

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

На правах рукопису

Репіч Гліб Геннадійович



УДК 546.05+546.7+546.9+546.57+544.02+547-304.3+547-305

**СИНТЕЗ, БУДОВА ТА СПЕКТРАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ
КОМПЛЕКСІВ Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Pd(II), Pt(II), Ag(I)
З ПОХІДНИМИ ТІОСЕЧОВИН, ГІДРАЗОНІВ ТА
ТІОСЕМІКАРБАЗОНІВ**

02.00.01 – неорганічна хімія

ДИСЕРТАЦІЯ

на здобуття наукового ступеня

кандидата хімічних наук

Науковий керівник

Пехньо Василь Іванович

член-кореспондент НАН України

доктор хімічних наук, професор

КИЇВ-2015

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ	6
ВСТУП	7
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	14
1.1. Гідразони як ліганди в реакціях комплексоутворення з перехідними металами.....	14
1.2. Способи координації тіосемикарбазонів в різнотипних комплексах перехідних металів.....	20
1.3. π -Комплекси в координаційній хімії.....	31
1.3.1. Олефінові π -комплекси.....	31
1.3.2. n, π -Комплекси (π -комплекси хелатного типу).....	34
1.4. Формування сферичних поліядерних структур як приклад утворення комплексів «не прогнозованої» будови.....	36
1.5. Координаційні сполуки Pd(II) та Pt(II) в медицині.....	40
1.6 Висновки до розділу 1.....	44
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ	47
2.1 Вихідні реактиви.....	47
2.2 Синтез вихідних тіосечовин, гідразонів, тіосемикарбазонів та їх ідентифікація.....	48
2.3 Методи дослідження координаційних сполук.....	50
2.4 Методики синтезу координаційних сполук Pd(II), Pt(II), Ag(I) та Cu(I) з алілтіосечовинами: N-алілморфолін-4-карботіоамідом (HL^1), 1-аліл-3-третбутил тіосечовиною (HL^2) та N-(піридин-2-іл)морфолін-4-карботіоамідом (HL^3).....	52
2.5 Методики синтезу координаційних сполук Cu(II), Ag(I) з похідними гідразону саліцилового альдегіду ($H_2L^4-H_2L^6$).....	55
2.6 Методики синтезу координаційних сполук Fe(III), Co(III), Ni(II), Cu(II), Ag(I) з саліциліденгідразоном алілтіосемикарбазону (H_2L^7).....	58
2.7 Методики синтезу координаційних сполук Pd(II) з 2-(5,6-диметил-	

4-оксо-3,4,4а,7а-тетрагідротієно[2,3-d]піримідин-2-іл)-N- фенілгідразинкарботіоамідом (H_2L^8).....	60
2.8 Висновки до розділу 2.....	60
РОЗДІЛ 3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ	61
3.1 Молекулярна будова та спектральні харатктеристики π -комплексів Pd(II), Pt(II) та Ag(I) з аліловмісними тіосечовинами HL^1 та HL^2	61
3.1.1 Склад та структура моноядерних π -комплексів (2.1–2.4) Pd(II), Pt(II) з аліловмісними тіосечовинами HL^1 та HL^2 за даними РСА...	63
3.1.2 ЯМР 1H (^{13}C) спектральні характеристики комплексів 2.1–2.4.....	66
3.1.3 Склад та структура полімерних π -комплексних сполук Ag(I) (2.5, 2.6) з аліловмісною тіосечовиною HL^1 за даними РСА.....	72
3.1.4 ЯМР 1H (^{13}C) спектральні характеристики полімерних π - комплексів (2.5, 2.6).....	74
3.1.5 Структура комплексу Ag(I) з 1-аліл-3-третбутилтіосечовиною (2.7).....	76
3.1.6 ЯМР 1H спектральна характеристика комплексу Ag(I) з 1-аліл-3- третбутилтіосечовиною (2.7).....	78
3.2 Особливості комплексоутворення $CuCl_2$ з N-(піридин-2- іл)морфолін-4-карботіоамідом та молекулярна будова утвореної сполуки.....	79
3.2.1 Структура комплексу Cu(II) з N-(піридин-2-іл)морфолін-4- карбоамідом (2.8).....	81
3.3 Молекулярна будова та структура комплексних сполук Cu(II) та Ag(I) з гідразонами саліцилового альдегіду $H_2L^4-H_2L^6$	82
3.3.1 Характеристика моно- та біядерних комплексних сполук Cu(II) з гідразоном саліцилового альдегіду H_2L^4 (2.9–2.12) за даними ІЧ- спектроскопії.....	88
3.3.2 Характеристика комплексних сполук 2.9–2.12 за даними	

спектроскопії дифузного відбиття та ЕСП їх етанольних розчинів.....	90
3.3.3 Структура комплексів 2.9 – 2.12 за даними РСА	93
3.3.4 Структура моноядерних комплексів Ag(I) з H_2L^4 (2.13), H_2L^6 (2.15) та координаційного 3D-полімеру Ag(I) з H_2L^5 (2.14) за даними РСА.....	100
3.4 Молекулярна будова та спектральні характеристики координаційних сполук Fe(III), Co(III), Ni(II), Cu(II), Ag(I) з саліциліденгідразоном алілтіосемикарбазону H_2L^7 (2.16–2.21).....	106
3.4.1 Склад та структура комплексів 2.16–2.21 за даними РСА.....	112
3.4.2 Характеристика комплексних сполук (2.16–2.20) за даними ІЧ-спектроскопії.....	122
3.4.3 Характеристика комплексних сполук (2.16–2.20) за даними електронних спектрів поглинання.....	123
3.4.4 Рентгенофотоелектронна спектроскопія комплексів Fe(III), Co(III), Ni(II) з H_2L^7 (2.17, 2.19, 2.20).....	125
3.4.5 ЯМР 1H (^{13}C) спектральна характеристика комплексів Ni(II), Co(III) та Ag(I) з H_2L^7 (2.18, 2.20, 2.21).....	127
3.4.6 MALDI-TOF мас-спектрометрія комплексів 2.17 та 2.20	132
3.5 Молекулярна будова, ІЧ, ЕСП та ЯМР характеристика комплексів Pd(II) з заміщеним тіосемикарбазоном H_2L^8 (2.22, 2.23).....	133
3.5.1 Інфрачервона спектроскопія H_2L^8 та комплексу 2.22	136
3.5.2 Електронна спектроскопія H_2L^8 та комплексу 2.22	137
3.5.3 ЯМР 1H спектроскопія вихідного H_2L^8 та комплексу 2.22	139
3.5.4 Структура комплексів 2.22 та 2.23 за даними РСА.....	140
3.6 Висновки до розділу 3.....	143
РОЗДІЛ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ π-КОМПЛЕКСІВ Pd(II), Pt(II) З N-АЛІЛТІОСЕЧОВИНАМИ НА ПУХЛИННІ КЛІТИНІ ЛІНІЇ HELA ТА ДНК ПЛАЗМІДУ pUC19 В УМОВАХ «IN VITRO»	149
4.1 Дослідження впливу π -комплексів Pd(II), Pt(II) на основі	

N-алілтіосечовин на пухлинні клітині лінії HeLa в умовах « <i>in vitro</i> ».....	149
4.2 Взаємодія ДНК плазмиду pUC19 з комплексами 2.1-2.4	152
4.3 Висновки до розділу 4.....	155
ВИСНОВКИ	156
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	159
ДОДАТОК А	180

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

КС – координаційні сполуки

ВКС – внутрішньокмплексні сполуки

ТСК – тіосемикарбазон(и)

РСА – рентгеноструктурний аналіз

ІЧ – інфрачервона спектроскопія

ЕСП – електронні спектри поглинання

ЯМР ^1H – ядерний магнітний резонанс (на ядрах протонів)

ЯМР ^{13}C – ядерний магнітний резонанс (на ядрах вуглецю ^{13}C)

ТМС – тетраметилсилан

ЖМКО – жорсткі і м'які кислоти і основи.

КССВ – константа спіні спінової взаємодії

АГСА – ацилгідразони саліцилового альдегіду

СГБК – саліциліденгідразон бензойної кислоти

СГФОК – саліциліденгідразон фенілоцтової кислоти

СГНК – саліциліденгідразон нікотинової кислоти

СГІНК – саліциліденгідразон ізонікотинової кислоти

СП – смуги поглинання

ППЗ – (електронні) переходи з переносом заряду

ППЗЛМ – переходи з переносом заряду з ліганду на метал

ТПГКТА – тієнопіримідингідразінкарботіоамід

ЦА – центральний атом

АММТ – 4-аміно-3-меркапто-5-метил-1,2,4-триазол

EtBr – етидій бромід

ВСТУП

Координаційні сполуки перехідних металів, що входять до складу активних центрів (Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}) багатьох ферментів і відіграють важливу роль в метаболічних процесах живих організмів, а також Pd^{2+} , Pt^{2+} , Ag^+ , комплекси яких привертають увагу як ефективні протипухлинні та/або антибактеріальні препарати, представляють науковий інтерес для фундаментального та прикладного аспекту координаційної хімії. Вибрані для дослідження d-метали відрізняються електронною будовою, координаційною здатністю та спорідненістю до донорних атомів, що робить їх оптимальними об'єктами в дослідженні конкурентної координації полідентатних лігандів та обумовлює можливість формування різнотипних за складом та будовою комплексних сполук.

Інтерес до синтезу і вивчення будови нових комплексних сполук на основі функціонально заміщених похідних тіосечовин, гідразонів та тіосемикарбазонів викликаний наявністю в складі їх молекул кількох донорних (S, -C=C-, O,N,O- та O,N,S-) центрів різних функціональних груп, геометрія розташування яких обумовлює можливість формування стійких п'яти- та шестичленних хелатних металоциклів. Крім того, наведені ліганди здатні утворювати димерні, тримерні та полімерні структури завдяки формуванню зв'язків (M-ONO-M), (M-ONS-M), (M-S-M), (M-O-M), що має особливе значення в координаційній хімії, так як на їх основі проводять вивчення впливу атомного оточення на стереохімію координаційних поліедрів та модифікацію фізико-хімічних властивостей комплексів. Вони відносяться до речовин з високою біологічною активністю, а їх заміщені похідні та металокомплекси на їх основі мають широке застосування в аналітичній хімії, біохімії, каталізі та медицині. Використані в роботі N-алілтіосечовини містять в складі своїх молекул подвійний (C=C) зв'язок, що робить можливим отримання на їх основі n, π -хелатних координаційних сполук (при взаємодії з «м'якими кислотами» Льюїса Pd^{2+} , Pt^{2+} , Ag^+), які відомі як інтермедіати та каталізатори в деяких реакціях гідрогенізації,

ізомеризації, окиснення та полімеризації олефінів. Проте біологічна активність їх майже не досліджена. Цей факт, разом з сильним транс-впливом подвійного (C=C) зв'язку та тіоуреїдного угруповання, робить перспективним використання N-алілтіосечовин як «несучих» лігандів для синтезу координаційних сполук паладію і платини з протираковою активністю, що може дозволити обійти механізм резистентності деяких типів пухлин, зумовленого зв'язуванням комплексів Pd(II) і Pt(II) з тіолвмісними сполуками в цитоплазмі клітин, за рахунок т. з. «антисинергізму» в транс-впливі. Тому дослідження нових сполук проводили за схемою синтез→склад→будова→властивості→функція.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана відповідно до планів науково-дослідних робіт Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України в рамках держбюджетних тем: «Закономірності комплексоутворення (синтез, спектрально-структурна характеристика) різнофункціональних, гетерометальних координаційних сполук дорогоцінних та 3d-металів з модифікованими біоактивними лігандами (фосфоновими, гідроксамовими, амінокислотами, карботіоамідами та інш.)» (державний реєстраційний номер 0110U004514, 2011–2015 рр.); «Стратегія і шляхи хімічної гібридизації функціональних систем і речовин» (державний реєстраційний номер 0112U002295, 2012–2016 рр.); та конкурсних тем: «Фізико-хімічні основи синтезу та спектрально-структурна характеристика різнофункціональних нанорозмірних координаційних сполук d-металів» (державний реєстраційний номер 0110U003782, 2010–2014 рр.); «Різнофункціональні нанорозмірні координаційні сполуки d-металів на основі заміщених тіосечовин та гідроксиімінів» (державний реєстраційний номер 0115U001422, 2015–2019 рр.).

Мета і задачі дослідження. Мета дослідження полягала в синтезі, дослідженні спектральних та структурних характеристик нових моно-, бі-, та поліядерних координаційних сполук Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Pd(II), Pt(II)

та Ag(I) з функціонально-заміщеними похідними тіосечовин, гідразонів та тіосемикарбазонів; визначенні факторів, що впливають на склад і будову синтезованих сполук, а також біологічної активності комплексів Pd(II), Pt(II) на основі N-алілтїосечовин.

Для досягнення даної мети необхідно було вирішити наступні задачі:

- розробити методики синтезу та виділити в твердому стані моно-, бі-, та поліядерні комплекси Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Pd(II), Pt(II) та Ag(I) з O,N,S-вмісними похідними тіосечовин, гідразонів та тіосемикарбазонів при варіації різних умов синтезу (рН середовища, концентрації та співвідношення вихідних компонентів, природи розчинника);
- встановити склад та будову синтезованих координаційних сполук: визначити геометрію поліедру, спосіб координації лігандів та місце локалізації координаційного зв'язку;
- визначити фактори, що впливають на взаємний перехід таутомерних форм лігандів при комплексоутворенні, та встановити структурні параметри, які характеризують координацію лігандів у відповідній таутомерній формі;
- проаналізувати вплив умов синтезу, природи металів та лігандів на склад і будову отриманих комплексів;
- визначити вплив π -комплексів Pd(II), Pt(II) з N-алілтїосечовинами на культури ракових клітин та їх взаємодію з ДНК в умовах «*in vitro*».

Об'єкти дослідження – координаційні моно-, бі-, та поліядерні сполуки Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Pd(II), Pt(II), Ag(I) з похідними тіосечовин, гідразонів та тіосемикарбазонів.

Предмет дослідження – синтез, склад, молекулярна будова, спектральні характеристики нових комплексних сполук на основі N-алілтїосечовин, гідразонів та тіосемикарбазонів. Цитотоксична, цитостатична, проапоптична активність та взаємодія ДНК з π , π -хелатними комплексами Pd(II), Pt(II) на основі N-алілтїосечовин «*in vitro*».

Методи дослідження. Елементний хімічний аналіз (C, H, N, S, Cl) застосовано для визначення складу синтезованих сполук, електронна спектроскопія та ядерний магнітний резонанс на ядрах ^1H ^{13}C – для встановлення способу координації ліганду в розчинах та підтвердження чистоти утворених координаційних сполук, інфрачервона, рентгенофотоелектронна спектроскопія – для встановлення способу координації лігандів в твердому стані, рентгеноструктурний аналіз – для встановлення молекулярної та кристалічної структури синтезованих сполук, MALDI-TOF мас-спектрометрія – для визначення маси молекулярного йона синтезованих сполук, МТТ-тест та проточна цитофлуориметрія – для визначення цитотоксичної та антипроліферативної активності вихідних реагентів та синтезованих комплексів на культурі клітин HeLa «*in vitro*».

Наукова новизна одержаних результатів. Синтезовано та виділено в кристалічному стані 22 нові комплексні сполуки Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Pd(II), Pt(II), Ag(I) з функціонально заміщеними похідними тіосечовин, гідразонів та тіосемикарбазонів. Будову всіх комплексів встановлено методом монокристалічного РСА.

На основі N-алілтіосечовин синтезовано шість π , π -хелатних комплексів Pd(II), Pt(II) та Ag(I). Встановлено, що π -комплекси Ag(I), на відміну від π -комплексів Pd(II), Pt(II), мають 1D-полімерну будову та, в залежності від розчинника, в якому проводили синтез, відрізняються способом координації нітрат аніонів та упаковкою молекул в кристалічній ґратці. Виявлено, що на відміну від моноядерних π -комплексів Pd(II), Pt(II), полімерні комплекси Ag(I) є нестійкими при розчиненні в ДМСО та зазнають руйнування зв'язку метал-олефін через перекоординацію центрального атома молекулами розчинника, що підтверджується даними спектрів ЯМР.

Вперше отримано сферичний 12-ти ядерний комплекс Ag(I) на основі N-аліл-N'-третбутилтіосечовини, структура якого стабілізована розміщенням в центрі сфери сульфат-аніоном, що утворює слабкі додаткові координаційні

зв'язки з кожним атомом аргентуму. Сфера складається з 6 чотирикутників і 8 шестикутників, що надає їй схожості з будовою фулерену.

Для ацилсаліциліденгідразонів та тіосемикарбазонів досліджено вплив умов синтезу на спосіб координації молекул ліганду та будову утворених КС. Так, на основі N'-(2-гідроксибензиліден)-2-фенілацетогідразиду, в залежності від вихідної солі Cu^{2+} , концентрації реагентів, розчинника, рН та присутності гетеролігандів синтезовано 4 різні координаційні сполуки Cu^{2+} . З N-аліл-2-(2-гідроксибензиліден)гідразинкарботіоамідом досліджено вплив таутомерної форми координованого ліганду на будову координаційного поліедру утвореного комплексу. На прикладі взаємодії AgNO_3 з N-аліл-2-(2-гідроксибензиліден)гідразинкарботіоамідом, N'-(2-гідроксибензиліден)нікотин- та ізонікотинацетогідразидами показано вплив конкурентної координації на місце локалізації координаційного зв'язку в утворених координаційних сполуках.

Вперше досліджено вплив π , π -хелатних комплексів Pd(II), Pt(II) з N-алілтіосечовинами на культури клітин HeLa та їх взаємодію з ДНК «*in vitro*».

Практичне значення одержаних результатів. Оскільки структуру всіх отриманих сполук встановлено методом РСА, кореляція структурних даних з ІЧ, ЕСП, РФС, ЯМР ^1H , ^{13}C спектральними характеристиками координаційних сполук та результатами їх MALDI-TOF мас-спектрометрії може бути застосована для ідентифікації сполук схожої будови, а також як наглядний експериментальний матеріал для викладачів ВНЗ при викладанні спецкурсів «Координаційна хімія перехідних металів», «Фізико-хімічні методи дослідження комплексних сполук», «Синтез і спектроскопія неорганічних сполук», тощо.

Дані рентгеноструктурних досліджень всіх синтезованих сполук задепоновано в Кембриджській базі структурних даних, що вносить суттєвий вклад в розвиток координаційної хімії.

Досліджено та встановлено біологічну активність чотирьох π , π -хелатних комплексів Pd^{2+} , Pt^{2+} з N-алілтіосечовинами в скринінговій системі

культивованих клітин Hela (рак шийки матки людини) та їх взаємодію з ДНК плазмиду pUC19 в умовах «*in vitro*». Результати показали високий цитотоксичний/цитостатичний ефект та проапоптичний вплив всіх досліджуваних сполук, найбільш ефективним з яких виявився комплекс Pd²⁺ з N-алілморфолін-4-карботіоамідом, який, крім того, проявив найбільшу здатність до зв'язування та розщеплення ДНК. Отримані дані біологічних досліджень роблять перспективними подальші дослідження п,π-хелатних координаційних сполук Pd²⁺, Pt²⁺ з N-алілтїосечовинами як потенційних прекурсорів протиракових препаратів.

Особистий внесок здобувача. Дисертантом виконано експериментальну роботу по синтезу та рентгеноструктурному дослідженню монокристалів комплексних сполук, проведено розшифровку 23 структур, записано спектри ІЧ, ЕСП, проаналізовано дані ІЧ-, ЕСП, ЯМР ¹H, ¹³C спектроскопії, узагальнено та систематизовано дані літературного огляду, оформлено матеріали дисертаційної роботи.

