O^9 координованої молекули води. Довжини зв'язків $Zn-S$, $Zn-N$ та $Zn-O$ знаходяться у відповідності з літературними даними для такого типу сполук (табл. В52) [550, 551]. Стеричний вплив п'ятичленних металоциклів зумовлюють відповідні значення валентних кутів $S-Zn-N$ $82.19(13)$ - $83.34(12)^\circ$ (табл. В52). При цьому, взаємне відштовхування іонів цинку зумовлює формування кутів $\mu O-Zn-\mu O'$ $76.62(12)$ - $78.09(13)^\circ$. Відстані Zn^1-Zn^2 $3.1813(9)$ і Zn^3-Zn^4 $3.1569(9)$ Å є значно меншим за суму Ван-дер-Ваальсових радіусів (~ 4.5 Å). На значу тетрадричну деформацію координаційного вузла вказують значення валентних кутів між атомами остова квадратної піраміди та атомами її вершини $98.03(18)$ - $115.41(13)^\circ$.

В обох молекулах КС карботіоаміди координовані за класичним для них тридентатним способом в тіонній таутомерній формі з замиканням п'яти- та шестичленних хелатних металоциклів. На тіонну форму координованих лігандів вказують значення довжин зв'язків CS $1.692(5)$ - $1.707(5)$ Å та наявність атомів гідрогену при N^1 , N^6 , N^3 , N^5 , N^9 , N^{11} , N^7 , N^{12} карботіоамідного угруповання. П'ятичленні металоцикли є плоскими з

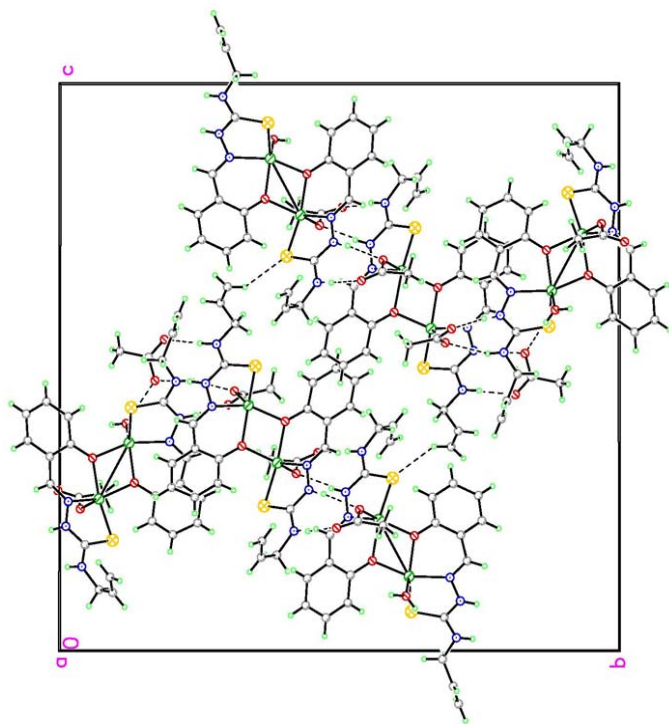


Рисунок В11 – Упаковка комплексу **177**

відхиленням від середньоквадратичних площин 0.0488 - 0.0975 Å. Шестичленні металоцикли мають конформацію конверта з двогранными кутами $20.1(2)^\circ$ - 20.8° .

Два біядерних КС в кристалографічній комірці поєднані між собою водневими зв'язками $N-H\cdots O$, утворюючи при шестичленний цикл (рис. В10, табл. В53). Крім того, молекули комплексів об'єднані між собою розгалуженою системою сильних,

міжмолекулярних переважно водневих $N-H\cdots O$ зв'язків (рис. В11, табл. В53).