Синтез органічних лігандних систем, елементний аналіз, запис спектрів ЯМР ¹H, ¹³C досліджуваних сполук проведено в Інституті органічної хімії НАН України у співробітництві з к.х.н., ст.н.с. Зборовським Ю.Л., к.х.н., ст.н.с. Орисик В.В. та з консультацією д.х.н, проф. Вовком М.В. Уточнення структур проведено у співробітництві з к.х.н. Бонь В.В. (Department of Inorganic Chemistry, Dresden University of Technology) та к.х.н. Дьяконенко В.В., д.х.н., проф. Шишкіним О.В. (Інститут монокристалів НАН України, м. Харків). РФС записано в Інституті металофізики ім. В.Г. Курдюмова НАН України к.фіз.-мат.н., с.н.с. Кордубаном О.М. Дослідження цитотоксичної та проапоптичної дії π-комплексів Pd(II), Pt(II) та їх вплив на реплікацію ДНК проведено у співробітництві з д.б.н., проф. Гарманчук Л.В. (навчально-науковий центр «Інститут біології» Київського національного університету імені Тараса Шевченка) та к.х.н, ст.н.с. Пальчиковською Л.Г. (Інститут молекулярної біології і генетики НАН України).

Постановку завдання, мету проведення досліджень, обговорення і узагальнення отриманих результатів, остаточну інтерпретацію експериментальних даних та оформлення публікацій проведено спільно з науковим керівником, член-кореспондентом НАН України, д.х.н., проф. Пехньо В.І. та к.х.н., ст.н.с. Орисик С.І. Автор висловлює подяку усім співавторам за сприяння в роботі та цінні поради при написанні статей та дисертації, а також к.х.н. Шишкіній С.В. (Інститут монокристалів НАН України, м. Харків) за наданий доступ до бази структурних даних, надання цінних консультацій при роботі на монокристалічному дифрактометрі та д.х.н. ст.н.с. Русанову Е.Б. (Інститут органічної хімії НАН України, м. Київ) за навчання роботи на даному приладі.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертації представлені та обговорені на наукових конференціях: XXIII Українській конференції з органічної хімії (16-20 вересня 2013 р., м. Чернівці), Всеукраїнській науковій конференції студентів та аспірантів Каразинські хімічні читання (22–25 квітня, Харків 2013, 2014 рр.), конференції молодих дослідників ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України (17 листопада 2014 р., м. Київ), XIX Українській конференції з неорганічної хімії за участю закордонних учених (7–11 вересня 2014, м. Одеса), всеукраїнській конференції з міжнародною участю «Хімія, фізика і технологія поверхні» (13-15 травня 2015 р., м. Київ).

Публікації. За результатами дисертаційної роботи опубліковано 5 статей у фахових вітчизняних та зарубіжних виданнях, тези 7 наукових доповідей на міжнародних та вітчизняних наукових конференціях.

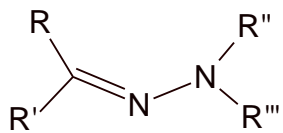
Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається із вступу, 4 розділів, висновків, додатку (що містить 46 таблиць), списку цитованої літератури (211 найменувань). Робота викладена на 203 сторінках друкованого тексту; містить 93 рисунки та 21 таблицю.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Гідразони, як ліганди в реакціях комплексоутворення з перехідними металами

Гідразони – сполуки, молекули яких містять гідразонне угруповання



. Вони відносяться до класу азометанів та відрізняються від них наявністю двох атомів нітрогену, зв'язаних між собою.

Хімія гідразонів розпочала інтенсивно розвиватися в середині минулого століття. Результати перших досліджень узагальнені в монографії Китаєва Ю.П. і Бузикіна Б.І «Гидразоны» [1]. З того часу проводяться інтенсивні дослідження хімічних властивостей гідразонів та їх координаційних сполук [2]. За останні роки інтерес до гідразонів та комплексних сполук на їх основі знову зріс [3–9], що зумовлено виявленим широким спектром їх біологічної активності: протитуберкульозної, протибактеріальної, протигрибкової, протипухлинної, протівірусної та ін [8–11]. Багато з них використовуються в медпрактиці (фтивазид, салюзид, які відомі як протитуберкульозні препарати) та сільському господарстві [5]. Крім того відомо що, координаційні сполуки гідразонів проявляють каталітичні [12], люмінесцентні [13] та магнітні [14] властивості.

В огляді [15] показано, що в залежності від умов проведення синтезу, природи металу та природи замісників, ацилгідразони саліцилового альдегіду (саліциленгідразони) можуть утворювати з іонами металів щонайменше чотири типи координаційних сполук **A**, **B**, **C**, **D**, (рис. 1.1). Проведений нами пошук структур на основі даного класу органічних реагентів з Кембриджської бази даних [16] за 2015 рік дав змогу проаналізувати це твердження, показав існування і інших додаткових способів координації та дав можливість проаналізувати вплив функціональних модифікацій молекули гідразону на утворення координаційних сполук.

Відомо, що O,N,O-координація ацилгідрозонів саліцилового альдегіду (АГСА) в характерній для них кетонній чи енольній таутомерних формах (**A** і **B**) є типовою для даного класу лігандів. Входження їх до складу комплексів в кето- чи енольній формі залежить від умов синтезу та природи замісника R. Реалізація такого способу координації з широким рядом йонів перехідних металів призводить до утворення біс- [17, 18] чи тріслігандних (для лантанідів) [19, 20] координаційних сполук. При співвідношенні M:L=1:1 вони здатні утворювати комплекси, в яких вільні координаційні положення центрального атому займають аніонні [12, 17, 21] чи нейтральні [13, 22] молекули іншого гетероліганду або розчинника [12, 21]. Здатність таких лігандних систем до амідно-імідольної таутомерії робить можливою координацію їх як у вигляді моно- (**A**) чи дианіону (**B**), так і в молекулярній формі (**A_b**) без депротонування.

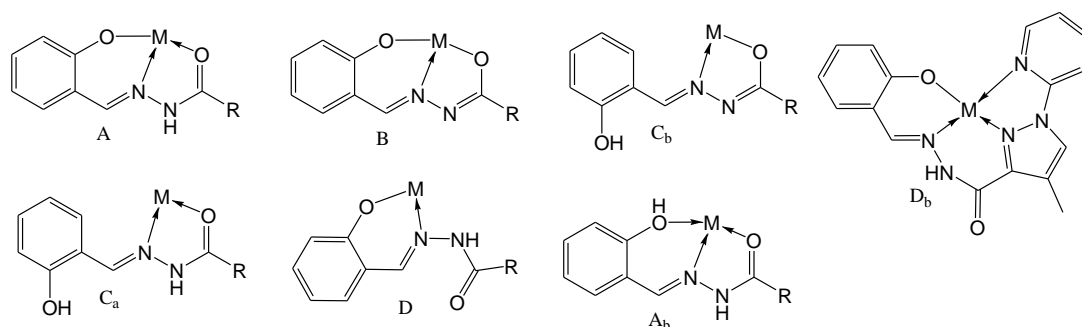
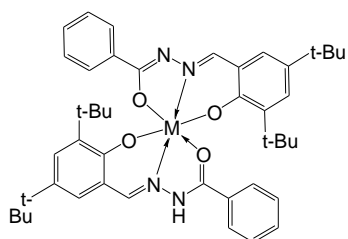


Рис. 1.1. Способи координації гідрозонів саліцилового альдегіду.

Відомі випадки різнотипної координації молекул гідрозону. Так в роботах [23-25] показана можливість реалізації одночасно декількох типів координації гідрозонів в молекулах комплексів (**A** і **B**) з йонами Fe^{3+} , Mn^{3+} , Ni^{2+} з утворенням моно- та поліядерних КС. Одна молекула ліганду координувана в енольній, друга – в кетоформі, що призводить до утворення ВКС з йонами металів зі ступінем окиснення +3 (1.1). Цікавою особливістю будови 9-ядерної ВКС Ni(II) з ГСА є координація молекул ліганду одночасно в енольній і кето-формі. При цьому відповідне співвідношення таутомерних форм гідрозону в комплексі забезпечує загальну електронейтральність координаційної сполуки [25].

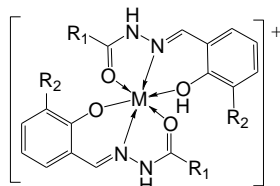
В роботах [26, 27] наведено дані про утворення координаційних сполук Co(II) та Ni(II) катіонного характеру з різнотипною координацією молекул ГСА: обидві молекули ліганду координовані по типу А в кетонній таутомерній формі, але одна координована з депротонізацією (ОН) групи фенокиського ядра, що забезпечує її функціонування в ролі одноосновної кислоти, а друга – в молекулярній без депротонування (1.2).

Координація АГСА за способом С без участі в комплексоутворенні



M = Fe³⁺, Mn³⁺

1.1



M = Ni(II)
Co(II)

R₁ = CH₃, C₆H₅ R₂ = OH,
OCH₃

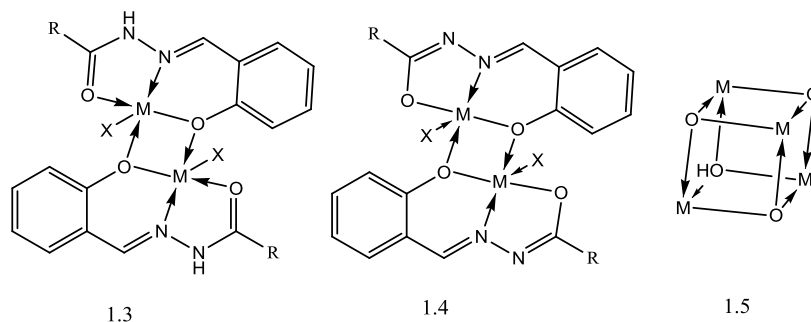
1.2

(ОН) групи саліцилового фрагменту зафіксована в комплексах з «м'якими» кислотами Льюїса, зокрема Re(I) і Ru(II) [28, 29] з координацією молекул

ліганду, в залежності від умов синтезу, як в енольній так кетонній формі (С_а та С_б). Відомий також комплекс Zn(II) з аналогічною координацією АГСА. Останній отримано перекристалізацією з піридину звичайного октаедричного комплексу з (О,N,O) координацією, внаслідок чого молекули піридину замістили ОН-групи саліцилового фрагменту в молекулі вихідного октаедричного комплексу [30]. Причому некоординована ОН-група приймає участь в утворенні внутрішньомолекулярного водневого зв'язку з некоординованим гідратидним атомом нітрогену.

Координація за способом **D** не характерна для простих (незаміщених) саліциліденгідразонів (**D_a**), і реалізується тільки у тому випадку, коли замісник R містить інші донорні атоми в такому положенні, що робить не вигідним утворення 5-членного металохелату з атомами нітрогену азометинової і кисню карбонільної груп (**D_б**) [31, 32]. Цікавою є висока здатність таких заміщених лігандних систем до конкурентної координації: спосіб (**D_б**) реалізується в комплексах Cu²⁺, який є середньою кислотою по класифікації Льюїса, тоді як з більш жорсткими кислотами як Мо⁶⁺ та V⁵⁺ координація відбувається за стандартним (О, N, O) способом.

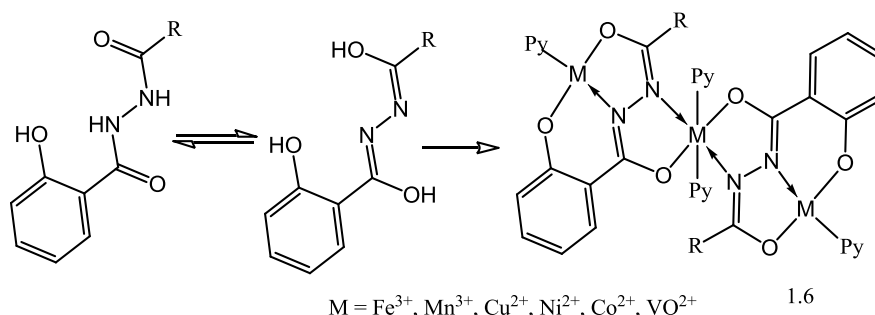
Слід відмітити схильність саліциліденгідразонів до утворення біядерних координаційних сполук з широким спектром перехідних металів (Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Mn(II), Cd(II) та ін. [33, 34] в яких атом оксигену депротонованої (ОН) групи саліцилового фрагменту виступає в ролі μ_2 (місткового) донорного атому (1.3, 1.4). Молекула ліганду, в залежності від умов синтезу, може входити до складу комплексу як в енольній, так і в кето формі. З йонами Cu^{2+} показана можливість утворення координаційних сполук, в яких реалізується максимальна донорна здатність μ_3 -оксигену депротонованої (ОН) групи фенокисьного ядра, що призводить до утворення кубаноподібних металокаркасів [35, 36] і свідчить про високий ефективний негативний заряд на цьому атомі (1.5). В якості місткового атому може виступати і карбонільний оксиген, але тільки за умов розташування донорного атому замісника R в α -положенні, що забезпечує утворення хелатного металоциклу (див далі).



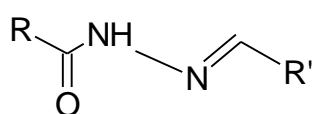
Модифікація замісників гідрозогрупи шляхом введення додаткових донорних центрів різних функціональних груп збільшує дентатність та розширює координаційну здатність гідразонів.

Введення додаткового карбонільного фрагменту до складу азометинової групи гідразону зумовлює (у відповідних умовах синтезу КС) можливість переходу його в енольну форму з утворенням додаткової (ОН) групи, що забезпечує формування бі-, три-, поліядерних комплексів (найбільш розповсюджені трьохядерні) та багатоядерних металомакроциклічних ансамблів, в яких ліганд координований до одного атому металу тридентатно за стандартним (O,N,O)-способом, а до другого – бідентатно через депротоновану додаткову (ОН) групу та вільний від

координації атом нітрогену гідразонового фрагменту [37–41]. Слід зазначити, що такий спосіб координації реалізується лише в лужному середовищі, яке забезпечує перехід гідразону в енольну форму (1.6).

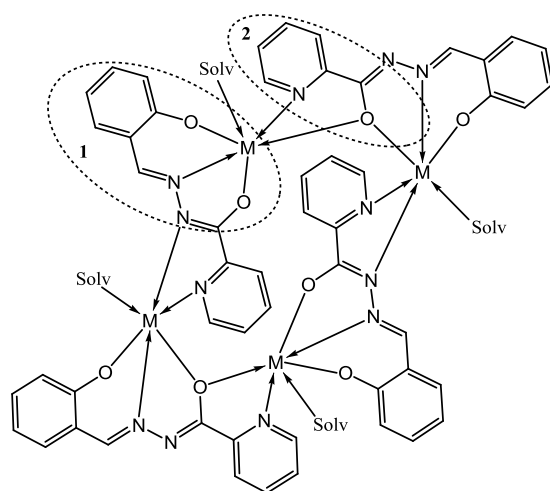


При модифікації замісників в гідразонах карбонових кислот



функціональними групами, що містять донорні атоми в α -

положенні до гідразогрупи, збільшується дентатність гідразонів та їх координаційна здатність завдяки можливості обертання замісника навколо одинарного (C–C) зв'язку. Так, при взаємодії саліциліденгідразону



M = Cu²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, VO²⁺ 1.7

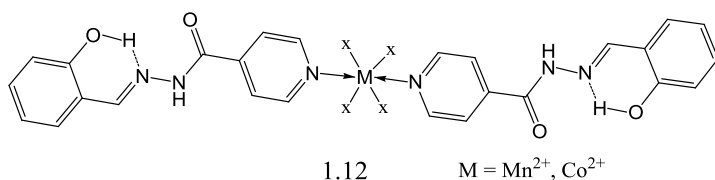
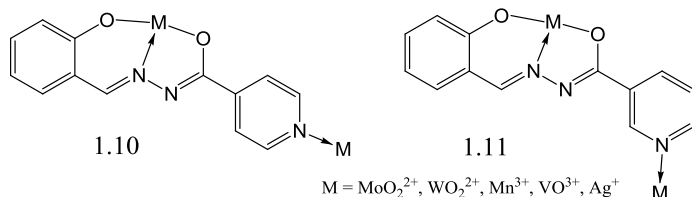
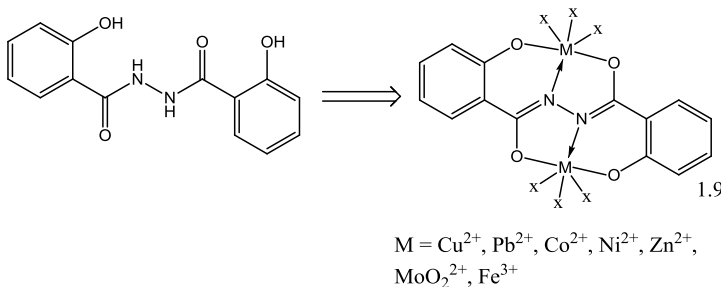
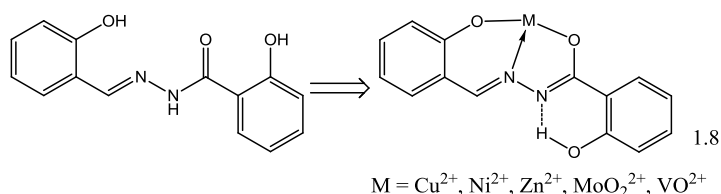
піколінової кислоти, (містить α -піридиніл) з іонами Cu²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, VO²⁺ відбувається утворення комплексів з координацією лігандів по типу «голова» до «хвоста», в якому координаційне оточення металу сформоване (O,N,O)-атомами першої молекули ліганду та (N,O)-атомами «хвоста» другої молекули ліганду [42–

44]. В результаті відбувається утворення 4-ядерного ансамблю, в якому μ 2-O енольної групи виступає в ролі містка, який з'єднує два атоми металу (1.7).

Слід зазначити, що, як і в попередньому випадку, такий спосіб координації можливий тільки за умов переходу гідразону в енольну таутомерну форму, що забезпечує доступність для координації другого атому нітрогену гідразонного фрагменту. Такий тип лігандів використовується для синтезу цілого ряду багатоядерних та полімерних комплексів перехідних

металів [45, 46]. Водночас з цим, відома робота, в якій показано, що в комплексах з жорсткою кислотою Льюїса Mo(VI), координація даного гідрозону здійснюється за стандартним (O,N,O)-способом [47]. При цьому, нітроген α -піридинілу залишається не задіяним в координації.

При введенні до складу молекули АГСА замість α -піридинілу додаткового фенокисьного ядра в α -положенні до гідрозогрупи координація гідрозону здійснюється за стандартним (O,N,O)-типом. (ОН) група фенокисьного ядра не задіяна в координації, але бере участь у формуванні внутрішньомолекулярного водневого зв'язку з атомом нітрогену гідрозогрупи (1.9). Слід відмітити, що такий АГСА перебуває в енольній



таутомерній формі, навіть за умов синтезу комплексів в нейтральному чи слабо кислому середовищі [48–52].

Тільки одночасне введення в молекулу ГСА двох карбонільних груп забезпечує у відповідних умовах синтезу взаємодію його як дианіону, що призводить до утворення біядерних комплексів, у яких в утворенні координаційного зв'язку беруть участь обидва атоми оксигену енольних груп (1.9) [53–58].

В комплексах саліциліденгідрозонів нікотинової та ізонікотинової кислот геометричне розташування додаткових донорних атомів нітрогену піридинілу (β - та γ -положення до гідрозогрупи відповідно) не дозволяє утворювати хелатні цикли. В роботах [59–63] показано утворення координаційних сполук VO³⁺, Mn³⁺, Fe³⁺, MoO₂²⁺ зі стандартною

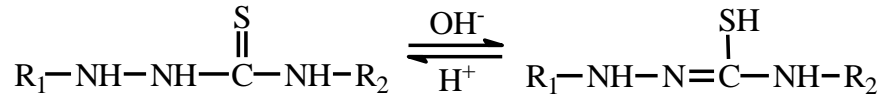
(O,N,O)–координацією даних гідразонів. При цьому β -/ γ -нітроген піридинілу приймає участь в утворенні міжмолекулярних водневих зв'язків. Крім того, відомі роботи, в яких показано реалізацію місткової функції β -/ γ -нітрогену піридинового ядра (1.10, 1.11) в комплексах з MoO_2^{2+} , WO_2^{2+} , Mn^{3+} [63–67] а також гетерометального Ag^+ - VO^{3+} комплексу [68] що призводить до утворення поліядерних та полімерних КС. Крім того для похідних саліциленгідразонів ізонікотинової кислоти відомі координаційні сполуки з Mn^{2+} , Co^{2+} в яких проявляється цікавий спосіб координації ліганду за участю лише γ -нітрогену піридинового кільця. Стандартний (O, N, O) координаційний фрагмент молекули гідразону саліцилового альдегіду залишається незайнятим, а ОН-група фенокисьного ядра утворює внутрішньомолекулярний водневий зв'язок з атомом нітрогену азометинової групи [63, 65, 69].

1.2 Способи координації тіосемикарбазонів в різнотипних комплексах перехідних металів.

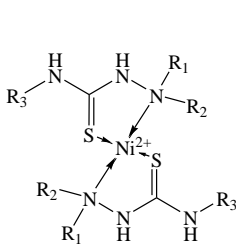
Тіосемикарбазони (ТСК, карботіоаміди) – сполуки, молекули яких містять структурний фрагмент $\text{R}_1\text{-NH-NH-C(=S)-NH-R}_2$. Вони є похідними тіосечовин та відрізняються від останніх наявністю двох атомів нітрогену, зв'язаних між собою. ТСК належать до широкого класу лігандних систем, які є ефективними та зручними хелатуючими агентами завдяки модифікації замісників R_1 , R_2 різними функціональними групами, геометрія розташування яких та електронна будова металу-комплексоутворювача впливають на формування моно- бі- та поліядерних сполук. Для них, як і для усіх амбідентатних систем, характерне явище конкурентної координації, внаслідок чого саме умови синтезу, природа металу і положення замісника впливають на локалізацію координаційного зв'язку.

Структурною особливістю ТСК є здатність до тіон-тіольної таутомерії, внаслідок чого вони можуть вступати у взаємодію з перехідними металами в

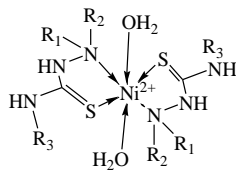
ролі одно-, дво- або багатоосновних кислот, що залежить від складу замісників та умов синтезу координаційних сполук.



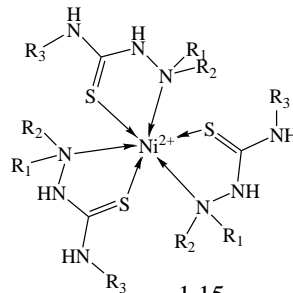
ТСК та їх заміщені похідні, а також комплекси на їх основі є об'єктами досліджень протягом тривалого часу. Andrew D. Burrows зі співавторами вивчали комплексоутворення нікелю(II) з похідними тіосемикарбазиду в присутності дикарбоксилатних аніонів [70]. Вони показали вплив умов синтезу на утворення координаційних сполук зі співвідношенням метал-ліганд 1:2, 1:3 та формуванням як плоско квадратного, так і октаедричного



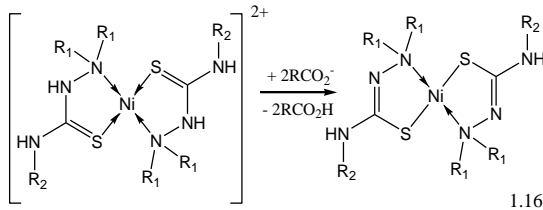
1.13



1.14



1.15



1.16

координаційного

поліедру (1.13–1.15).

Проведення синтезу КС

в присутності

дикарбоксилатів

лужних металів, які

можуть виступати в

ролі основи, сприяє

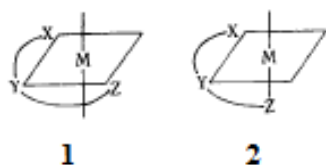
переходу ліганду в

тіольну таутомерну форму з утворенням ВКС (1.16).

Комплексоутворення перехідних металів з модифікованими похідними тіосемикарбазиду, що містять донорні атоми функціональних груп в стерично вигідному для хелатоутворення положенні, значно розширює їх електродонорну здатність та відкриває можливості для конкурентної координації ліганду до металу.

При цьому ТСК може координуватися як в нейтральній формі (без депротонування), так і з депротонуванням в якості одно- та двоосновної кислоти, що призводить до утворення комплексів катіонного, молекулярного або аніонного типу. Найбільше прикладів з утворенням такого роду комплексів в літературі наведено на основі ТСК саліцилового альдегіду.

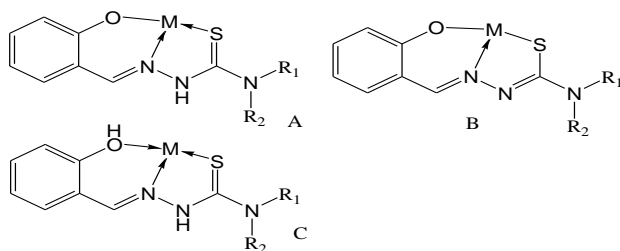
Тіосемикарбазони саліцилового альдегіду є тридентатними лігандами з



реалізацією стандартної O,N,S-координації їх до центрального атому та формуванням 5- і 6-членних хелатних металоциклів. Загалом, тридентатно хелатна координація ліганду до іону металу здійснюється за двома типами, представленими на наступній схемі: де M – атом металу, X, Y, Z – донорні атоми.

При координації ТСК по типу 1 донорні атоми X, Y, Z знаходяться в екваторіальному положенні до центрального металу та є копланарні з ним. При координації ліганду по типу 2 гетероатоми займають віцинальне положення. При цьому копланарними є X, Y, M та Y, Z. Ці дві площини ортогональні. На реалізацію того чи іншого типу координації впливає природа лігандної системи. Молекула тіосемикарбазону саліцилового альдегіду є спряженою ненасиченою системою, тому її просторова молекулярна конфігурація тяжіє до планарної, що забезпечує координацію даних лігандних систем по типу 1 [71].

Наявність саліцилового фрагменту в складі ТСК збільшує дентатність та



значно розширює його електронодонорну здатність.

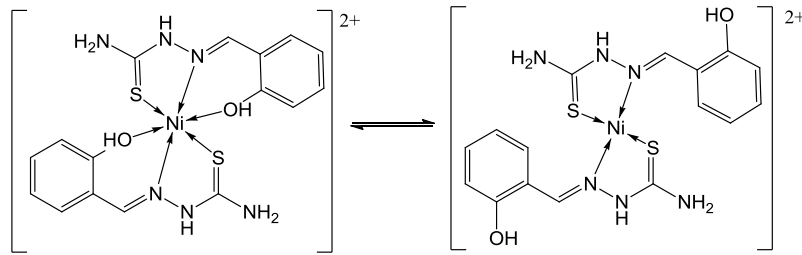
Різноманіття таутомерних форм ТСК забезпечує формування в різних умовах синтезу моно-, бі- та

Рис. 1.2. Основні способи координації ТСК саліцилового альдегіду

поліядерних комплексів катіонного, аніонного або молекулярного (ВКС) типу, а наявність різних (з позиції теорії ЖМКО) донорних атомів сприяє конкурентній координації. Відомі три основні способи координації ТСК саліцилового альдегіду (рис. 1.2).

Аналіз літературних даних показав, що координація ТСК в тіонній формі без депротонування фенокиського ядра призводить до утворення комплексів катіонного типу. В роботах [72, 73] вивчено умови утворення

катионного комплексу Ni(II) з тридентатною координацією молекул ліганду в тій самій таутомерній формі без депротонування фенокиського ядра та формування координаційного поліедру у формі октаедру. Цікавим є факт, що при розчиненні даного комплексу в ДМСО відбувається перекоординація молекул ліганду бідентатно циклічно з формуванням плоскочватратного координаційного вузла, про що свідчать такі фактори як оранжевий колір

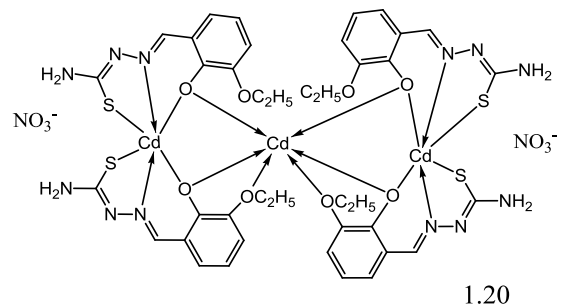
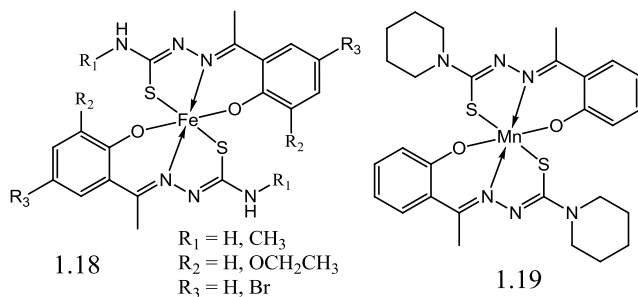


1.17

утвореного розчину, діамангіст та наявність нормальних сигналів протонів в спектрах ЯМР ^1H . Еквівалентність сигналів та незначний

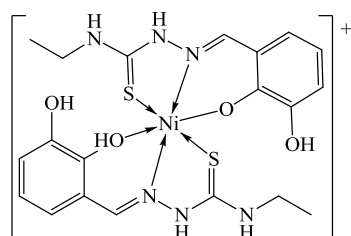
хімічний зсув сигналу протону (ОН) фенокиського ядра свідчить про координацію молекули тіосемікарбазону атомами сульфуру тіосечовинного фрагменту та нітрогену азометинової групи (1.17) [73].

Координація двох молекул ТСК в тіольній бідепротонуваній формі зазвичай приводить до утворення комплексів аніонного характеру. В роботах [74-75] описано утворення аніонних координаційних сполук Fe(III) з похідними ТСК саліцилового альдегіду, зовнішню сферу яких формують катіони лужних металів або йони амонію (1.18).

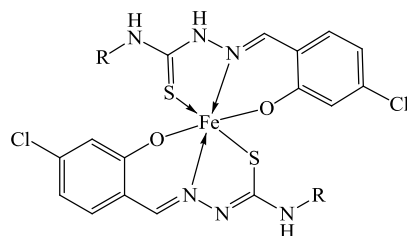


У випадку, коли заряд ліганду повністю компенсує заряд центрального атому відбувається утворення ВКС, що продемонстровано на прикладі формування КС Mn(IV) (1.19) з аналогічним способом координації ТСК [76]. Цікавим є факт утворення трьохядерної катионної КС Cd^{2+} (1.20) з похідним тіосемікарбазону. Чотири молекули ліганду координовані до двох йонів Cd^{2+}

в стандартний O,N,S-спосіб у формі двозарядних аніонів в тіольній таутомерній формі. Координаційне оточення третього йону кадмію сформоване містковими та ефірними атомами кисню феноксильних фрагментів молекул ліганду [77].



1.21



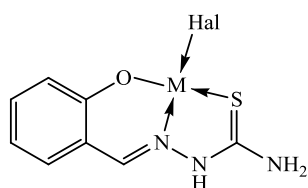
1.22

В ряді робіт вивчено комплексоутворення ТСК з різнотипною координацією двох молекул ліганду до центрального атому металу. Так, в комплексі Ni(II) дві молекули етилтіосемікарбазону 2,3-дигідроксибензальдегіду координовані в тіонній таутомерній формі тридентатно-циклічно з утворенням октаедричного поліедру (1.21). При цьому одна молекула ліганду перебуває в монодепротонованій формі та виконує функцію моноаніону, а інша – в нейтральній формі, що зумовлює катіонну природу утвореного комплексу [78]. Особливістю будови цього комплексу в кристалічному стані є утворення водневого зв'язку між протоном координованої (ОН) групи однієї молекули комплексу та атомом кисню депротонованої (ОН) групи феноксильного ядра іншої молекули комплексу.

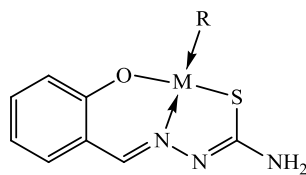
В роботах [79, 80] приведено синтез та рентгеноструктурне дослідження КС Fe(III), що містять дві координовані молекули тіосемікарбазону в різних таутомерних формах (1.22). При цьому тіольна молекула ліганду перебуває в бідепротонованій формі та виконує функцію дианіону, а тіонна – в монодепротонованій з функцією моноаніону, що призводить до формування нейтральної внутрішньоконкомплексної координаційної сполуки.

Однією з умов отримання комплексів Cu(II), Ni(II), Pd(II), Pt(II) з плоскочватратною формою координаційного поліедру та тридентатною O,N,S-координацією молекул ТСК є введення до складу комплексу іншого гетероліганда (галогенід, псевдогалогенід йони, піридин, трифенілфосфін, тощо) з монодентатною координацією, який займає четверте координаційне

місце в оточенні металу. При цьому, в залежності від умов синтезу,



1.23



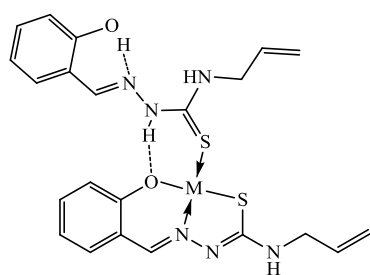
1.24

$M = \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Pd}^{2+}, \text{Pt}^{2+}$ $R = \text{Py}, \text{PPh}_3, \text{NH}_3$ etc.

тіосемікарбазон може координуватися в тійній або тіольній формі з утворенням відповідної ВКС або катіонного комплексу (1.23,

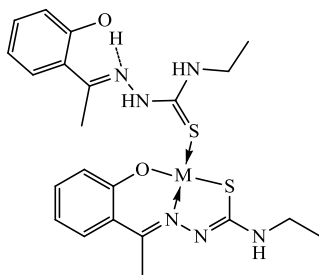
1.24) [81, 82].

В роботах [83, 84], виконаних в ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН



$M = \text{Cu}^{2+}, \text{Pd}^{2+}$

1.25



$M = \text{Pd}^{2+}, \text{Pt}^{2+}$

1.26

України, показано утворення комплексів $\text{Cu}(\text{II})$ та $\text{Pd}(\text{II})$ з плоскочвдратною формою координаційного вузла, в яких у ролі монодентатного гетероліганду виступає друга

молекула тіосемікарбазону (1.25). При цьому O,N,S-координована молекула ТСК перебуває в тіольній бідепротонаній формі, а монодентатно координована – в тійній молекулярній формі. Слід відмітити, що стабілізуючим фактором для комплексів з таким типом координації ТСК є утворення внутрішньолігандних водневих зв'язків, які забезпечують формування так званих псевдогетероциклів.

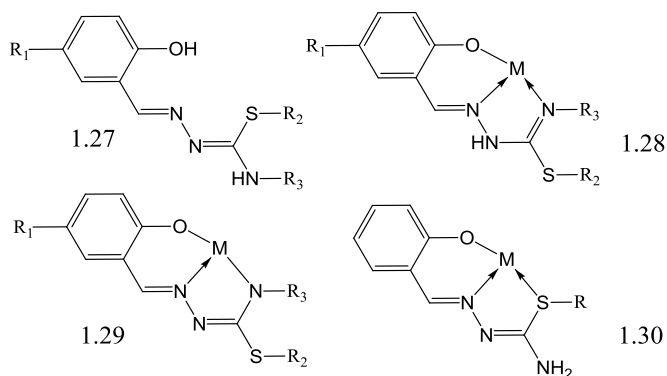
Так, монодентатно координована молекула ТСК бере участь в утворенні двох внутрішньомолекулярних водневих зв'язків: між (ОН) групою фенокисьного ядра та атомом нітрогену азометинової групи (що є характерним і для некоординованих саліциліденгідразонів ТСК), а також між (NH) гідразогрупи і координованим атомом оксигену фенокисьного ядра другої молекули ТСК, який забезпечує формування шестичленного псевдометалоциклу.

Проте відомі комплекси $\text{Pt}(\text{II})$ та $\text{Pd}(\text{II})$ з аналогічною координацією двох молекул ТСК (1.26) [85], в яких на відміну від приведених вище КС, (NH) група монодентатно координованої молекули ТСК не приймає участі в

утворенні псевдохелатного металоциклу, що пов'язане зі стеричним ефектом метильного замісника в азометиновій групі, який унеможлиблює розташування обох молекул ліганду в одній площині.

Слід відмітити схильність атомів кисню фенокисьного ядра та сульфуру карботіоамідного фрагменту до утворення μ_2 -місткових зв'язків, що призводить до утворення різноманітних поліядерних структур [86–89].

Тіоалкілювання тіосемикарбазиду та його похідних (1.27) обумовлює нову тенденцію в їх здатності до координації. [90]. Аналіз стеричної будови некоординованої молекули саліциліденгідразону *S*-алкілтіосемикарбазону показує здатність його до типової *O,N,S*-координації до йону металу. Проте в

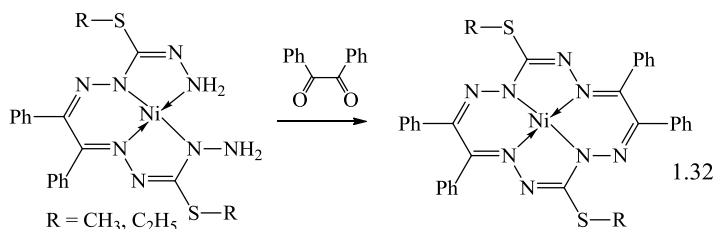
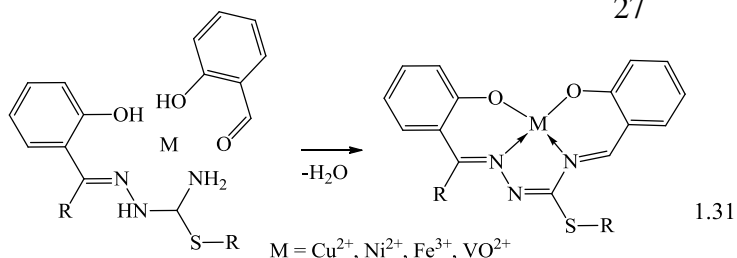


комплексах, ТСК такого типу координуються до йонів 3d-металів в моно- або бідепротонованому стані переважно за *O,N,N*-способом як одноосновні кислоти координуються в іміноформі (1.29), або двоосновні

в аміноформі (1.28) [90–92].