Карботіоамід H_2L^{23} кристалізується в центросиметричній просторовій групі $P2_1/c$ з однією молекулою в асиметричній одиниці (табл. В51). Довжини зв'язків $\text{C}^8\text{-S}^1$ 1.685(17), $\text{C}^8\text{-N}^2$ 1.347(2), $\text{C}^8\text{-N}^3$ 1.330(2) Å відповідають тій формі ліганду, а зв'язки $\text{C}^7\text{-N}^1$ 1.285(2) та $\text{C}^{10}\text{-C}^{11}$ 1.307(3) Å є подвійними, про що також свідчать їх лінійні і кутові параметри (табл. В54). Молекула карботіоаміду містить два плоских фрагменти: *o*-гідроксiazометиновий та тіосечовинний з найменшим відхиленням від площини на 0.0015(3)-0.0103(5) Å. Торсійний кут $\text{C}^7\text{-N}^1\text{-N}^2\text{-C}^8$ між вищезазначеними площинами складає 169.90(15)°. Алільний фрагмент із значенням торсійного кута $\text{C}^8\text{-N}^3\text{-C}^9\text{-C}^{10}$ -115.57(19)°, який відповідає sp^3 гібридизації карбону C^9 , знаходиться поза площиною. Така конформація ліганду стабілізована характерними для *o*-гідроксiazометинового угруповання міжмолекулярними водневими зв'язками $\text{O}^1\text{-H}(10)\dots\text{N}^1$ (рис. В12 а, табл. В55). Вздовж осі *a* молекули H_2L^{23} утворюють шарувату структуру (рис. В12 б). Ланцюги водневих зв'язків $\text{N-H}\dots\text{S}$ та $\text{C-H}\dots\text{O}$ об'єднують молекули вздовж осі *c* (табл. В55). Водневі зв'язки $\text{N-H}\dots\text{S}$ сформували макроциклічні димери, що забезпечили стійкість даної структури.

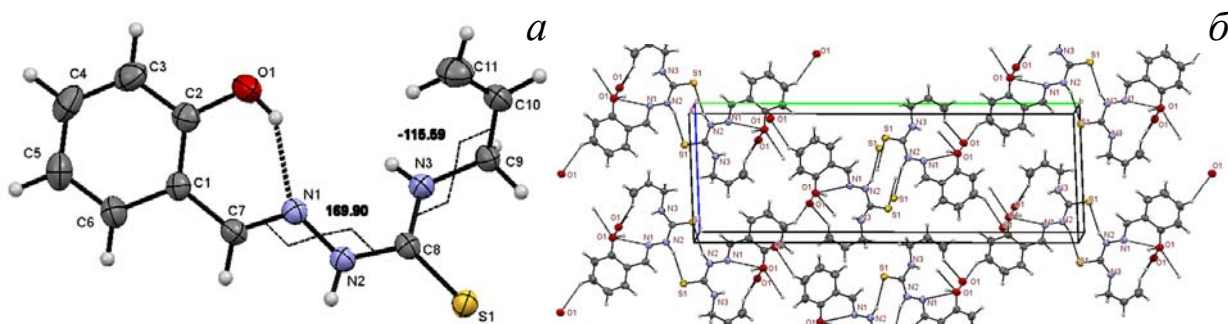


Рисунок В12 – Молекулярна структура (а) та упаковка (б) карботіоаміду H_2L^{23} . Проекцію подано вздовж осі [100].

Таблиця В51 - Кристалографічні дані та основні параметри уточнення для комплексу $\text{Zn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{HL}^{23})_2 \cdot \text{Zn}_2(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})(\text{HL}^{23})_2$ (177) та карботіоаміду H_2L^{23}

Сполука	177	H_2L^{23}
Емпірична формула	$\text{C}_{52}\text{H}_{62}\text{N}_{12}\text{O}_{13}\text{S}_4\text{Zn}_4$	$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{OS}$
Розмір кристалу, мм	0.20×0.15×0.03	0.50×0.07×0.06
Сингонія, просторова група	Моноклінна $P2_1/c$	Моноклінна, $P2_1/c$

Продовження таблиці В51

Параметри елементарної комірки (Å), град.	$a = 8.1414(12)$ $b = 28.470(4)$ $c = 27.907(4)$ $\beta = 95.858(2)$	$a = 4.32720(10)$ $b = 27.5610(8)$ $c = 9.9067(3)$ $\beta = 101.5555(16)$
Об'єм елементарної комірки, Å ³	6434.7(16)	1157.54(6)
Z, розрахована густина мг/мм ³	4, 1.500	4, 1.350
Коефіцієнт поглинання, мм ⁻¹	1.670	0.262
F(000)	2984	496
Діапазон θ , град	$1.02 \leq \theta \leq 26.34$	$2.22 \leq \theta \leq 26.55$
Обмеження індексів	$-10 \leq h \leq 10$ $-35 \leq k \leq 28$ $-34 \leq l \leq 34$	$-5 \leq h \leq 5$ $-315 \leq k \leq 34$ $-12 \leq l \leq 12$
Всього відображень/незалежних	43211/13045 [R(int) = 0.0731]	7565/2424 [R _(int) = 0.0290]
Відображень з $I > 4\sigma(I)$	6997	2424
Кількість уточнюваних параметрів	809	2424/0/157
GOOF (F ²)	0.931	1.052
R1, wR2 ($I \geq 4\sigma(I)$)*	0.0556, 0.1074	R1=0.0367, wR2=0.0829
R1, wR2 (всі відображення)*	0.1254, 0.1271	R1=0.0526, wR2=0.0901
$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$, eÅ ⁻³	0.687 / -0.379	0.236 and -0.213
Номер в ККБД	CCDC 817649 [394]	CCDC 755884 [396]

Таблиця В52 – Основні довжини зв'язків (Å) та кутові параметри (°) для КС

177

Параметр	Значення, Å	Параметр	Значення, град
Zn ⁽¹⁾ -Zn ⁽²⁾	3.1813(9)	O ⁽⁵⁾ -Zn ⁽¹⁾ -O ⁽²⁾	115.41(13)
Zn ⁽³⁾ -Zn ⁽⁴⁾	3.1566(9)	O ⁽⁵⁾ -Zn ⁽¹⁾ -O ⁽¹⁾	100.05(14)
Zn ⁽¹⁾ -O ⁽⁵⁾	1.991(3)	O ⁽²⁾ -Zn ⁽¹⁾ -O ⁽¹⁾	76.88(12)
Zn ⁽¹⁾ -O ⁽²⁾	2.000(3)	O ⁽⁵⁾ -Zn ⁽¹⁾ -N ⁽²⁾	102.80(13)
Zn ⁽¹⁾ -O ⁽¹⁾	2.069(3)	O ⁽²⁾ -Zn ⁽¹⁾ -N ⁽²⁾	139.65(13)
Zn ⁽¹⁾ -N ⁽²⁾	2.102(4)	O ⁽¹⁾ -Zn ⁽¹⁾ -N ⁽²⁾	84.45(14)
Zn ⁽¹⁾ -S ⁽¹⁾	2.4012(16)	O ⁽⁵⁾ -Zn ⁽¹⁾ -S ⁽¹⁾	104.11(11)
Zn ⁽²⁾ -O ⁽³⁾	1.990(3)	O ⁽²⁾ -Zn ⁽¹⁾ -S ⁽¹⁾	99.44(10)
Zn ⁽²⁾ -O ⁽¹⁾	2.030(3)	O ⁽¹⁾ -Zn ⁽¹⁾ -S ⁽¹⁾	154.57(10)
Zn ⁽²⁾ -O ⁽²⁾	2.051(3)	N ⁽²⁾ -Zn ⁽¹⁾ -S ⁽¹⁾	82.59(12)
Zn ⁽²⁾ -N ⁽⁴⁾	2.097(4)	O ⁽³⁾ -Zn ⁽²⁾ -O ⁽¹⁾	117.25(14)
Zn ⁽²⁾ -S ⁽²⁾	2.3669(15)	O ⁽³⁾ -Zn ⁽²⁾ -O ⁽²⁾	98.37(14)
Zn ⁽³⁾ -O ⁽¹⁰⁾	1.995(3)	O ⁽¹⁾ -Zn ⁽²⁾ -O ⁽²⁾	76.62(12)
Zn ⁽³⁾ -O ⁽⁸⁾	2.035(3)	O ⁽³⁾ -Zn ⁽²⁾ -N ⁽⁴⁾	95.81(14)