Огляд будови координаційних сполук перехідних металів з саліциліденгідразон-*S*-алкілтіосемикарбазонами в кембриджській структурній базі [16] виявив 36 комплексів з координацією ТСК за *O,N,N*-способом, і лише 5 комплексів Pd^{2+} з координацією тіосемикарбазону за стандартним для них *O,N,S*-способом (1.30) [90, 93]. Низька електронодонорна здатність алкілованого атому сульфуру по відношенню до 3d металів може бути пояснена меншою електронною густиною на атомі сульфуру в порівнянні з вільним атомом сульфуру тіосечовинного фрагменту. Утворення комплексів з паладієм є можливим через високу спорідненість м'якого атому сульфуру до м'якого атому Pd^{2+} .

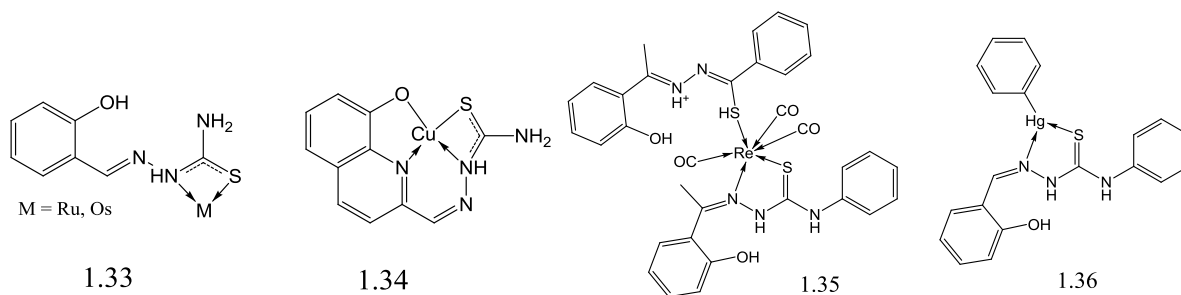
Здатність первинних амінів та гідразидів до конденсації з альдегідами чи β -дикетонами дає можливість проводити темплатний синтез КС, в яких



in *situ* відбувається утворення нових тетрадентатних та макроциклічних лігандів (1.31, 1.32) [92, 94].

За даними публікацій виявлено ряд комплексів з нетиповою (N,S)-координацією

тіосемікарбазонів, що призводить до формування 4-членних металоциклів. КС такої будови (1.33) отримано в реакціях з $[M(PPh_3)_3X_2]$ (де $M = Ru, Os$; $X = Cl, Br$) з тридентатними ТСК, для яких можлива реалізація стандартної (O,N,S)-координації [95-100]. Автори [95] роботи наголошують, що така незвична координаційна поведінка ТСК може бути зумовлена стеричним впливом об'ємних трифенілфосфінових лігандів. Нетиповий (N,S)-спосіб координації ТСК реалізується також в структурах, в яких молекула ліганду через особливості своєї будови не може прийняти необхідну просторову конфігурацію для координації за стандартним (O,N,S)-способом [101, 102] (1.34).



Слід зазначити схильність μ_2 місткового сульфуру похідних тіосечовин до полінуклеації з іонами одновалентних $Ag^{(I)}$ та $Cu^{(I)}$, що призводить до утворення поліядерних структур (*див. далі*).

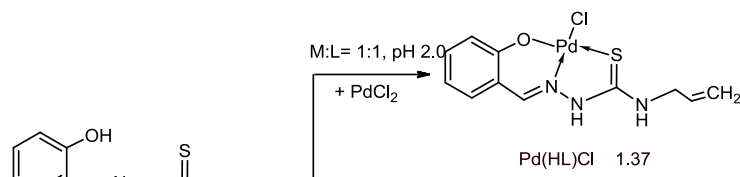
З м'якими кислотами Льюїса $Re(I)$, $Au(I)$, $Hg(I)$ описано бідентатний тип координації тіосемікарбазону саліцилового альдегіду без участі фенільної (ОН) групи в координації (1.35, 1.36) [104-109]. Особливою незвичайністю відрізняється комплекс $Re(I)$ (1.35) з 1-{1-(2-гідроксифеніл)етиліден}-4-

фенілтіосемикарбазидом [104] в якому реалізується різнотипний спосіб координації даного ТСК: одна молекула координована монодентатно в тіольній таутомерній формі атомом сульфуру карботіоаміду, причому вона знаходиться у формі цвіттер-йону з протонованим атомом нітрогену азометинової групи, що перешкоджає участі його в координації; друга молекула ТСК координована бідентатно в тіонній таутомерній формі атомами нітрогену азометинового фрагменту та сульфуру карботіоамідного угруповання.

Таким чином, крім умов синтезу та геометричного розташування функціональних груп в молекулах ТСК, на спосіб координації впливає також і природа металу. При комплексоутворенні тіосемикарбазидів саліцилового альдегіду з «м'якими кислотами» Льюїса (Ag(I), Cu(I), Hg(I)) найбільш поширеним є монодентатний спосіб їх координації атомом сульфуру карботіоамідного фрагменту. Вільні від координації інші функціональні групи молекули ТСК утворюють внутрішньомолекулярні водневі зв'язки, що було продемонстровано вище на прикладі комплексів 1.25, 1.26. Така координаційна поведінка може бути пояснена високою спорідненістю «м'яких» йонів металів до «м'якого» атому сульфуру. Висока схильність Ag(I) і Cu(I) до утворення поліядерних та полімерних комплексів призводить до утворення кластерів. Однак, введення в координаційну сферу об'ємних лігандів, таких як трифенілфосфін, створює стеричні перешкоди для полінуклеації. Так, при взаємодії Ag(I) та Cu(I) з тіосемикарбазидом саліцилового альдегіду утворюються шестиядерні комплекси [110, 111]. При входженні до координаційної сфери металу однієї молекули трифенілфосфіну утворюються біядерні КС, двох молекул PPh₃ – моноядерні координаційні сполуки [112, 113].

Заслужують на увагу ряд робіт, проведених в ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України, присвячених комплексоутворенню Ru(III), Rh(III), Pd(II), Cu(II) та Zn(II) з саліциліденгідразоном алілтіосемикарбазону [83,84,89,114]. Даний ТСК належить до (O,N,S)-

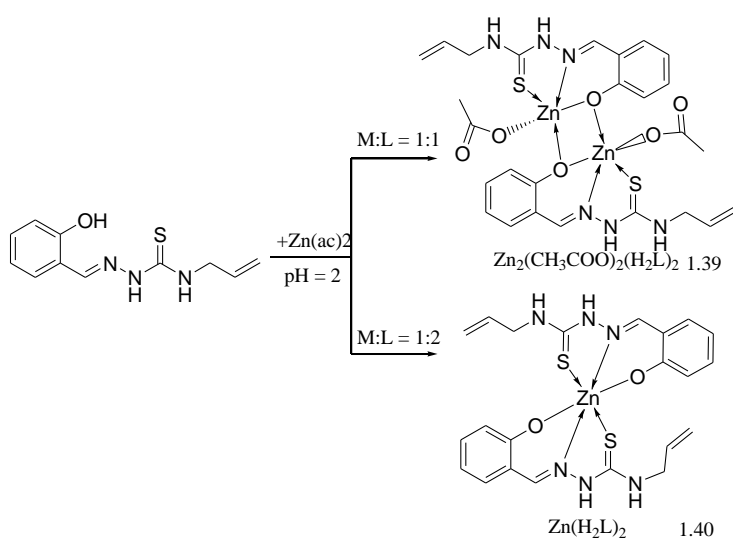
донорних хелатотворних органічних реагентів, які в різних умовах синтезу комплексів схильні не тільки до таутомерних, але і до внутрішньомолекулярних перегрупувань.



Встановлено, що при $\text{pH} \leq 4$ домінує тійонна форма ТСК; при $\text{pH} = 4-6$ в однаковій мірі співіснують тійольна і тійонна форми, а при $\text{pH} \geq 8$ домінує тійольна форма. Це приводить до того, що в кислому середовищі ($\text{pH}=2$) при взаємодії солей Ru(III), Rh(III), Pd(II) з ТСК утворюються комплекси (1.37-1.38) з тійонною формою координованого ліганду тридентатно-хелатним (O,N,S)-способом.

При $\text{pH} > 4$ та співвідношенні компонентів 1:2 отримано вище описані комплекси Pd(II) та Cu(II) (1.25) з різнотипною координацією двох молекул ліганда одночасно в тійонній та тійольній таутомерних формах.

З іонами Zn^{2+} даний тіосемікарбазон при співвідношенні компонентів M:L=1:1 утворює біядерний комплекс (1.39), в якому два іони металу зв'язані між собою містковими μ_2 -



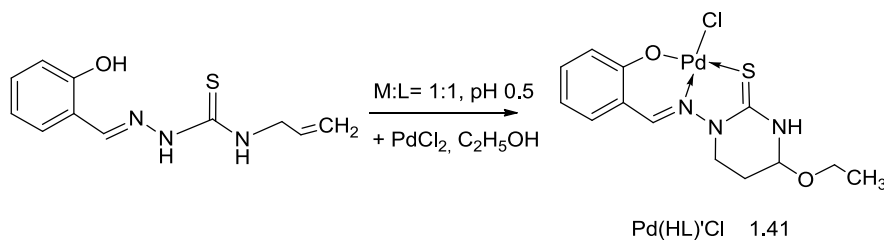
оксигеном фенокисьної групи. Утворення такого роду структур є характерним при взаємодії цинку з лігандами, які містять «жорсткий» донорний центр.

Як показали дані рентгеноструктурного аналізу, іон Zn^{2+} формує координаційний вузол у формі квадратної піраміди, вершини якої зайняті трьома атомами оксигену, нітрогену азометинової групи та сульфору

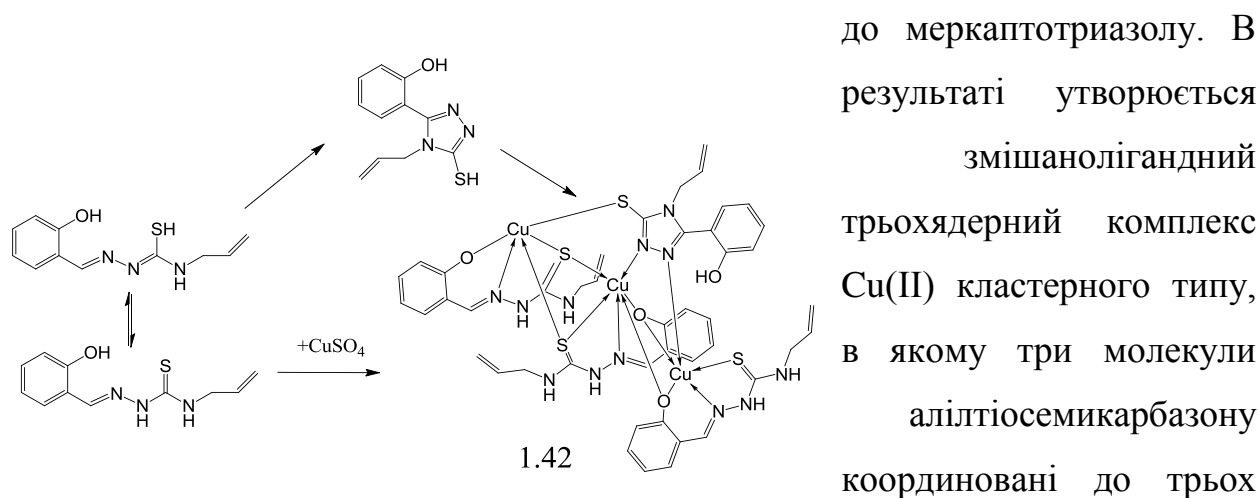
між собою містковими μ_2 -оксигеном фенокисьної групи. Утворення такого роду структур є характерним при взаємодії цинку з лігандами, які містять «жорсткий» донорний центр. Як показали дані рентгеноструктурного аналізу, іон Zn^{2+} формує координаційний вузол у формі квадратної піраміди, вершини якої зайняті трьома атомами оксигену, нітрогену азометинової групи та сульфору

карботіоаміду. При цьому, два атоми кисню депротонованої фенокисьної групи та атоми нітрогену і сульфуру ліганду складають остов піраміди, а атом кисню оцтової кислоти розташований у її вершині. При двохкратному надлишку реагенту утворюється моноядерний комплекс Zn(II) з октаедричною формою поліедру та традиційною (O,N,S)-координацією двох молекул тіосемикарбазону (1.40).

Особливістю даного тіосемикарбазону є наявність алільного фрагменту, який, в залежності від умов синтезу, може підлягати різного роду хімічним перетворенням. Встановлено, що рН впливає не тільки на таутомерію, але і на здатність даного тіосемикарбазону до циклізації. Так, 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 (1.41).



При нагріванні в нейтральному середовищі реакція комплексоутворення даного тіосемикарбазону з іонами Cu²⁺ супроводжується циклізацією ліганду



до меркаптотриазолу. В результаті утворюється змішанолігандний трьохядерний комплекс Cu(II) кластерного типу, в якому три молекули алілтїосемикарбазону координовані до трьох іонів міді тридентатноциклічно із взаємним розташуванням по типу «голова до хвоста». А четверта молекула ліганду координована до трьох іонів металу

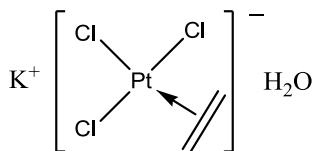
у формі триазолу. Крім того, іони купруму в комплексі зв'язані між собою μ^2 -містковими атомами сульфуру і кисню (1.42). Таким чином, здатність даного ТСК до внутрілігандного перегрупування, можна віднести до факторів, що приводять до утворення змішанолігандних комплексів «непрогнозованої» будови.

В даній дисертаційній роботі ми продовжили дослідження комплексоутворення саліциліденгідразону алілтіосемикарбазону з іонами перехідних металів (Fe^{3+} , $\text{Co}^{2+,3+}$, Ni^{2+} , Cu^{2+}) для з'ясування впливу природи металу та ролі таутомерних форм ліганду у формуванні комплексів з октаедричною та плоско квадратною формою координаційного вузла, а також з метою синтезу сполук, перспективних для медико-біологічних досліджень як потенційної основи ряду нових лікарських засобів.

1.3 π -комплекси в координаційній хімії

1.3.1 Олефінові π -комплекси.

Хімія олефінів як лігандів бере початок з 1827 р., коли датський хімік Цейзе повідомив про виділення кристалічної речовини складу $\text{KCl} \cdot \text{PtCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, яка тепер відома під назвою солі Цейзе (1.43) [115, 116]. Робота була присвячена комплексоутворюючій здатності моноолефінів та викликала інтерес. Однак, перший диолефіновий комплекс металу емпіричної формули $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{PtCl}_2$ був отриманий тільки в 1908 р. реакцією тетрахлорплатинату калію з дициклопентадієном в ізопропанолі. І лише в 1956 р. було встановлено і остаточно підтверджено даними РСА належність його до галогенолефінового комплексу металу [117].



1.43

З самого моменту отримання солі Цейзе темою гарячих дискусій стало обговорення природи зв'язку між ненасиченим органічним лігандом та атомом металу допоки метод квантової механіки не допоміг у вирішенні цієї проблеми. В 1951 р. Дьюар [118], використовуючи теорію молекулярних орбіталей, створив концепцію, згідно якої зв'язок олефін–метал утворюється за рахунок π -орбіталей олефіна. Заповнена зв'язуюча π -орбіталь олефіна

перекривається з вакантними орбіталями металу (наприклад 5s-орбіталями атому аргентуму), а вакантні розпушуючі π -орбіталі олефіна перекриваються з заповненими d-орбіталями металу, наприклад, 4d-орбіталями аргентуму (рис. 1.3).

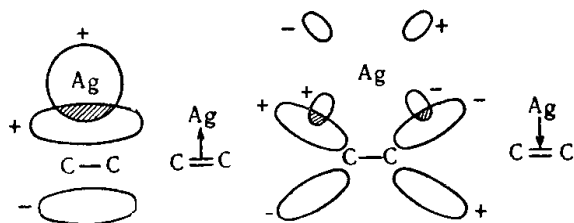


Рис. 1.3. Схема перекривання орбіталей при утворенні зв'язку метал-олефін на прикладі комплексу Ag^+

металу) з розпушуючою π -орбіталлю олефіну (рис. 1.4).

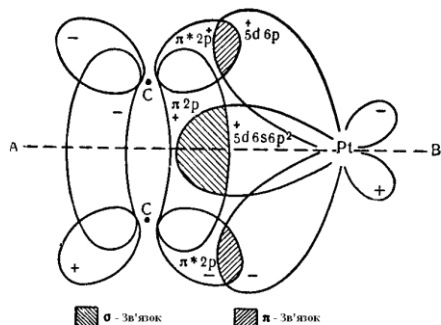


Рис. 1.4. Схема утворення зв'язку метал-олефін на прикладі комплексу Pt^{2+}

валентних коливань ($\text{C}=\text{C}$) зв'язку. Як наслідок, в спектрах багатьох платиноолефінових комплексів було виявлено зміщення відповідних смуг поглинання в низькочастотну область на $\sim 145 \text{ cm}^{-1}$, в порівнянні з вільними олефінами [119]. В спектрах аналогічних олефінових комплексів аргентуму відбувалося зміщення смуг поглинання валентних коливань ($\text{C}=\text{C}$) зв'язку в низькочастотну область лише на $50\text{-}70 \text{ cm}^{-1}$, що свідчить про менше подовження подвійного зв'язку, ніж у випадку сполук платини. Це вказує на

Чатт і Дукансон використали цю ідею для пояснення структури платиноолефінових комплексів [119]. Вони вважали, що σ -зв'язок утворюється за рахунок перекривання π -орбіталі олефіну з вакантною $5d6s6p^2$ -гібридною орбіталлю $\text{Pt}(\text{II})$, а π -зв'язок (за рахунок перекривання заповненої $5d6p$ гібридної орбіталі

Дослідження ІЧ-спектрів підтвердили наявність структури, приведеної на (рис. 1.4). Комплексоутворення зменшує електронну густину на зв'язуючих π -орбіталях олефінових лігандів, в результаті чого відбувається послаблення подвійного зв'язку (послаблення sp^2 та посилення sp^3 гібридизації відповідних атомів вуглецю), що призводить до пониження частоти

те, що зв'язок олефін–Pt(II) є більш міцним, ніж зв'язок олефін–Ag(I), що проявляється в більшій стійкості олефінових комплексів платини, в порівнянні з відповідними комплексами аргентуму. Послаблення подвійного зв'язку, викликане зменшенням електронної густини на зв'язуючих електронних орбіталах внаслідок комплексоутворення, підтверджено даними РСА. Довжина (C=C) зв'язку збільшується від 1.34 Å для вільного етилену до 1.47 Å для $[C_2H_4PtCl_2NH(CH_3)_2]$ [120].

Припускають, що перекирвання зв'язуючих π -орбіталей олефіну і вакантних орбіталей металу відбувається сильніше, ніж орбіталей, що приймають участь в зворотній взаємодії. Більш сильні донорні властивості олефіну (в порівнянні з металом) призводять до переносу заряду з ліганду на метал і, як наслідок, ліганд набуває позитивного заряду. Атоми перехідного металу прагнуть передати набутий слабкий негативний заряд лігандам, що призводить до посилення зворотньої взаємодії і наближає характер зв'язку метал–олефін до подвійного. Більшість систем крім олефінових молекул містять інші ліганди (галогени, CO), зв'язані з металом. Внаслідок їх сильного акцепторного впливу ці ліганди сприяють переносу заряду з атому металу, що призводить до стабілізації зв'язку олефін–метал. Численні комплекси складу [дієн ML_2] (де $L=Hal$) утворюють перш за все метали VIII групи. Дані комплекси наділені дипольними моментами, причому олефін є позитивною частиною диполя, а галоген – негативною (хоча значення дипольних моментів утворених комплексів є меншими від розрахованих), що зумовлено наявністю зворотного зв'язку. Заміна галогену лігандом з меншою електронегативністю призводить до пониження міцності комплексу. Наприклад, дихлорциклооктадієн-1,5 паладію(II) $[C_8H_{12}PdCl_2]$ є досить стійким [121], тоді як диметилциклооктадієн-1,5 палладію(II) $[C_8H_{12}Pd(CH_3)_2]$ не наділений стійкістю [122].