Продовження таблиці B52

Zn ⁽³⁾ -O ⁽⁷⁾	2.045(3)	O ⁽¹⁾ -Zn ⁽²⁾ -N ⁽⁴⁾	143.70(15)
Zn ⁽³⁾ -N ⁽⁸⁾	2.124(4)	O ⁽²⁾ -Zn ⁽²⁾ -N ⁽⁴⁾	84.52(14)
Zn ⁽³⁾ -S ⁽³⁾	2.3741(16)	O ⁽³⁾ -Zn ⁽²⁾ -S ⁽²⁾	105.91(12)
Zn ⁽⁴⁾ -O ⁽⁹⁾	2.014(5)	O ⁽¹⁾ -Zn ⁽²⁾ -S ⁽²⁾	100.25(10)
Zn ⁽⁴⁾ -O ⁽⁸⁾	2.024(3)	O ⁽²⁾ -Zn ⁽²⁾ -S ⁽²⁾	153.78(10)
Zn ⁽⁴⁾ -O ⁽⁷⁾	2.025(3)	N ⁽⁴⁾ -Zn ⁽²⁾ -S ⁽²⁾	83.34(12)
Zn ⁽⁴⁾ -N ⁽¹⁰⁾	2.079(4)	O ⁽¹⁰⁾ -Zn ⁽³⁾ -O ⁽⁸⁾	108.17(13)
Zn ⁽⁴⁾ -S ⁽⁴⁾	2.3780(16)	O ⁽¹⁰⁾ -Zn ⁽³⁾ -O ⁽⁷⁾	103.83(15)
S ⁽¹⁾ -C ⁽¹⁾	1.695(5)	O ⁽⁸⁾ -Zn ⁽³⁾ -O ⁽⁷⁾	77.40(13)
S ⁽²⁾ -C ⁽⁵⁾	1.692(5)	O ⁽¹⁰⁾ -Zn ⁽³⁾ -N ⁽⁸⁾	101.68(13)
S ⁽³⁾ -C ⁽²⁷⁾	1.707(5)	O ⁽⁸⁾ -Zn ⁽³⁾ -N ⁽⁸⁾	147.33(13)
S ⁽⁴⁾ -C ⁽³¹⁾	1.696(5)	O ⁽⁷⁾ -Zn ⁽³⁾ -N ⁽⁸⁾	82.92(15)
O ⁽¹⁰⁾ -Zn ⁽³⁾ -S ⁽³⁾	108.08(12)	O ⁽⁸⁾ -Zn ⁽³⁾ -S ⁽³⁾	100.48(10)
O ⁽⁷⁾ -Zn ⁽³⁾ -S ⁽³⁾	146.88(11)	N ⁽⁸⁾ -Zn ⁽³⁾ -S ⁽³⁾	82.19(13)
O ⁽⁹⁾ -Zn ⁽⁴⁾ -O ⁽⁸⁾	107.19(17)	O ⁽⁹⁾ -Zn ⁽⁴⁾ -O ⁽⁷⁾	103.39(17)
O ⁽⁸⁾ -Zn ⁽⁴⁾ -O ⁽⁷⁾	78.09(13)	O ⁽⁹⁾ -Zn ⁽⁴⁾ -N ⁽¹⁰⁾	98.03(18)
O ⁽⁸⁾ -Zn ⁽⁴⁾ -N ⁽¹⁰⁾	84.88(14)	O ⁽⁷⁾ -Zn ⁽⁴⁾ -N ⁽¹⁰⁾	155.75(16)
O ⁽⁹⁾ -Zn ⁽⁴⁾ -S ⁽⁴⁾	105.53(14)	O ⁽⁸⁾ -Zn ⁽⁴⁾ -S ⁽⁴⁾	146.26(11)
O ⁽⁷⁾ -Zn ⁽⁴⁾ -S ⁽⁴⁾	102.11(10)	N ⁽¹⁰⁾ -Zn ⁽⁴⁾ -S ⁽⁴⁾	82.67(12)

Таблиця B53 – Геометричні параметри водневих зв'язків комплексу **177**.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N ⁽¹⁾ -H ^(1N) ...O ⁽¹⁰⁾ #1	0.89(3)	1.99(3)	2.843(5)	160(4)
N ⁽³⁾ -H ^(3N) ...O ⁽¹³⁾	0.88(3)	1.88(3)	2.748(5)	169(4)
N ⁽⁵⁾ -H ^(5N) ...O ⁽¹²⁾	0.87(3)	1.90(3)	2.762(6)	177(6)
N ⁽⁶⁾ -H ^(6N) ...O ⁽¹¹⁾ #1	0.90(3)	1.90(3)	2.800(6)	173(5)
N ⁽⁷⁾ -H ^(7N) ...O ⁽⁵⁾ #2	0.85(3)	1.97(3)	2.790(5)	162(4)
N ⁽⁹⁾ -H ^(9N) ...O ⁽⁴⁾	0.86(3)	1.81(3)	2.664(5)	172(5)
N ⁽¹¹⁾ -H ^(11N) ...O ⁽³⁾	0.83(3)	2.23(4)	3.013(5)	157(5)
N ⁽¹²⁾ -H ^(12N) ...O ⁽⁶⁾ #2	0.85(3)	2.00(3)	2.843(5)	170(5)
O ⁽⁹⁾ -H ^(9O2) ...O ⁽¹³⁾ #3	0.79(4)	1.82(4)	2.571(5)	160(7)

Елементи симетрії, застосовані для генерації симетрично-залежних атомів: #1 -x+1,y+1/2,-z+1/2 #2 -x+1,y-1/2,-z+1/2 #3 x-1,y,z

Таблиця B54 – Основні довжини зв'язків (Å) та кутові параметри (°) для карботіоаміду **H₂L²³**

Зв'язки	d, Å	Кути, град.	
S(1)-C(8)	1.6847(17)	N(1)-C(7)-C(1)	122.22(15)
C(1)-C(7)	1.447(2)	N(3)-C(8)-N(2)	116.42(15)
C(2)-O(1)	1.356(2)	N(3)-C(8)-S(1)	124.36(13)

Продовження таблиці В54

C(7)-N(1)	1.285(2)	N(2)-C(8)-S(1)	119.22(13)
C(8)-N(3)	1.330(2)	N(3)-C(9)-C(10)	112.87(14)
C(8)-N(2)	1.347(2)	C(11)-C(10)-C(9)	126.47(17)
C(9)-N(3)	1.447(2)	C(7)-N(1)-N(2)	116.24(14)
C(9)-C(10)	1.490(2)	C(8)-N(2)-N(1)	121.14(14)
C(10)-C(11)	1.307(3)	C(8)-N(3)-C(9)	126.04(15)
N(1)-N(2)	1.3785(19)		

Таблиця В55 – Геометричні параметри водневих зв'язків для H_2L^{23}

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(2)-H(2N)...S(1)#1	0.87(2)	2.53(2)	3.3689(16)	161.4(17)
O(1)-H(1O)...N(1)	0.83(3)	1.92(3)	2.661(2)	147(2)
C(4)-H(4)...O(1)#2	0.95	2.56	3.369(2)	143.2

Перетворення симетрії використано для генерації еквівалентних атомів: #1 - $x+2, -y+1, -z+1$ #2 $x-1, -y+1/2, z-1/2$

Комплекс $[\text{PdL}^{23}(\text{H}_2\text{L}^{23})]$ (**184**) кристалізується у формі жовтих кристалів орторомбічної сингонії просторової групи *Pbca* (табл. В56). Відхилення від площини плоско-квадратного координаційного поліедру складає 0.0204(10) Å.

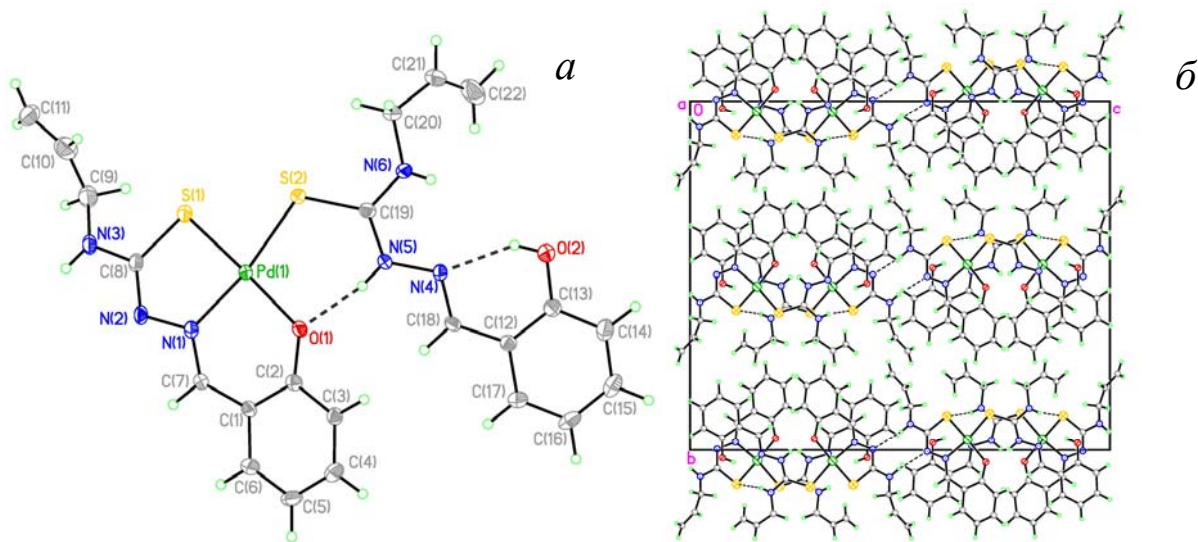


Рисунок В13 – Молекулярна структура (а) та упаковка (б) КС **184**. Проекцію подано вздовж осі [001]