Питання орієнтації олефіну до металу тісно пов'язане з проблемою зв'язування металу в олефінових комплексах, його можна розглянути з позиції теорії подвійного зв'язку Хюккеля, згідно якої максимум електронної

густина знаходиться перпендикулярно площині ($>C=C<$) зв'язку. В плоскоквадратному моноолефіновому комплексі, в якому спостерігається dsp^2 -гібридизація орбіталі металу, подвійний зв'язок повинен знаходитися перпендикулярно площині атому металу та інших лігандів, так як таке взаєморозміщення сприяє перекриванню орбіталей. Виходячи з цього, Чатт і Дункансон [119] запропонували для аніону трихлоретиленплатини структуру наведену на (рис. 1.5), яка потім була підтверджена методом рентгеноструктурного аналізу.

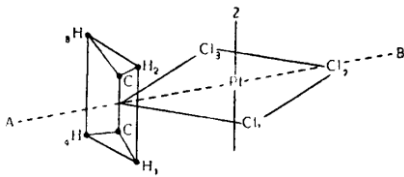
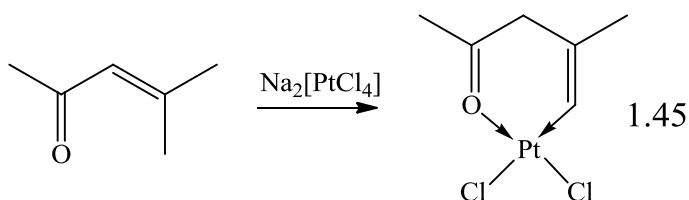


Рис. 1.5. Будова аніону трихлоретиленплатини (II)

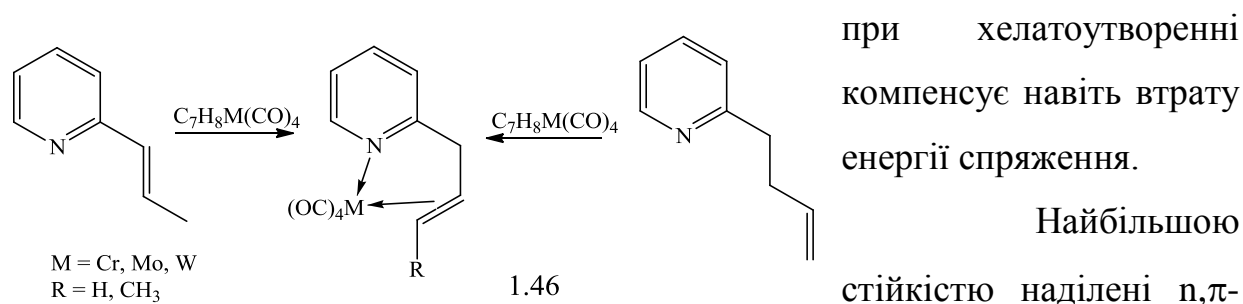
Подібні структурні моделі вірні для сполук типу $[олефін \cdot MX_2]$ та $[олефін \cdot MX]_2$. Рентгеноструктурний аналіз дихлордициклопентадієнплатини $C_{10}H_{12}PtCl_2$, дихлорнорборандієнпалладію нор- $C_7H_8PdCl_2$ [123], дихлоро-біс-(циклооктадієн-1,5-родію) $[C_8H_{12}RhCl]_2$ [124] та різноманітних сполук $CuCl$ з ди- та олігоолефінами [125-127] показав, що обидва подвійних зв'язки перпендикулярні площині, утвореній атомами металу і хлору. Подібні пласкі і прямокутні угруповання з dsp^2 -гібридними орбіталями переважають в ди- та олігоолефінових комплексах металів.

1.3.2 π , π -комплекси (π -комплекси хелатного типу)

В огляді [130] розглянуто металоорганічні хелати π - π (звичайні π -комплекси) та π - π типів (хелатні π -комплекси), які містять два ненасичені фрагменти або додатково ще і гетероатомне угруповання з неподіленою електронною парою. Показано, що вплив хелатного ефекту на стійкість π -комплексів аналогічний звичайним π -комплексам металів. Найбільшою стійкістю наділені π , π -комплекси з шести-, та особливо п'ятичленими металоциклами. Комплекси з трьохчленими циклами є унікальними, чотиричленні цикли теж доволі рідкісні, за виключенням комплексів з біциклічними дієнами (наприклад з біцикло[2,2,1]гептадієном-2,5), що зумовлено геометричними особливостями останніх (1.44).



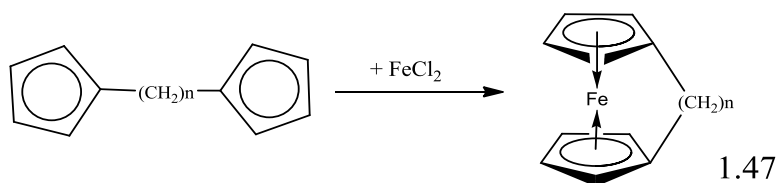
Про меншу стійкість чотиричленних хелатів, в порівнянні з 5-членними, свідчить той факт, що взаємодія алілдіфенілфосфіну з Pd(II) і Pt(II) не приводить до утворення хелатних π, π -комплексів, тоді як останні утворюються з бутенілдіфенілфосфіном [131]. На відміну від гексадієну-1,5, дивініловий ефір не утворює хелатних π, π -комплексів [132]. Показовим є приклад ізомеризації окису метизилу під дією Pt(II) (1.45). Виграш енергії



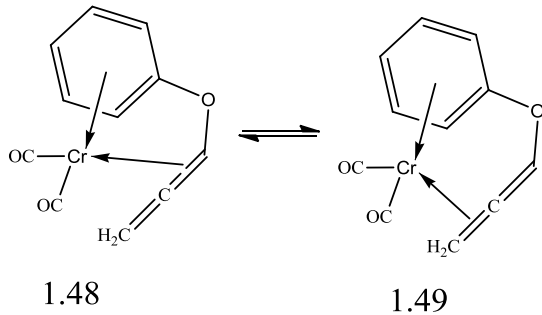
Найбільшою стійкістю наділені π, π -комплекси з п'ятичленними хелатними металоциклами, в порівнянні з чотири- і, навіть, шестичленними, що продемонстровано на прикладі реакції 2-алкенілпіридинів з норборнадієновими комплексами металів VI групи [133]. В результаті ізомеризації утворюються лише π, π -комплекси, що містять 5-членні хелатні цикли (1.46).

Крім того, про більшу стійкість 5-членних циклів свідчать також приклади взаємодії 3-бутенільних і 4-пентенільних похідних сульфуру, селену та фосфору з Pd(II). Реагують тільки 3-бутенільні похідні, в результаті чого утворюються лише 5-членні хелати. Цікаво, що Pt(II) утворює хелати з обома рядами цих сполук [131, 134, 135].

Ще одним прикладом, що наглядно показує залежність хелатного ефекту від розміру утвореного циклу є утворення фероценофанів (1.47) за схемою:



Вихід комплексу при $n=2$ становить 50%, для $n=3$; 2.5%, для $n=4$; 0.053%, для $n=5$; 0.025% [136]. В такій же послідовності зростає кількість утворених полімерних продуктів.



Встановлено, що хелатний ефект значно підвищує стійкість олефінових комплексів, в порівнянні з монодентатними лігандами. Разом з тим, виявлені хелати, в яких різниця між 5- і 6-членним циклом невелика. Дикарбонільний комплекс хрому з ареналеновим лігандом утворює в розчині рівноважну суміш двох форм (1.48, 1.49) [137].

π -комплекси перехідних металів знайшли своє використання в якості каталізаторів (або виступають проміжними продуктами) в різних хімічних процесах, а саме: реакцій гідрогенізації, ізомеризації, окиснення та полімеризації олефінів [138], в реакціях Сузукі-Міяра [139,140], Хека [141] та ін., які знайшли своє використання в препаративній органічній хімії, проте біологічна активність таких сполук майже не досліджена. Але в роботі [142] показана можливість використання n - π хелатного комплексу Pt^{2+} в якості потенційного цитотоксичного препарату.

1.4 Формування сферичних поліядерних структур як приклад утворення комплексів «не прогнозованої» будови.

Спосіб утворення симетричних багатоядерних структур шляхом організації координованих атомів металу навколо аніону, розміщеного в центрі структури, відомий в координаційній хімії. Причому, в залежності від розміру аніону, його заряду та симетрії, можливе утворення різних за будовою та формою багатоядерних координаційних сполук та кластерів. Для м'яких іонів Cu^+ , Ag^+ , які схильні до полінуклеації через місткові атоми сульфуру, саме такий спосіб координації призводить до утворення замкнених циклічних або сферичних структур замість лінійних полімерних сіток.

Так в роботах [143, 144] показано утворення 8-ядерних кулястих симетричних координаційних сполук Cu^+ , Ag^+ : $[\text{Cu}_8(\text{S}_2\text{P}(\text{OPr}^i)_2)_6(\mu_8\text{-X})]\text{PF}_6$, $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , та $[\text{Ag}_8(\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2)_6(\mu_8\text{-X})]\text{PF}_6$, $\text{X} = \text{F}^-$, Cl^- , H^- , організованих навколо центральних сферичних йонів (рис. 1.6).

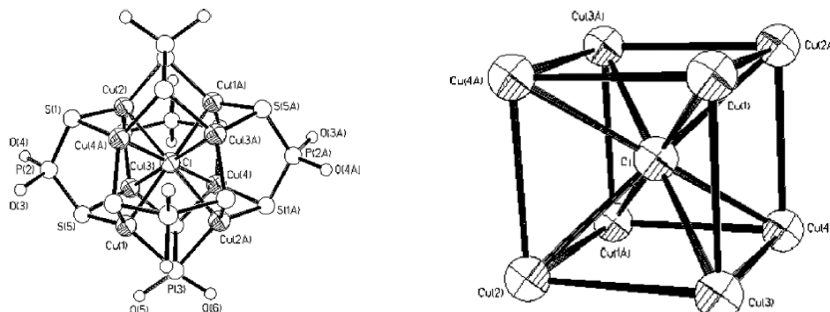


Рис. 1.6. Молекулярна структура комплексу $[\text{Cu}_8(\text{S}_2\text{P}(\text{OPr}^i)_2)_6(\mu_8\text{-Cl})]\text{PF}_6$ (зліва) та структура фрагменту $\text{Cu}_8(\mu_8\text{-Cl})$ (справа)

В роботах [145, 146], приведено утворення багатоядерних комплексів Cu^+ , Ag^+ , з тіолвмісними органічними лігандами, стабілізованих халькогенід (S^{2-} , Se^{2-}) йонами, які не вводилися планово в реакційну суміш, а відбувалось їх самостійне утворення з вихідних реагентів в процесі синтезу (рис. 1.7).

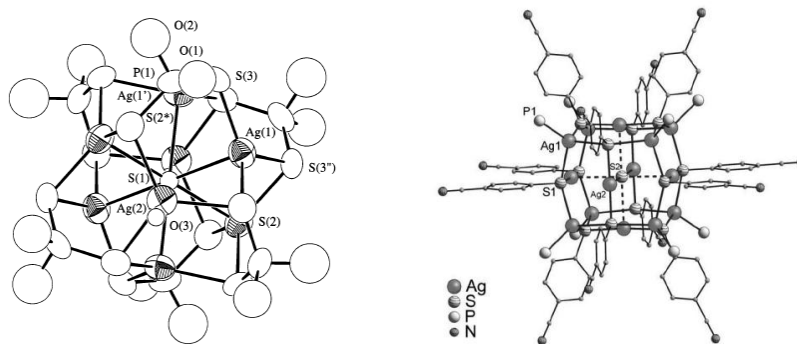


Рис. 1.7. Молекулярна структура $[\text{Ag}_8(\mu_6\text{-S})\{\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\}_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (зліва) та $[\text{Ag}_{14}(\mu_6\text{-S})(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CN})_{12}(\text{PPh}_3)_8]$ (справа). Етильні та фенільні групи прибрано з малюнку для більшої ясності.

В ролі стабілізуючого аніону може також виступати карбонат CO_3^{2-} йон. В роботах [147,148] представлено синтез та дослідження люмінесцентних властивостей CO_3^{2-} -стабілізованих 20-ядерних кластерів $[(\text{CO}_3^{2-})\text{Ag}_{20}(\text{SBU}^t)_{10}(\text{DMF})_6(\text{NO}_3)_8]$ та $[(\text{CO}_3^{2-})\text{Ag}_{20}(\text{SBU}^t)_{10}(\text{DMF})_2(\text{CH}_3\text{COO})_8]$, рис.1.4.2. Цікаво, що в обох випадках карбонат не входив до складу вихідних

речовин, а утворювався в процесі синтезу за рахунок фіксації атмосферного CO_2 . Плaska будова карбонат-йону знайшла своє відображення в характерній бубликоподібній, чи “барабаноподібній” (зі слів автора) формі утворених координаційних сполук (рис. 1.8).

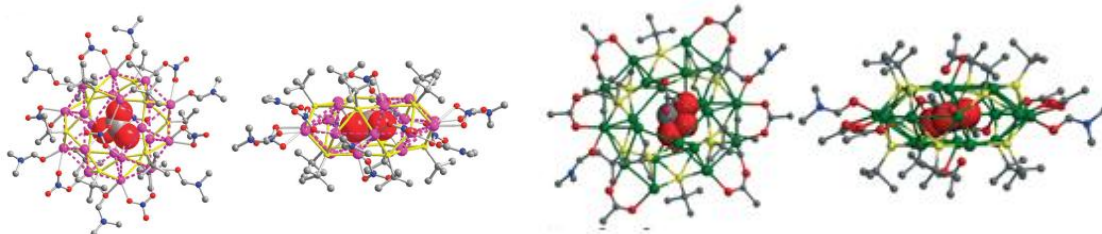


Рис.1.8. Молекулярна структура $[(\text{CO}_3^{2-})\text{Ag}_{20}(\text{SBU}^t)_{10}(\text{DMF})_6(\text{NO}_3)_8]$ (зліва) та $[(\text{CO}_3^{2-})\text{Ag}_{20}(\text{SBU}^t)_{10}(\text{DMF})_2(\text{CH}_3\text{COO})_8]$ (справа).

Формування кластерів навколо йонів тетраедричної симетрії показано в роботі [149]. Описано утворення 32-ядерних дводомених кластерів Ag^+ : $[\text{Ag}_{16}(\text{XO}_4)\{\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2\}_{12}]_2(\text{PF}_6)_4$, $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Cr}, \text{Mo}$, стабілізованих сульфат SO_4^{2-} , селенат SeO_4^{2-} , молібдат MoO_4^{2-} , та хромат CrO_4^{2-} йонами

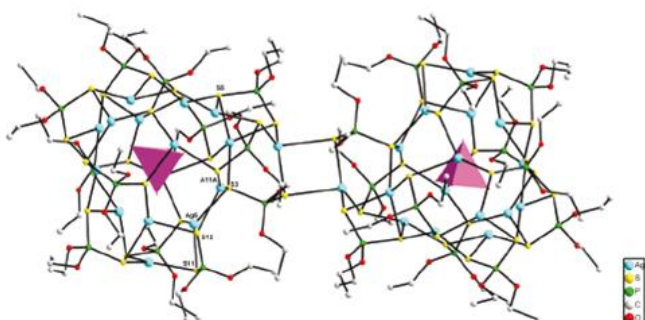
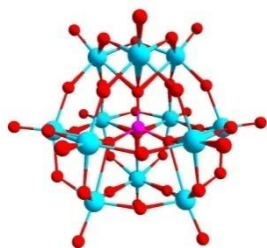


Рис.1.9. Молекулярна структура $[\text{Ag}_{16}(\text{XO}_4)\{\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2\}_{12}]_2(\text{PF}_6)_4$, $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Cr}, \text{Mo}$.



1.50

інкапсульованими в центрі кожної сфери. До аніон-стабілізованих багатоядерних комплексних сполук можна також віднести велику кількість сферичних ізо- та гетерополюксоаніонів V^{5+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , Mo^{6+} , W^{6+} різної будови та ступенем ядерності, організованих навколо центральних тетраедричних йонів: сульфат, фосфат, силікат тощо. Наприклад, $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ (1.50) складається з фосфат-йону, оточеного сіткою з 12 октаедричних вольфрамат йонів [150]. В якості центральних йонів при утворенні такого типу сполук можуть використовуватися не тільки прості аніони. В роботі [151] показано можливість організації багатоядерного

халькогенідного комплексу аргентуму, стабілізованого багатозарядним поліоксоаніоном $[W_6O_{21}]^{6-}$ з утворенням 34-ядерного халькогенідного кластеру аргентуму $[Ag_{34}(SBU^t)_{26}(W_6O_{21})CF_3COO]^-$ з так званою "core-shell" структурою. Тут сферична поліядерна «оболонка» формується навколо центрального «ядра» $[W_6O_{21}]^{6-}$, утвореного в процесі синтезу сполуки внаслідок ізомеризації вихідного $[W_6O_{19}]^{2-}$ йону (рис. 1.10). Утворений комплекс виявляє сильну люмінесценцію в спиртовому розчині з максимумом випромінювання з довжиною хвилі 429 нм.

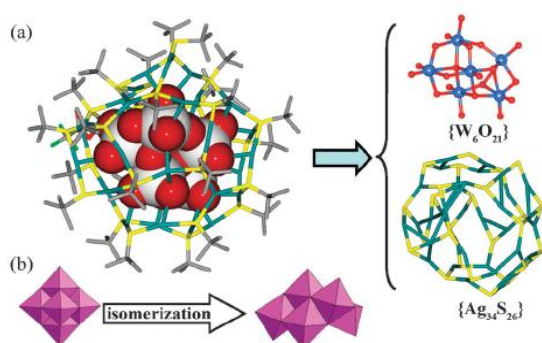


Рис. 1.10. Молекулярна структура $[Ag_{34}(SBU^t)_{26}(W_6O_{21})CF_3COO]^-$ (a) та схема ізомеризації вихідного $[W_6O_{21}]^{6-}$ йону при комплексоутворенні (b).

Схожий принцип може бути використаний для синтезу складних багатоядерних гетерометальних сполук. В роботах [152,153] приведені синтез та дослідження магнітних властивостей організованих навколо центрального нітрат-йону багатоядерних гетерометальних 3d-4f комплексів: $Cu^{2+}_{12}Gd^{3+}_6$ та $Cu^{2+}_{24}Dy^{3+}_8$. Навідміну від сферичного галогенід йону, плаский нітрат-йон призводить до формування дископодібних поліядерних координаційних каркасів (рис. 1.11).

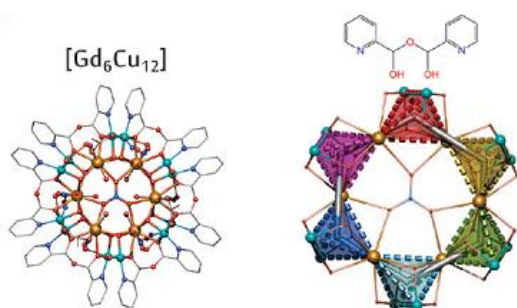


Рис. 1.11. Молекулярна структура багатоядерних 3d-4f комплексів $Cu^{2+}_{12}Gd^{3+}_6$ та $Cu^{2+}_{24}Dy^{3+}_8$.