Значення довжин зв'язків $\text{Pd}^1\text{-S}^1$ з $\text{Pd}^1\text{-S}^2$, $\text{S}^1\text{-C}^8$ з $\text{S}^2\text{-C}^{19}$ та $\text{N}^2\text{-C}^8$ з $\text{N}^5\text{-C}^{19}$ (табл. В57) відповідають тілній таутомерній формі тридентатно координованої молекули ліганду аналогічно КС **175** (рис. В7). Довжини

зв'язків $C^{19}-S^2$, $C^{19}-N^5$, N^5-N^4 монодентатно координованого ліганду відповідають тіонній формі карботіоаміду (табл. B57) [396]. Стереохімічна конформація молекули монодентатно координованого ліганду є ідентичною до вище описаного вільного від координації H_2L^{23} (рис. B12). Внутрішньомолекулярний водневий зв'язок $N^5-H(5N)\dots O^1$ (рис. B13 а, табл. B58) формує додатковий шестичленний псевдометалоцикл, який стабілізує комплекс. Інший внутрішньомолекулярний водневий зв'язок $O^2-H(2O)\dots N^4$ є характерним для *o*-гідроксiazометинового угруповання. В кристалічній структурі молекули КС **184** об'єднані вздовж осі *c* рядом міжмолекулярних водневих зв'язків $N-H\dots N$ (рис. B13 б, табл. B58).

Асиметрична комірка КС $[Pd(THPTh)Cl]$ (**185**) містить одну молекулу комплексу із співкристалізованою молекулою етанолу (рис. B14 а).

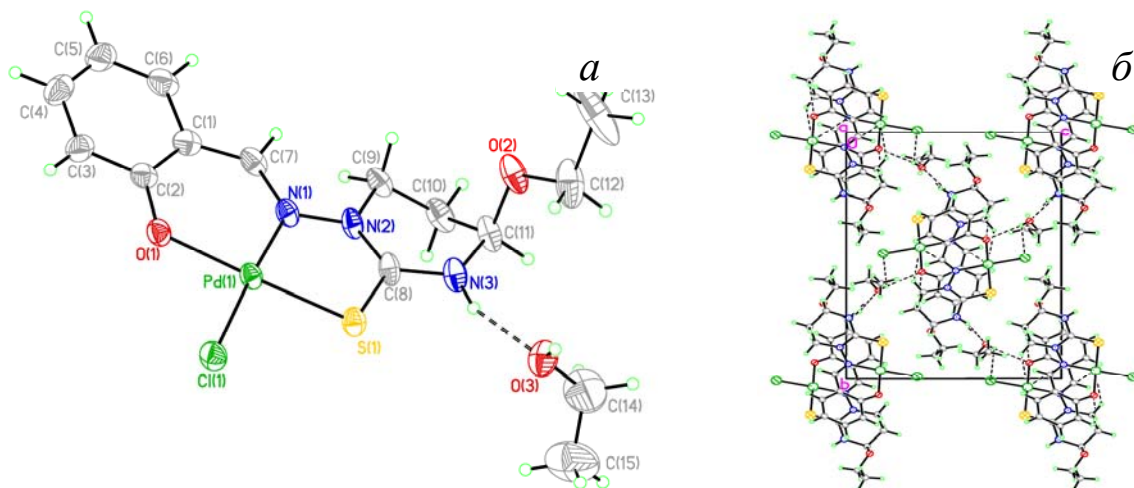


Рисунок B14 – Молекулярна структура (а) та упаковка (б) КС **185**. Проекцію подано вздовж осі *a*

Прилеглі кути плоскочватратного координаційного вузла складають $85.72-94.49^\circ$. Довжини основних зв'язків, наведених в таблиці B57, знаходяться в хорошій відповідності із спорідненими структурами. Кути $O^1-Pd^1-N^1$ та $S^1-Pd^1-N^1$ мають незначне відхилення від 90° , що пов'язано з різною напруженістю сформованих п'яти- та шестичленних металоциклів, які мають плоску геометрію з середнім відхиленням від площини $0.0303 \text{ \AA}$ (п'ятичленний) і $0.0231 \text{ \AA}$ (шестичленний). Кут між площинами металоциклів складає 5.7° . Порівняння довжин зв'язків C^8-S^1 , C^8-N^2 , N^1-N^2 , N^1-C^7 даного комплексу та ліганду свідчить про присутність незначної делокалізації