Такий спосіб організації координаційних сполук дозволяє отримувати дискретні поліядерні структури, замість звичайних полімерних. Але так як кількість речовини темплатного аніону, потрібної для утворення структури, є набагато меншою кількості речовини металу-комплексоутворювача та лігандів, то

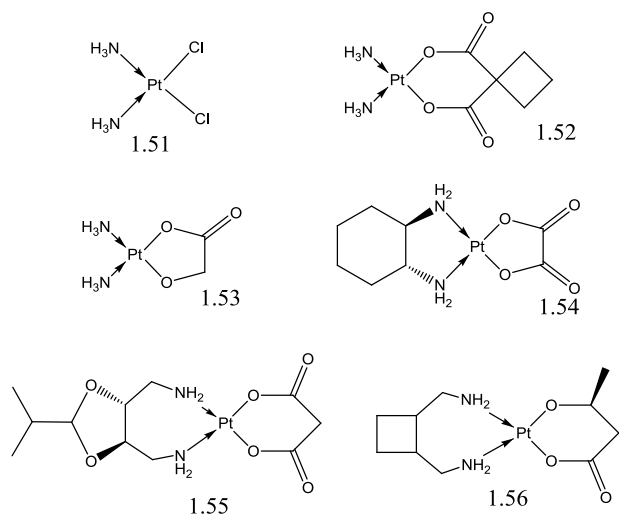
часто невеликої домішки цього йону, або часткового його утворення за рахунок побічних процесів в умовах реакції, чи навіть, у випадку CO_3^{2-} , поглинання його з повітря достатньо для утворення сполук абсолютно не прогнозованої будови. А можливість використання різних за розміром, зарядом і симетрією темлат-йонів разом з підбором лігандних систем і металів-комплексоутворювачів дозволяє отримувати багатоядерні координаційні комплекси і кластери різного складу та будови.

Таким чином, формування описаних в даному розділі сферичних структур поки що слабо піддається керованому синтезу, а отже, фактори їх утворення можна віднести до таких, що призводять до утворення структур не прогнозованої будови.

1.5 Координаційні сполуки Pd(II) та Pt(II) в медицині

Координаційні сполуки металів за принципом їх біологічної дії можна умовно розділити на дві групи. Першу групу складають комплекси металів з біологічно-активними лігандами та біомолекулами. При прогнозуванні біологічної активності таких сполук треба в першу чергу враховувати властивості саме лігандів, а потім вже розглядати вплив центрального атому на ці властивості. До другої групи належать комплекси металів, ліганди яких самі по собі не виявляють біологічної активності (цисплатин та його аналоги). Їх біологічна дія пов'язана переважно з властивостями металу. Тому, для прогнозування біологічної активності таких сполук, в першу чергу треба враховувати властивості комплексів, обумовлені природою центрального атома. Але слід зауважити, що цей поділ умовний, оскільки хімічні властивості та біологічна активність комплексу може в рівній мірі залежати як від властивостей ліганду, так і від природи металоцентру і значно відрізнятися від властивостей вихідних речовин.

З моменту відкриття Розенбергом в 1969 році цитотоксичної активності *цис*-діаміндихлорплатини(II) (цисплатину) (1.51) [154], дана сполука і до сьогодні залишається одним з найефективніших протиракових препаратів. В



комбінації з широким спектром інших протипухлинних засобів він використовується для терапії різних типів пухлин: раку яєчок, яєчників, сечового міхура, меланому, недрібноклітинного раку легені (НДРЛ), дрібноклітинного раку ленені (ДРЛ), лімфоми та міеломи [155]. Але призначення цисплатину

часто обмежене наявністю побічних ефектів його дії (нефротоксичність, нейротоксичність, міелосупресія, втрата слуху, нудота та ін.) [156-159] та природної (характерної для деяких видів раку, наприклад: товстої кишки, передміхурової залози, легенів чи молочної залози), або набутої під час терапії опірності пухлин [160]. З метою подолання цих недоліків, хіміками у всьому світі синтезовано та досліджено на активність тисячі платинових комплексів. Однак, на сьогоднішній день тільки два препарати-аналоги на основі платини, карбоплатин (1.52) та оксаліплатин (1.54), отримали всесвітнє схвалення, а три препарати: недаплатин (1.53), гептаплатин (1.55) та лобаплатин (1.56) прийняті до використання хоча б в одній країні світу. Крім цього, ще декілька препаратів знаходяться на різних стадіях клінічних випробувань [161].

Результати досліджень у цій області показали, що аналоги цисплатину проявляють дуже схожі моделі протипухлинної чутливості і резистентності клітин до дії препаратів, 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.

Загальну будову вищенаведених препаратів можна охарактеризувати наступним чином: плоскоквдратний координаційний поліедр сформований з однієї сторони «несучими» донорними атомами нітрогену в *цис*-положенні,

а з іншої – «залишаючою групою», представлену хлорид-йонами або оксигенвмісним хелатним лігандом.

В середині клітини цисплатин піддається гідролізу, утворюючи високо реакційний заряджений комплекс $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{ClH}_2\text{O}]^+$, який приєднується до молекули ДНК через N7 атом гуанінової чи аденінової основи. Подальший гідроліз призводить до заміщення другого хлорид-йону, внаслідок чого платина може координуватися до другої нуклеїнової основи, утворюючи так звані адукти (зшивки), що унеможлиблює подальше ділення клітин шляхом мітозу. Пошкодження ДНК запускає механізм репарації, або апоптозу, якщо репарація виявляється неможливою [160].

Карбоплатин був винайдений завдяки гіпотезі, що заміна хлорид-йонів в координаційній сфері на більш стабільні оксигенвмісні хелатні «залишаючі» групи може призвести до зменшення загальної токсичності препарату, не зменшуючи його протипухлинних властивостей, що було досягнуто завдяки заміні хлоридних лігандів на 1,1-циклобутандикарбоксилат, який має константу аквазації 10^{-8}с^{-1} (в порівнянні з 10^{-5}с^{-1} для цисплатину) [162,163]. На відміну від *цис*-діаміндихлороплатини, карбоплатин майже позбавлений нефротоксичності, виявляє меншу токсичність для шлунково-кишкового тракту та є менш нейротоксичним. Однак, на відміну від цисплатини, міелосупресія, особливо тромбоцитопенія є дозолімітуючим фактором для карбоплатину. Цікавою особливістю карбоплатину є те, що його адукти з ДНК абсолютно ідентичні продуктам, що утворюються з цисплатином. Однак, швидкість їх утворення в 10 разів менша [164] (при в 20-40 разів більшій концентрації). Завдяки своїй низькій реакційній здатності карбоплатин може призначатись у значно вищих дозах ($300\text{-}400\text{ мг}\cdot\text{м}^{-2}$) тоді як цисплатин ($20\text{-}120\text{ мг}\cdot\text{м}^{-2}$) [155].

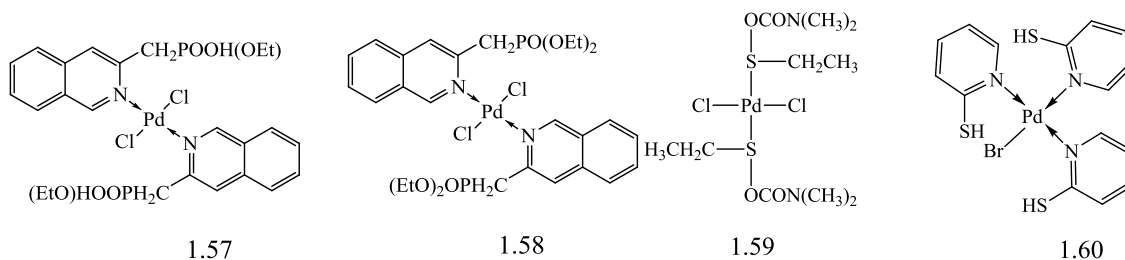
Структурна і «термодинамічна» подібність паладію(II) до платини(II), а також менша вартість та загальна токсичність сполук Pd(II) роблять їх цікавим об'єктом для пошуку нових протиракових препаратів. Однак, на відміну від цисплатини та оксаліплатини, відповідні *цис*-паладієві (*цис*-

[Pd(NH₃)₂Cl₂] та *цис*-[Pd(DACH)Cl₂], де DACH: 1R,2R-(–)-1,2-діамінциклогексан) комплекси не проявили протипухлинної активності. Це пов'язано з тим, що *цис*-дихлородіамінпаладію здатен легко переходити в неактивний *транс*-ізомер. Крім того, обидва ізомери здатні акватуватися дуже швидко, утворюючи високореакційні сполуки, особливо в умовах взаємодії *in vivo* з великою кількістю молекул (протеїнів), що не дає їм змоги досягти ДНК – їх основної фармакологічної мішені [165]. Головний фактор, який визначає таку поведінку паладію – це кінетика лігандного обміну. Гідроліз комплексів паладію(II) проходить швидко: в 10⁵ разів швидше, ніж відповідних платинових аналогів [166]. Це означає, що для розробки паладійвмісного протипухлинного препарату необхідною умовою є стабілізуючий вплив координованих молекул основного ліганду та менш лабільної «залишаючої (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 координаційних сполук паладію(II) з різноманітними N-,S- донорними лігандами, а також циклопаладієвих сполук як перспективних протиракових агентів [166, 167].

Цікавим є також повідомлення про несподівану цитотоксичну активність *транс*-паладієвих(II) комплексів, механізм дії яких, очевидно, відрізняється від вищенаведених аналогів *цис*-платинових препаратів. Для розробки серії таких комплексів використані об'ємні монодентатні ліганди, стеричний фактор яких мінімізує будь-яку можливість *цис*-, *транс*- ізомерії та забезпечує легке виділення цільових *транс*-паладієвих комплексів. Результати досліджень показали, що більшість *транс*-паладієвих комплексів виявили вищу активність, ніж *цис*-платинові ізомери та значно вищу, ніж відповідні *цис*-паладієві ізомери. І, що найбільш важливо, *in vitro* вони показали однакову або вищу активність порівняно з цисплатином, карбоплатином та оксаліплатином.

Проведено порівняльне дослідження активності дигалогенідних комплексів Pd(II) на основі моноетил-2-хінолметилфосфонату (2-Hmqmp) та діетил-2-хінолметилфосфонату (2-dqmp) [168]. КС на основі диестеру 2-dqmp (1.58) проявили більшу активність, ніж КС на основі моноестеру 2-Hmqmp (1.57), що може бути пояснено більшою рухливістю хлоридних лігандів в комплексі Pd(II) з 2-dqmp, а також його більшою ліпофільністю і розчинністю.



Є інформація про цитотоксичну активність *транс*- $[(L)_2Pd(X)_2]$ комплексів (1.59) ($L = N,N$ -диметил- O -етилтіокарбамат або N -метил- O -етилтіокарбамат, $X = Cl, Br$) [169] та КС Pd(II) на основі 2-меркаптопіридинів (MP) (1.60). Комплекс складу $[(MP)_3PdBr]Br$ потенційний препарат для терапії, тому що має значно нижчий показник IC_{50} проти LoVo-клітинної лінії, ніж цисплатин, та майже однакове значення IC_{50} з його платиновим аналогом [170].

1.6 Висновки до розділу 1

- 1) Ацилгідрозони та тіосемикарбазони саліцилового альдегіду є ефективними та зручними хелатуючими агентами, які утворюють стійкі координаційні сполуки з реалізацією стандартного тридентатно-хелатного O,N,O - та O,N,S - способу координації з більшістю d -металів, що супроводжується утворенням 5- та 6-членних хелатних металоциклів.
- 2) Здатність до тіон-тіольної та амідо-імідольної таутомерії робить можливою їх координацію у формі моно- чи дианіонів та/або молекулярній формі, що, в залежності від заряду центрального атому комплексу та гетероліганду (у випадку гетеролігандних комплексів), дозволяє отримувати катіонні, аніонні і внутрішньокмплесні сполуки.

- 3) Таутомерна форма та ступінь депротонування координованих лігандів залежить від декількох факторів: рН середовища (яке частково залежить від аніону вихідної солі металу) і природи замісників в молекулах ліганду.
- 4) Крім основних тридентатно-хелатних способів координації для ацилгідразонів та тіосемикарбазонів саліцилового альдегіду можлива реалізація нетипових бі- і, навіть монодентатних способів координації, в тому числі з утворенням 4-членних металоциклів, що є наслідком конкурентної координації і характерно для комплексів з «м'якими кислотами» Льюїса, або викликано стеричними умовами: геометричною особливістю будови молекули ліганду або наявністю об'ємних гетеролігандів в складі КС.
- 5) Введення додаткових донорних центрів до складу молекул лігандів значно розширює їх координаційні можливості, що призводить до утворення поліядерних та полімерних структур.
- 6) Ацилгідразони і тіосемикарбазони саліцилового альдегіду відносяться до біологічно активних сполук оскільки містять фармакофорне гідразонне угруповання.
- 7) Біологічна активність комплексних сполук може бути зумовлена в першу чергу біологічною активністю вихідних молекул-лігандів, а з іншої сторони також властивостями центрального атома, а саме його координаційного поліедра, найкращим прикладом яких є цисплатин і його аналоги, що виявляють протиракову активність.
- 8) З часів відкриття активності цисплатини і до сьогоднішнього дня лише 3 препарати аналоги були прийняті до використання у всьому світі, але ці препарати не вирішили головних проблем таких як обмежений спектр дії, токсичність, та розвиток кросрезистентності до платинових препаратів, що обумовлює актуальність пошуку нових потенційно-цитотоксичних хімічних речовин, які б дозволили уникнути цих недоліків.
- 9) π -комплекси – унікальний клас координаційних сполук, головною особливістю яких є незвичайний з позицій класичної «вернерівської»

теорії механізм утворення координаційного зв'язку. Такі сполуки відомі як каталізатори гідрування, окиснення, полімеризації, ізомеризації олефінів, а також як інтермедіати в препаративній органічній хімії, проте біологічна активність таких сполук майже не досліджена.

Виходячи із вищенаведеного, **задачі дослідження постали в наступному:**

- 1) Синтез, встановлення особливостей будови та спектральних характеристик нових координаційних сполук різних за своїми «жорстко-м'якісними» характеристиками йонів металів: Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Pd(II), Pt(II) та Ag(I) з функціонально заміщеними похідними тіосечовин, ацилгідрозонів та тіосемикарбазонів в залежності від умов синтезу.
- 2) Синтез та дослідження спектрально-структурних характеристик п,л-хелатних координаційних сполук (Pd^{2+} , Pt^{2+} та Ag^+) з аліловмісними лігандами.
- 3) Встановлення закономірностей координаційної поведінки лігандів в залежності від природи ліганду, умов синтезу та електронної будови металу-комплексоутворювача.
- 4) Дослідження біологічної активності отриманих сполук.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1. Вихідні реактиви

В якості вихідних речовин для синтезу та дослідження нових координаційних сполук використано: PdCl_2 ТУ 6-09-2025-86; $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ (46-47% Pt) "Merck"; дихлоробіс(трифенілфосфін)паладій (II) (15.2% Pd) "Merck"; AgNO_3 "чда" ГОСТ 1277-75; $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ "ч." ГОСТ 4167-74; $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ "хч" ТУ 6-09-3757-82; $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ "ч. д. а." ГОСТ 4525-77; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ "ч." ГОСТ 4038-74, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ "ч" AppliChem GmbH, Німеччина; Na_2SO_4 "ч" ГОСТ 4166-76; HCl (концентрована), "ч. д. а" ГОСТ 3118-77; HNO_3 65% "Merck" (розчини готували розведенням в дистильованій воді); $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ГОСТ 18300-87; N,N -диметилформамід "хч" ГОСТ 20289-74; диметилсульфоксид "ч" ТУ 6-09-3818; піридин "чда" ГОСТ 13647-78; хлороформ "фарм" Великобританія; діетиловий етер "ч" ГОСТ 6265-52.

Біологічно активні d-елементи (Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}) відіграють важливу роль в метаболічних процесах живих організмів, комплекси платини відомі своїми протипухлинними властивостями [155,165]. Паладій є електронним аналогом платини, структурна та термодинамічна подібність якого до платини та менша собівартість і токсичність роблять його цікавим об'єктом для пошуку нових потенційно цитотоксичних препаратів [166,167]. Крім цього в роботі в ролі метал-комплексоутворювача, як модельний метал, використано аргентум, який, з одного боку, також здатен утворювати π -комплекси, а з іншого – відомий своїми антибактеріальними властивостями.

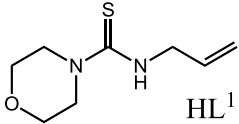
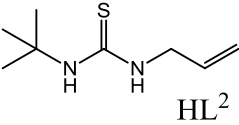
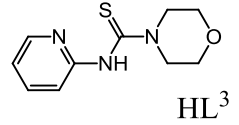
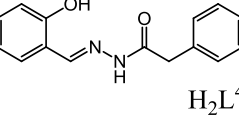
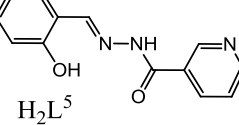
В якості лігандних систем використано функціонально заміщені похідні тіосечовин HL^{1-3} , гідразонів H_2L^{4-6} , та тіосемикарбазонів $\text{H}_2\text{L}^{7,8}$, які наведені в таблиці 2.1. Дані сполуки є ефективними хелатуючими лігандами завдяки наявності в їх молекулах одночасно декількох функціональних груп: (C=O), (C=S), (C=N), (OH), (CH=CH₂) взаємна геометрія розташування яких робить можливим утворення стійких п'яти- і шестичленних хелатних металоциклів.

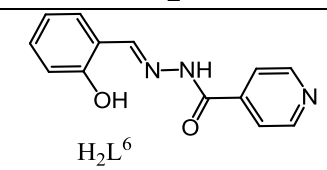
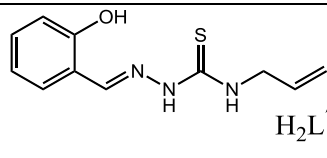
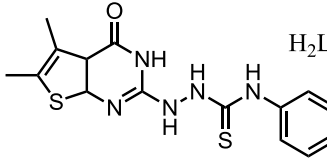
Крім того, вони належать до полідентатних амбідентатних лігандів, для яких характерне явище конкурентної координації, що разом зі здатністю до тіон-тіольної або імідо-імідольної (кето-енольної) таутомерії, робить можливим їх координацію як в молекулярній формі, так і у стані одно- або двозарядних (окрім $HL^{1,2}$) аніонів. Внаслідок цього, саме умови синтезу, а також будова ліганду і природа металу комплексоутворювача, впливають на можливість утворення моно-, бі- та поліядерних металохелатів з різними формами координаційних поліедрів та способами координації лігандів. Виходячи з вищенаведеного, можна прогнозувати, що при тонкому регулюванні умов синтезу можна одержати цілий ряд нових координаційних сполук.

2.2. Синтез вихідних тіосечовин, гідразонів, тіосемикарбазонів та їх ідентифікація.

Речовини синтезовані за відомими методиками: HL^1 [171], HL^2 [172], HL^3 [173], H_2L^4 , H_2L^5 , H_2L^6 , H_2L^7 [173], H_2L^8 [174]. Виходи, температура плавлення, дані елементного аналізу та 1H , ^{13}C – ЯМР характеристика синтезованих лігандів наведено в табл. 2.2-2.3.

Таблиця 2.1 – Графічні формули та назви використаних в роботі лігандів

Структурна формула 1	Назва сполуки за IUPAC / раціональна 2
 HL^1	N-алілморфолін-4-карботіоамід
 HL^2	N-аліл-N'-третбутил тіосечовина
 HL^3	N-(піридин-2-іл)морфолін-4-карботіоамід
 H_2L^4	N'-[(E)-(2-гідроксифеніл)метиліден]бензогідразид / саліциленгідразон фенолоцтової кислоти (СГФФК)
 H_2L^5	N'-[(E)-(2-гідроксифеніл)метиліден]піридин-3-карбогідразид / саліциленгідразон нікотинової кислоти (СГНК)

1	2
 <p>H₂L⁶</p>	N'-[(<i>E</i>)-(2-гідроксифеніл)метиліден]піридин-4-карбогідразид / саліциленгідразон ізонікотинової кислоти (СГІНК)
 <p>H₂L⁷</p>	(<i>E</i>)- <i>N</i> -аліл-2-(2-гідроксибензиліден)гідразинкарботіоамід / саліциліденгідразон алілтіосемікарбазону (СГАТСК)
 <p>H₂L⁸</p>	2-(5,6-диметил-4-оксо-3,4,4а,7а-тетрагідротієно[2,3- <i>d</i>]піримідин-2-іл)- <i>N</i> -фенілгідразинкарботіоамід, (ТІГКТА)

Таблиця 2.2 – Фізико-хімічна характеристика лігандних систем

Ліганд	Вихід, %	Брутто формула	M _r	t _{пл} , °C	С, Н, N, S % Розраховано (знайдено)
HL ¹	95	C ₈ H ₁₄ N ₂ OS	186	55	C 51.58(51.2), H 7.57(7.32), N 15.04(15.23), S 17.21(17.37).
HL ²	90	C ₈ H ₁₆ N ₂ S	172	70	C 55.77(55.42), H 9.36(9.2), N 16.26(16.0), S 18.61(18.31).
HL ³	85	C ₁₀ H ₁₃ N ₃ OS	223	79	53.45 (53.81) 5.68 (5.83) 18.71 (18.83) 13.89(14.35)
H ₂ L ⁴	90	C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₂	254	188-189	C 70.85(70.58), H 5.55(5.36), N 11.02(10.93).
H ₂ L ⁵	85	C ₁₃ H ₁₁ N ₃ O ₂	241	177-178	C 64.72(64.89), H 4.6(4.36), N 17.42(17.65).
H ₂ L ⁶	75	C ₁₃ H ₁₁ N ₃ O ₂	241	147-148	C 64.72(64.51), H 4.6(4.49), N 17.42(17.53).
H ₂ L ⁷	92.5	C ₁₁ H ₁₃ N ₃ OS	235	153-154	C 56.15(55.9), H 5.57(5.38), N 17.86(17.97), S 13.62(13.89).
H ₂ L ⁸	85	C ₁₅ H ₁₇ N ₅ OS ₂	347	300	C 51.85(51.96), H 4.93(4.81), N 20.16(20.36), S 18.45(18.46).

Таблиця 2.3 – ЯМР ¹Н спектроскопічна характеристика лігандів

Сполука	δ, м.д.; J, Гц
1	2
HL ¹	7.876 s 1H (NH); 5.834–5.911 м, 1H (=C ² H); 5.131 д, 1H, ³ J _{trans} =17 Гц (=C ¹ H _{trans}); 5.062 д, 1H, ³ J _{cis} =10.5 Гц (=C ¹ H _{cis}); 4.173 м, 2H (C ³ H ₂); 3.751 т, 4H ³ J=4.7 (C ^{6,6} H ₂); 3.573 т, 4H ³ J=4.7 (C ^{5,5} H ₂).

1	2
HL ²	7.258 с, 1H (NH); 7.115 с, 1H (NH); 5.871–5.794 м, 1H (=C ² H); 5.153 д, 1H, ² j _{trans} =17.5 Гц (=C ¹ H _{trans}); 5.073 д, 1H, ³ j _{cis} =10.5 Гц (=C ¹ H _{cis}); 4.017 м, 2H (C ³ H ₂); 1.407 м, 9H (C ^{6,7,8} H ₃).
HL ³	3.64 т (4H, N-CH ₂ , j=4.8); 3.89 т (4H, O-CH ₂ , j=4.8); 7.05 т (1H, PyH, j ₁ =4.0); 7.60 д (1H, PyH, j=8.1); 7.70 дд (1H, PyH, j ₁ =2.0; j ₂ =7.9); 8.28 д (1H, PyH, j=4.0); 9.86 с (1H, NH)
H ₂ L ⁴	11.36 с і 11.86 с (0.4 H і 0.6 H, NH); 10.09 с і 11.12 с (0.35 H і 0.65 H, OH); 8.31 с і 8.42 с (0.35 H і 0.65 H, CH=); 7.51 м і 7.70 м (0.65 H і 0.35 H, ArH); 7.22-7.34 м (6H, ArH); 6.86-6.92 м (2H, ArH); 3.57 с і 3.97 с (1.25 H і 0.75 H, CH ₂).
H ₂ L ⁵	12.21 с (1H, NH); 11.16 с (1H, OH); 9.11 с (1H, CH=); 8.78-8.79 м (1H, ArH); 8.67 м (1H, ArH); 8.29 д (1H, ArH, J 8 Гц); 7.57-7.60 м (2H, ArH); 7.28-7.36 м (1H, ArH); 6.90-6.98 м (2H, ArH).
H ₂ L ⁶	12.25 с (1H, NH), 11.15 с (1H, OH); 9.10 с (1H, CH=); 8.78-8.79 м (1H, ArH); 8.65 м (1H, ArH); 8.30 д (1H, ArH, J 7 Гц); 7.56-7.59 м (2H, ArH); 7.26-7.35 м (1H, ArH); 6.89-6.96 м (2H, ArH).
H ₂ L ⁷	11.45 с (1H, -C-NH-N=); 9.89 с (1H, OH); 8.59 т (1H, C-NH-C-); 8.39 с (1H, -N=CH-); 7.92-7.95 м (1H, ArH); 7.18-7.26 м (1H, ArH); 6.80-6.89 м (2H, ArH); 5.88 м (1H, =CH); 4.21 т (2H, CH ₂); 5.11 д. д. (2H, =CH ₂);
H ₂ L ⁸	11.241 ш. с, 9.909 с, 9.630 с (N ¹⁷ H, N ²⁷ H, N ³⁷ H), 8.643 с (NH _{quin}), 7.519 д (2H ArH ^{11,15} , J=7.6 Hz), 7.315 т (2H ArH ^{12,14} , J=7.2 Hz), 7.135 т (1H, J=7.6 Hz ArH ¹³), 2.304 с (3H, C ⁹ H ₃), 2.253 с (3H, C ⁸ H ₃).

м – мультиплет, т – триплет, д – дублет, с – синглет, Ar – арил.

2.3. Методи дослідження координаційних сполук

Елементний аналіз. Для встановлення складу синтезованих комплексних сполук проведено аналітичне визначення вмісту наступних хімічних елементів:

- вуглець та водень визначали методом Прегля [176]; азот – методом Дюма [176]; хлор та сірку – методом Шенігера [176];

ІЧ-спектроскопія. Для запису спектрів синтезованих речовин використано методику пресування зразків в таблетках з KBr при співвідношенні ($m_{\text{зраз}}:m_{\text{KBr}}=1:50$). ІЧ-спектри поглинання записані на спектрофотометрі Spesord M80 в діапазоні довжин хвиль 4000-280 см⁻¹.

Електронна спектроскопія. ЕСП розчинів записані на спектрофотометрі Spesord M40 в діапазоні 50000-11000 см⁻¹ в кварцевих

кюветах з $l = 0.1-1.0$ см. Аналіз зафіксованих смуг поглинання проводили після розкладу їх на гаусові компоненти [177].

Спектри дифузного відбиття твердих зразків записані на спектрофотометрі Specord M40 в діапазоні $30000-11000$ cm^{-1} .

Рентгенфотоелектронна спектроскопія. Метод дозволяє охарактеризувати хімічний зв'язок у сполуках, досліджувати валентні та внутрішні електронні рівні атомів, що дає змогу зробити висновок про ступінь окиснення центрального атому, координаційне оточення, внутрішньо- і зовнішньосферну координацію іонів у координаційних сполуках [178–181].

Спектри РФС записано на модернізованому електронному спектрометрі ЕС-2402 з енергоаналізатором PNOIBOS-100_SPECS. Джерело збудження – рентгенівська гармата з магнієвим анодом ($E_{\text{MgK}\alpha} = 1253,6$ еВ, $P = 300$ Вт). Спектрометр обладнаний іонною гарматою IQE-11/35 і гарматою повільних електронів FG-15/40 для компенсації ефектів зарядження поверхні. Калібрування спектрів здійснювалось по C1s - лінії ($E_{\text{зв}}=285.0$ еВ). Робочий вакуум становив $2 \cdot 10^{-7}$ Па. Одержані експериментальні лінії розкладено на компоненти методом Гауса-Ньютона в режимі зв'язаних параметрів. Площа компоненти визначалася віднімання фону по методу Ширлі [182]. Зразки готували у вигляді тонких плівок на алюмінієвій підложці (10×10 мм) шляхом випаровування ацетонової суспензії.

^1H , ^{13}C ЯМР-спектроскопія. ^1H , (^{13}C) ЯМР – спектри записані на спектрометрі Bruker Avance DRX-500 (500.00 (125.75) MHz) в розчині DMSO-d^6 з використанням внутрішнього стандарту тетраметилсилану (TMS).

MALDI-TOF мас-спектрометрія. Мас-спектри одержано методом матрично-активованої лазерної десорбції/іонізації на мас-спектрометрі “Autoflex II” (Bruker Daltonics, Германія) в діапазоні $100 - 2000$ m/z в рефлекторному режимі реєстрації негативних та позитивних іонів з

використанням синапової кислоти як матриці. Сумарний мас-спектр було одержано шляхом додавання 150 одиничних спектрів.

Монокристалний рентгеноструктурний аналіз. PCA виконано на дифрактометрі Bruker SMART APEX 2 (MoK α випромінювання, графітовий монохроматор, $\gamma = 0,71073 \text{ \AA}$) при кімнатній температурі або 173 °K (в струмені охолодженого азоту), використовуючи методику дифракції рентгенівських променів на монокристалі. Дані зібрані в режимах ω - і ϕ -сканування та інтегровані програмою SAINT [183]. Корекція абсорбції проведена з використанням техніки мультисканування в програмі SADABS [184]. Структури розшифровані прямим методом і уточнені повноматричним методом найменших квадратів в анізотропному наближенні для неводневих атомів, використовуючи пакет програм SHELXTL [185]. Положення водневих атомів визначені з різницевого синтезу Фур'є та уточнені з використанням моделі вершника з $U_{\text{ізо}}(\text{H}) = nU_{\text{екв}}$, $n = 1.5$ для (OH), (CH₃) груп та молекул води, $n = 1.2$ для всіх інших водневих атомів. Процедура перевірки структури виконана з використанням багатоцільової кристалографічної програми PLATON [186]. Дані експерименту та параметри кристалічної ґратки комплексів наведено в додатку А, таблиця А1а–А1з.

2.4. Методики синтезу координаційних сполук Pd(II), Pt(II), Ag(I) та Cu(I) з алілтіосечовинами: N-алілморфолін-4-карботіоамідом (HL¹), 1-аліл-3-третбутил тіосечовиною (HL²) та N-(піридин-2-іл)морфолін-4-карботіоамідом (HL³).

Синтез [Pd(HL¹)Cl₂] \cdot H₂O (2.1). До наважки PdCl₂ масою 0.0442г (0.00025 моль) додали 2 мл 2М HCl та 10 мл C₂H₅OH, утворену суміш нагрівали при постійному перемішуванні до повного розчинення дихлориду паладію. До утвореного оранжевого розчину при постійному перемішуванні по краплях додавали 10 мл етанольного розчину тіосечовини HL¹ (0.0465г, 0.00025 моль). З утвореного розчину через годину виділилися оранжеві голчасті кристали. Кристали відфільтровували, промивали етанолом, діетиловим етером.

Вихід 0.077 г (81 %). Розраховано для $C_8H_{16}Cl_2N_2O_2PdS$, %: С, 25.18; Н, 4.23; N, 7.34; S, 8.40. Знайдено, %: С, 24.94; Н, 4.02; N, 7.48; S, 8.32.

Синтез $[PtHL^1Cl_2]$ (2.2). До наважки $PtCl_2$ масою 0,0665г (0.00025моль) додали 2мл 2М HCl та 10мл концентрованого водного розчину KCl . Утворену суміш нагрівали при $100^\circ C$ та постійному перемішуванні протягом 4х годин до повного розчинення дихлориду платини. До утвореного світло-оранжевого розчину по краплях додавали 25 мл водно-спиртового ($C_2H_5OH:H_2O = 20:80\%$) розчину тіосечовини HL^1 (0.0465г, 0.00025 моль). Зразу почав утворюватися жовтий дрібнокристалічний осад. Суміш залишили на 1 добу на докристалізацію. Осад відфільтровували, промивали етанолом, діетиловим етером. Кристал для РСА отриманий перекристалізацію з метанолу.

Вихід 0.094 г (83 %). Розраховано для $C_8H_{14}Cl_2N_2OPtS$, %: С, 21.25; Н, 3.12; N, 6.19; S, 7.09. Знайдено, %: С, 21.32; Н, 3.23; N, 6.25; S, 7.18.

Синтез $[PdHL^2Cl_2]$ (2.3). До наважки $PdCl_2$ масою 0.0442г (0.00025 моль) додавали 2 мл 2М HCl та 10 мл C_2H_5OH , утворену суміш нагрівали при постійному перемішуванні до повного розчинення дихлориду паладію. До утвореного оранжевого розчину при постійному перемішуванні по краплях додавали 10 мл етанольного розчину тіосечовини HL^2 (0.043г, 0.00025 моль). Через годину утворений оранжевий каламутний розчин відфільтровували крізь щільний паперовий фільтр, а утворений прозорий оранжевий розчин залишали на кристалізацію. Через добу почали виділятися темно-червоні кристали у формі призм. Кристали відфільтровували, промили етанолом, діетиловим етером.

Вихід 0.075 г (86 %). Розраховано для $C_8H_{16}Cl_2N_2PdS$, %: С, 27.48; Н, 4.61; N, 8.01; S, 9.17. Знайдено, %: С, 27.2; Н, 4.5; N, 8.16; S, 9.25.

Синтез $[PtHL^2Cl_2]$ (2.4). До наважки $PtCl_2$ масою 0.0665г (0.00025моль) додавали 2мл 2М HCl та 10мл концентрованого водного розчину KCl . Утворену суміш нагрівали при постійному перемішуванні при $100^\circ C$ протягом 4х годин до повного розчинення дихлориду платини. До

утвореного світло-оранжевого розчину по краплях додавали 25 мл водно-спиртового ($C_2H_5OH:H_2O = 20:80\%$) розчину тіосечовини HL^2 (0.043г, 0.00025 моль). Зразу починав утворюватися жовтий дрібнокристалічний осад. Суміш залишали на докристалізацію на 1 добу. Осад відфільтровували, промивали етанолом, діетиловим етером. Кристал для РСА отриманий перекристалізацію з метанолу.

Вихід 0.074 г (68 %). Розраховано для $C_8H_{16}Cl_2N_2PtS$, %: С, 21.92; Н, 3.68; N, 6.39; S, 7.32. Знайдено, %: С, 22.1; Н, 3.78; N, 6.21; S, 7.21.

Синтез $[AgHL^1NO_3]_n$ (2.5). До розчину $AgNO_3$ (0.0425 г, 0.00025 моль) в 15 мл C_2H_5OH , підкисленого двома краплями 63% HNO_3 , повільно, при перемішуванні, приливали розчин HL^1 (0,0465 г, 0,00025 моль) в 10 мл C_2H_5OH . Майже зразу починалося утворення дрібних безбарвних голчастих кристалів. Розчин залишали на докристалізацію на одну добу, потім кристали відфільтровували, промивали етанолом, діетиловим етером.

Вихід 0.058 г (64 %). Розраховано для $C_8H_{14}AgN_3O_4S$, %: С, 26.98; Н, 3.96; N, 11.80; S, 9.00. Знайдено, %: С, 26.86; Н, 3.78; N, 11.69; S, 9.2.

Синтез $([AgHL^1NO_3] \cdot 3H_2O)_n$ (2.6). До розчину $AgNO_3$ (0.0425 г, 0,00025 моль) в 15 мл H_2O , підкисленого 2 мл 2М HNO_3 , повільно, при перемішуванні, прилили розчин HL^1 (0.0465 г, 0.00025 моль) в суміші 5 мл H_2O та 5 мл C_2H_5OH . Майже зразу починалося утворення дрібних безбарвних голчастих кристалів. Розчин залишали на докристалізацію на одну добу, потім кристали відфільтровували, промивали етанолом, діетиловим етером.

Вихід 0.070 г (68 %). Розраховано для $C_8H_{20}AgN_3O_7S$, %: С, 23.42; Н, 4.91; N, 10.24; S, 7.82. Знайдено, %: С, 23.32; Н, 4.56; N, 10.39; S, 7.9.

Синтез $[Ag_{12}(HL^2)_{12}SO_4](NO_3)_{10} \cdot (H_2O)_{11}$ (2.7). До розчину $AgNO_3$ (0.0425 г, 0.00025 моль) в 15 мл H_2O , підкисленого 1 мл 2М HNO_3 , повільно, при перемішуванні приливали розчин HL^2 (0.0465 г, 0.00025 моль) в суміші 5 мл H_2O та 5 мл C_2H_5OH . Утворювався безбарвний, ледь каламутний розчин. Розчин відфільтровували через щільний фільтр Шотта, а фільтрат залишали на кристалізацію. Через два дні утворювались безбарвні кристали в формі

призм, які дуже легко вивітрюються на повітрі. Кристали відфільтровували, промивали етанолом, діетиловим етером.

Вихід 0.058 г (65 %). Розраховано для $C_{96}H_{214}Ag_{12}N_{34}O_{45}S_{13}$, %: С, 23.42; Н, 4.91; N, 10.24; S, 7.82. Знайдено, %: С, 23.26; Н, 4.65; N, 10.1; S, 7.65.

Синтез $[Cu(HL^3)_2Cl]Cl$ (2.8). До 10 мл етанольного розчину $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (34.2 мг, 0.0002 моль) повільно, при перемішуванні, додавали розчин ліганду HL^3 (89.2 мг, 0.0004 моль) в 10 мл C_2H_5OH . Утворений зелений розчин нагрівали при $t=70$ °С протягом 20 хв. За цей час розчин знебарвлювався і ставав світло-зеленим. Розчин залишали кристалізуватися шляхом повільного випаровування розчинника. Кристали синьо-зеленого кольору починали виділятися через ~ 30 діб. Кристали відфільтровували, промивали етанолом, діетиловим етером.

Вихід 0.023 г (21 %). Розраховано для $C_{20}H_{26}Cl_2CuN_6O_4$, %: С, 43.76; Н, 4.77; Cl, 12.92; N, 15.31. Знайдено, %: С, 43.58; Н, 4.65; Cl, 12.76; N, 15.1.

2.5. Методики синтезу координаційних сполук Cu(II), Ag(I) з похідними гідрозону саліцилового альдегіду ($H_2L^4-H_2L^6$).