електронної густини в системі π -зв'язків комплексу між фенільним кільцем і (C=S) групою. Тетрагідропіримідін-2(1H)-тіонове кільце, утворене в умовах синтезу, має конформацію конверта з C^{10} , що виходить з площини під кутом $C^9-C^{10}-C^{11}-N^3$ $55.0(6)^\circ$. В упаковці молекули КС 210 (рис. В14 б) об'єднані в шарувату структуру з орієнтацією по типу «голова до хвоста» вздовж осі a . Кристалічна структура комплексу містить мережу водневих зв'язків N-H...O, O-H...O та O-H...Cl (таблиця В58).

Таблиця В56 - Кристалографічні дані та основні параметри уточнення для комплексів $[PdL^{23}(H_2L^{23})]$ (184), $[Pd(THPTb)Cl]$ (185)

Сполука	184	185
Брутто-формула	$C_{22}H_{24}N_6O_2PdS_2$	$C_{13}H_{16}ClN_3O_2PdS$
Молекулярна маса	574.99	420.22
Сингонія, просторова група	Орторомбічна, $Pbca$	Моноклінна, $P2_1/c$
Параметри елементарної комірки ($\text{\AA}$)	$a=7.1782(4)$ $b=23.3290(14)$ $c=27.9687(16)$	$a=8.0338(13)$ $b=17.860(3)$ $c=13.107(2)$ $\beta=105.440(3)$
Об'єм ($\text{\AA}^3$)	4683.6(5)	1812.8(5)
Z , розрахункова щільність (g/cm^3)	8, 1.631	4, 1.708
μ (mm^{-1})	1.003	1.305
$F(000)$	2336	944
Розмір кристалів (мм)	$0.29 \times 0.10 \times 0.06$	$0.48 \times 0.06 \times 0.04$
Діапазон θ для збору даних ($^\circ$)	$1.46 \leq \theta \leq 26.36$	$1.97 \leq \theta \leq 26.31$
Діапазон індексів	$-85 \leq h \leq 8$ $-29 \leq k \leq 18$ $-31 \leq l \leq 34$	$-95 \leq h \leq 10$ $-19 \leq k \leq 22$ $-15 \leq l \leq 16$
Всього відображень/незалежних	17569 / 4769 $[R_{(int)} = 0.0400]$	11749 / 3649 $[R_{(int)} = 0.0623]$
Повнота θ_{max} (%)	99.9	99.3
Макс/мін. розсіювання	0.9404 / 0.7596	0.9497 / 0.5732
Дані/restraints/параметри	4769 / 0 / 314	3649 / 1 / 227
Точність згідно параметру F^2	1.010	1.049
Остаточний показник R [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.0345$ $wR_2=0.0717$	$R_1=0.0463$ $wR_2=0.0892$
Індекс R (всі дані)	$R_1=0.0548$ $wR_2=0.0803$	$R_1=0.0840$ $wR_2=0.1027$
Найб. та найм. диф. піки, $e.\text{\AA}^{-3}$	0.760 / -0.422	0.776 / -0.595
Номер в ККБД	CCDC 755882 ^[396]	CCDC 755883 ^[396]

Таблиця В57 – Основні довжини зв'язків (Å) та кутові параметри (°) для комплексів **184, 185**

Параметр	значення, Å	Параметр	Значення, град
1	2	3	4
Pd(1)-N(1)	1.995(2)	N(1)-Pd(1)-O(1)	93.07(9)
Pd(1)-O(1)	2.037(2)	N(1)-Pd(1)-S(1)	84.52(8)
Pd(1)-S(1)	2.2360(9)	O(1)-Pd(1)-S(1)	177.51(6)
Pd(1)-S(2)	2.3258(8)	N(1)-Pd(1)-S(2)	171.04(8)
S(1)-C(8)	1.752(3)	O(1)-Pd(1)-S(2)	95.70(6)
S(2)-C(19)	1.722(3)	S(1)-Pd(1)-S(2)	86.73(3)
N(1)-C(7)	1.294(4)	C(8)-S(1)-Pd(1)	96.43(11)
N(1)-N(2)	1.401(3)	C(19)-S(2)-Pd(1)	111.40(11)
N(2)-C(8)	1.297(4)	C(7)-N(1)-N(2)	114.7(3)
N(3)-C(8)	1.353(4)	C(7)-N(1)-Pd(1)	123.9(2)
N(3)-C(9)	1.452(5)	N(2)-N(1)-Pd(1)	121.06(19)
N(4)-C(18)	1.287(4)	C(8)-N(2)-N(1)	113.3(3)
N(4)-N(5)	1.380(3)	C(8)-N(3)-C(9)	123.7(3)
N(5)-C(19)	1.325(4)	C(18)-N(4)-N(5)	115.0(3)
N(6)-C(19)	1.319(4)	C(19)-N(5)-N(4)	120.3(3)
N(6)-C(20)	1.450(4)	C(19)-N(6)-C(20)	125.9(3)
O(1)-C(2)	1.318(4)	N(2)-C(8)-N(3)	118.5(3)
O(2)-C(13)	1.349(4)	N(2)-C(8)-S(1)	124.5(2)
		N(3)-C(8)-S(1)	117.0(3)
		N(6)-C(19)-N(5)	118.9(3)
		N(6)-C(19)-S(2)	120.5(3)
		N(5)-C(19)-S(2)	120.6(2)
[Pd(THPTh)Cl] (185)			
Pd(1)-N(1)	1.981(4)	N(1)-Pd(1)-O(1)	94.49(17)
Pd(1)-O(1)	2.023(4)	N(1)-Pd(1)-S(1)	85.72(14)
Pd(1)-S(1)	2.2253(15)	O(1)-Pd(1)-Cl(1)	88.79(11)
Pd(1)-Cl(1)	2.2951(14)	S(1)-Pd(1)-Cl(1)	91.12(5)
S(1)-C(8)	1.717(6)	C(8)-S(1)-Pd(1)	97.5(2)
N(1)-C(7)	1.306(6)	C(7)-N(1)-N(2)	118.7(4)
N(1)-N(2)	1.390(6)	C(7)-N(1)-Pd(1)	123.1(4)
N(2)-C(8)	1.334(7)	N(2)-N(1)-Pd(1)	118.1(3)
N(2)-C(9)	1.466(6)	C(8)-N(2)-N(1)	116.4(4)
N(3)-C(8)	1.337(7)	C(8)-N(2)-C(9)	122.6(5)
N(3)-C(11)	1.456(7)	N(1)-N(2)-C(9)	120.8(4)
O(1)-C(2)	1.324(6)	C(8)-N(3)-C(11)	123.2(6)
O(2)-C(11)	1.412(7)	C(2)-O(1)-Pd(1)	123.6(4)
O(2)-C(12)	1.442(7)	C(11)-O(2)-C(12)	114.0(5)
C(1)-C(7)	1.417(8)	N(1)-C(7)-C(1)	127.1(5)
C(9)-C(10)	1.508(8)	N(2)-C(8)-N(3)	119.7(5)

Продовження таблиці В57

C(10)-C(11)	1.498(8)	N(2)-C(8)-S(1)	121.4(4)
C(12)-C(13)	1.521(10)	N(3)-C(8)-S(1)	118.9(5)
		N(2)-C(9)-C(10)	110.6(5)

Таблиця В58 – Геометричні параметри водневих зв'язків для КС **184**, **185**

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
[PdL²³(H₂L²³)] (184)				
N(3)-H(3N)...N(2)#2	0.81(3)	2.25(4)	3.059(4)	172(4)
O(2)-H(2O)...N(4)	0.79(4)	2.02(4)	2.708(4)	145(4)
N(6)-H(6N)...S(1)#1	0.72(3)	2.77(3)	3.338(3)	137(3)
N(5)-H(5N)...O(1)	0.82(3)	1.87(3)	2.670(3)	164(3)
[Pd(THPTh)Cl] (185)				
N(3)-H(3N)...O(3)	0.85(6)	1.93(6)	2.741(8)	159(6)
O(3)-H(3O)...O(1)#1	0.76(7)	2.31(7)	2.933(6)	139(7)
O(3)-H(3O)...Cl(1)#1	0.75(8)	2.80(9)	3.389(6)	137(8)
Перетворення симетрії використано для генерації еквівалентних атомів: #1 $x-1/2, y, -z+1/2$ #2 $-x+1, -y, -z$ (КС 210) #1 $-x+1, y+1/2, -z+3/2$ (КС 211)				