Синтез $[Cu(H_2L^4)(HL^4)]NO_3 \cdot 4.25H_2O \cdot 0.25C_2H_5OH$ (2.9). Наважку $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ масою 0.0605 г (0.00025 моль) розчиняли в 15мл C_2H_5OH . До утвореного розчину додавали 15 мл розчину H_2L^4 в C_2H_5OH (0.127г, 0.0005моль) Утворений смарагдово-зелений розчин нагрівали при перемішуванні протягом 10 хв, після чого залишали на кристалізацію шляхом повільного випаровування розчинника. Через 2-3 доби на дні ємності сформувалися світло-зелені кристали. Кристали відфільтровували, промивали етанолом, хлороформом, діетиловим етером.

Вихід 0.128 г (81 %). Розраховано для $C_{30}H_{27}CuN_5O_7$, %: С, 54.95; Н, 4.61; N, 10.51. Знайдено, %: С, 54.7; Н, 4.36; N, 10.79.

Синтез $[Cu(HL^4)Cl] \cdot H_2O$ (2.10). Наважку $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ масою 0,0855г (0,0005моль) розчиняли в 15 мл суміші C_2H_5OH і H_2O (20:80%). До утвореного розчину додавали 15 мл водно-спиртового ($C_2H_5OH:H_2O = 20:80\%$) розчину H_2L^4 в C_2H_5OH (0,127г ; 0,0005моль). Утворений

смагдадово-зелений розчин нагрівали при перемішуванні протягом 10 хв, після чого залишали на кристалізацію шляхом повільного випаровування розчинника. Через 2-3 дні на дні ємності утворювались темно-зелені кристали. Розчин залишали на кристалізацію ще на 3 доби. Кристали відфільтровували, промивали етанолом, діетиловим етером.

Вихід 0.153 г (83 %). Розраховано для $C_{15}H_{15}ClCuN_2O_3$, %: С, 48.65; Н, 4.08; Cl, 9.57; N, 7.57. Знайдено, %: С, 48.5; Н, 3.95; Cl, 8.9; N, 7.45.

Синтез $[Cu_2(HL^4)_2Cl_2]$ (2.11). Наважку $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ масою 0.171 г (0.0005 моль) розчиняли в 5 мл C_2H_5OH при нагріванні. До утвореного розчину додавали при перемішуванні 10 мл нагрітого до кипіння розчину H_2L^4 в C_2H_5OH (0.127г, 0.0005моль). При додаванні зразу починав утворюватися коричневий кристалічний осад. Розчин залишали на докристалізацію протягом 1 год, після чого відфільтровували, промивали етанолом, діетиловим етером.

Вихід 0.175 г (95 %). Розраховано для $C_{30}H_{26}ClCuN_4O_4$, %: С, 51.14; Н, 3.72; Cl, 10.06; N, 7.95. Знайдено, %: С, 51.35; Н, 3.95; Cl, 9.86; N, 8.05.

Синтез $[Cu_2(L^4)_2Py_2] \cdot H_2O$ (2.12). Наважку $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ масою 0.0605 г (0.00025 моль) розчиняли в 10 мл C_2H_5OH . До утвореного розчину додавали 0.5мл піридину. До отриманої суміші додавали розчин H_2L^4 (0.0635 г, 0.00025 моль в 10 мл C_2H_5OH). Отриманий темно-зелений розчин обережно випарювали при перемішуванні до зменшення об'єму в три рази. До отриманого залишку додавали 20 мл хлороформу та 20 мл води, комплекс переходив в шар хлороформу, який забарвлювався в темно-зелений колір. За допомогою ділільної лійки промивали утворений розчин двома порціями (по 30 мл) води. Отриманий хлороформний розчин висушували 2 г безводного Na_2SO_4 , відфільтровували в суху колбу, додавали 10 мл циклогексану та залишали повільно випаровуватися. Через 2-3 доби починали утворюватися зелені голчасті кристали. Розчин залишали до повного випаровування розчинника.

Вихід 0.094 г (95 %). Розраховано для $C_{40}H_{36}Cu_2N_6O_5$, %: С, 58.17; Н, 4.64; N, 10.18. Знайдено, %: С, 57.9; Н, 4.52; N, 10.34.

Синтез $[Ag(H_2L^4)_2]NO_3$ (2.13). Добре подрібнену наважку $AgNO_3$ масою 0.0425г (0.00025моль) розчиняли в 20 мл C_2H_5OH . До утвореного розчину додавали 10 мл розчину H_2L^4 в C_2H_5OH (0.127 г, 0.0005 моль). Утворений безбарвний розчин залишали на кристалізацію в темному місці шляхом повільного випаровування розчинника. Через 2-3 дні на дні ємності утворювались безбарвні тонкі голчасті кристали. Розчин залишали на кристалізацію ще на 2 доби. Кристали відфільтровували, промивали етанолом, діетиловим етером.

Вихід 0.135 г (80 %). Розраховано для $C_{30}H_{27}AgN_5O_7$, %: С, 53.19; Н, 4.02; N, 10.34. Знайдено, %: С, 52.92; Н, 3.85; N, 10.28.

Синтез $([Ag_2(H_2L^5)_2]NO_3 \cdot H_2O)_n$ (2.14). До розчину 0.085 г (0,0005 моль) $AgNO_3$ в 5 мл H_2O , підкисленого 1 мл 2М HNO_3 , повільно, при перемішуванні додавали розчин H_2L^5 (0.127 г, 0.0005 моль) в 15 мл C_2H_5OH . Утворений жовтий прозорий розчин залишали на кристалізацію. Через 1 добу утворювались жовті дрібні кристали в формі призм. Розчин залишали на докристалізацію на 3 доби. Кристали відфільтровували, промивали етанолом, діетиловим етером.

Вихід 0.186 г (89 %). Розраховано для $C_{26}H_{24}Ag_2N_8O_{11}$, %: С, 37.16; Н, 2.88; N, 13.34. Знайдено, %: С, 36.94; Н, 2.5; N, 13.22.

Синтез $[Ag(H_2L^6)_2H_2O]$ (2.15). До розчину 0.085 г (0.0005 моль) $AgNO_3$ в 5 мл H_2O , підкисленого 1 мл 2М HNO_3 , повільно, при перемішуванні додавали розчин H_2L^6 (0.127 г, 0.0005 моль) в 15 мл C_2H_5OH . Утворений світло-жовтий прозорий розчин залишали на кристалізацію. Через 1-2 години починалось утворення світло-жовтих дрібних кристалічних друз. Розчин залишили на докристалізацію на 3 доби. Кристали відфільтровували, промивали етанолом, діетиловим етером.

Вихід 0.186 г (89 %). Розраховано для $C_{26}H_{24}AgN_7O_8$, %: С, 46.58; Н, 3.61; N, 14.63. Знайдено, %: С, 46.43; Н, 3.5; N, 14.43.

2.6 Методики синтезу координаційних сполук Fe(III), Co(III), Ni(II), Cu(II), Ag(I) з саліциліденгідразоном алілтіосемикарбазону (H_2L^7)

Синтез $[Cu(HL^7)Cl] \cdot H_2O$ (2.16). До розчину 0.0427 г $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0.00025 моль) в 15 мл C_2H_5OH повільно, при постійному перемішуванні додавали розчин H_2L^7 (0.0587 г, 0.00025 моль в 15 мл C_2H_5OH). Утворений зелений розчин залишали на кристалізацію. Через 3-4 доби на дні колби утворювались червоно-коричневі кристали у формі призм. Кристали відфільтровували, промивали етанолом, діетиловим етером.

Вихід 0.062 г (71%). Розраховано для $C_{11}H_{14}ClCuN_3O_2S$, %: С, 37.61; Н, 4.02; Cl, 10.09; N, 11.96; S, 9.13. Знайдено, %: С, 37.55; Н, 3.88; Cl, 9.9; N, 12.1; S, 9.29.

Синтез $[Ni(HL^7)(H_2L^7)]NO_3 \cdot H_2O$ (2.17). До розчину 0.0364 г $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.000125 моль) в 15 мл C_2H_5OH повільно, при перемішуванні, додавали розчин H_2L^7 (0.0587 г, 0.00025 моль в 15 мл C_2H_5OH). Утворений світло-зелений розчин залишали на кристалізацію. Через 3 доби утворювались світло-зелені голчасті кристали. Кристали відфільтровували, промивали етанолом, діетиловим етером. Вихід 0,053 г, 72%.

Вихід 0.053 г (72%). Розраховано для $C_{22}H_{27}N_7NiO_6S_2$, %: С, 43.44; Н, 4.47; N, 16.12; S, 10.54. Знайдено, %: С, 44.65; Н, 4.32; N, 16.22; S, 10.77.

Синтез $[Ni(HL^7)Py]$ (2.18). До розчину 0.0728 г $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.00025 моль) в 10 мл C_2H_5OH при перемішуванні додавали 0.5 мл піридину та розчин H_2L^7 (0.0587 г, 0,00025 моль в 10 мл C_2H_5OH). Отриманий оранжевий розчин обережно випарювали при перемішуванні до зменшення об'єму приблизно в 3 рази. Потім додавали 20 мл хлороформу та 20 мл води. Комплекс переходив в шар хлороформу та забарвлював його в оранжевий колір. Шар хлороформу був відділений від водного розчину за допомогою ділильної лійки, а потім промитий трьома порціями по 30 мл води. Результуючий розчин був висушений 2 г безводного Na_2SO_4 , відфільтрований та залишений на кристалізацію повільним випаровуванням

розчинника. Через 2-3 доби починали утворюватися червоні голчасті кристали. Розчин залишали до повного випаровування розчинника.

Вихід 0.088 г (95%). Розраховано для $C_{16}H_{16}N_4NiOS$: 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 $[Fe(HL^7)_2]NO_3$ (2.19). До розчину 0.0505 г $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (0.000125 моль) в 15 мл C_2H_5OH повільно, при постійному перемішуванні додавали розчин H_2L^7 (0.0587 г, 0.00025 моль в 15 мл C_2H_5OH). Утворений чорний розчин залишали на кристалізацію. Через день починали утворюватися чорні голкоподібні кристали. Розчин залишали на кристалізацію ще на 3-4 дні, після чого кристали відфільтровували, промивали етанолом, діетиловим етером.

Вихід 0.049 г (67%). Розраховано для $C_{22}H_{24}N_7O_5S_2Fe$: С, 45.06; Н, 4.12; N, 16.72; S, 10.94. Знайдено: С, 44.95; Н, 4.18; N, 16.77; S, 10.88 %.

Синтез $[Co(HL^7)_2]Cl \cdot C_2H_5OH$ (2.20). До теплого розчину 0.0364 г $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.000125 моль) в 15 мл C_2H_5OH підкисленого 2 мл 2М HCl , повільно, при перемішуванні, додавали гарячий розчин H_2L^7 (0.0587 г, 0.00025 моль в 15 мл C_2H_5OH). Розчин перемішували при $50^\circ C$ протягом 2 годин. Після чого утворений коричневий розчин залишали на кристалізацію. Через тиждень утворювались темно-коричневі голчасті кристали, які відфільтровували, промивали етанолом, діетиловим етером.

Вихід 0.048 г (64%). Розраховано для $C_{24}H_{30}ClCoN_6O_3S_2$, %: С, 47.33; Н, 4.96; Cl, 5.82; N, 13.80; S, 10.53. Знайдено, %: С, 47.13; Н, 4.62; Cl, 6.1; N, 14.01; S, 10.31.

Синтез $[Ag(H_2L^7)NO_3]_n$ (2.21). До розчину 0.0425 г (0.00025 моль) $AgNO_3$ в 20 мл C_2H_5OH , підкисленого двома краплями 63% HNO_3 , повільно при перемішуванні доливали розчин H_2L^7 (0.0587 г, 0.00025 моль) в 10 мл C_2H_5OH . Утворений ледь жовтуватий прозорий розчин залишали на кристалізацію. Через 1 добу утворювались дрібні безбарвні голчасті кристали. Кристали відфільтровували, промивали етанолом, діетиловим етером.

Вихід 0.048 г (64%). Розраховано для $C_{11}H_{13}AgN_4O_4S$, %: С, 32.61; Н, 3.23; N, 13.83; S, 7.91. Знайдено, %: С, 33.1; Н, 3.4; N, 14.0; S, 8.12.

2.7. Методики синтезу координаційних сполук Pd(II) з з 2-(5,6-диметил-4-оксо-3,4,4а,7а-тетрагідротієно[2,3-d]піримідин-2-іл)-N-фенілгідазин-карботіоамідом (H_2L^8)

Синтез $[Pd(HL^8)PPh_3Cl] \cdot nDMFA$, $n=1,2$ (2.22) та $[Pd_2(L^8)_2(PPh_3)_2] \cdot SPPH_3 \cdot 3DMFA$ (2.23). Наважку $PdCl_2(PPh_3)_2$ масою 0,0655 г (0,00025 моль) розчиняли в 15 мл $CHCl_3$, до утвореного розчину додавали розчин H_2L^8 (0,0867 г 0,00025 моль) в 10 мл ДМФА. Утворений світло-рубіновий розчин кип'ятили зі зворотним холодильником протягом 1 год. потім залишали на кристалізацію шляхом повільного випаровування розчинника. Через кілька діб утворювались голчасті світло-рожеві кристали $[Pd(HL^8)PPh_3Cl] \cdot 2DMFA$, які з часом перетворюються в світло-рубінові кристали більш стабільної модифікації сполуки $[Pd(HL^8)PPh_3Cl] \cdot DMFA$, кристали відфільтровували, промивали етанолом, висушували на повітрі.

Вихід 0.167 г (81%). Розраховано для $C_{36}H_{41}ClN_6O_2PPdS_2$, %: С, 52.30; Н, 5.00; Cl, 4.29; N, 10.17; S, 7.76. Знайдено, %: С, 52.01; Н, 4.98; Cl, 4.11; N, 9.86; S, 7.92.

Слід зазначити, що при подальшому упарюванні зібраного фільтрату утворювалася невелика кількість (~ 5 % від маси 2.22) темно-червоних кристалів сполуки $[Pd_2(L^8)_2(PPh_3)_2] \cdot SPPH_3 \cdot 3DMFA$.

2.8 Висновки до розділу 2

Розроблено методики синтезу двадцяти трьох нових комплексних сполук перехідних металів (Fe, Co, Ni, Cu, Pd, Pt, Ag) з похідними тіосечовин, тіосемикарбазонів та гідазонів. Наведено дані елементного аналізу для всіх синтезованих сполук та фізико-хімічні і ЯМР 1H , ^{13}C спектральні характеристики лігандів.

РОЗДІЛ 3

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1. Молекулярна будова та спектральні характеристики π -комплексів Pd(II), Pt(II) та Ag(I) з аліловмісними тіосечовинами HL¹ та HL²

Карботіоаміди HL¹ та HL² є похідними тіосечовини, які містять в складі молекул алільний фрагмент та морфоліновий гетероцикл (HL¹) або третбутильне угруповання (HL²). Взаємне геометричне розміщення тіосечовинового атому сульфуру та подвійного зв'язку алільного фрагменту робить можливим формування стійких 6-членних хелатних металоциклів з утворенням π -зв'язку з іонами Pd²⁺, Pt²⁺ та Ag⁺, які належать до «м'яких» кислот Льюїса. Синтез координаційних сполук Pd²⁺ та Pt²⁺ проводили за схемою (рис. 3.1). Структура всіх отриманих сполук встановлена методом монокристалального РСА.

Отримані комплекси Pd(II) та Pt(II) (**2.1–2.4**) мають характерну для них плоско-квадратну будову координаційного поліедра, причому координований подвійний (C=C) зв'язок алільного фрагменту розміщений перпендикулярно до площини координаційного поліедру центрального атому, що забезпечує максимальне перекривання електронних орбіталей [187]. Слід зазначити, що при реакції HL¹⁻² з комплексними йонами [PdCl₄]²⁻ та [PtCl₄]²⁻ при співвідношенні M:L = 1:1, 1:2 відбувається утворення комплексів тільки у еквімолярному співвідношенні компонентів (M:L = 1:1), що може бути пов'язано з сильним *транс*-ефектом алільного фрагменту та, внаслідок так званого «антисимбіозу» в *транс*-впливі [188,189], робить не вигідним утворення координаційних зв'язків з «м'якими» атомами сірки в *транс*-положенні до алільного фрагменту. Викоритання таких π, π -хелатних комплексів Pd(II) і Pt(II) може допомогти у вирішенні проблеми резистентності клітин до протиракових препаратів – аналогів цисплатину, зумовленої зв'язуванням їх активних комплексів з тіолвмісними речовинами в цитоплазмі клітин [160], що є одним з механізмів опірності клітин до дії платинових препаратів.

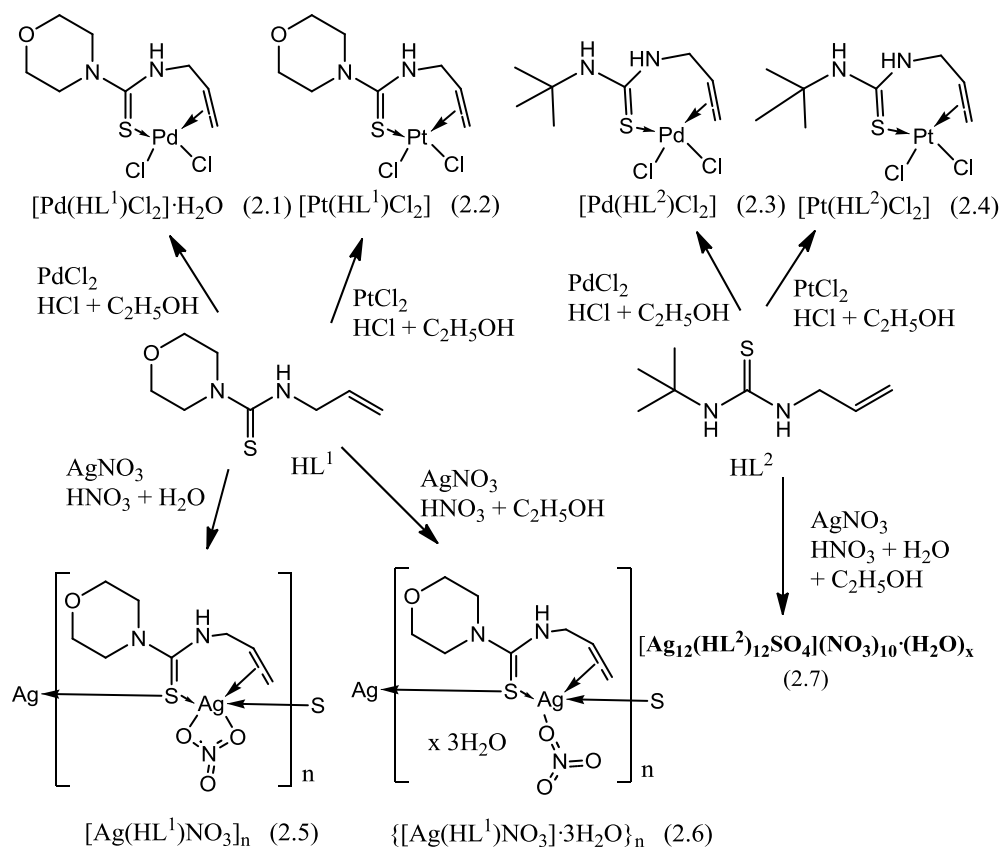


Рисунок 3.1 – Схема синтезу координаційних сполук Pd(II), Pt(II), Ag(I) з N-алілтіосечовинами HL^1 та HL^2

Комплекси Ag(I) (2.5–2.7), через схильність іонів аргентуму до полінуклеації за участю μ_2 -місткових атомів сульфуру, мають полімерну або багатоядерну будову. Така їх властивість може бути пов'язана з високою спорідненістю аргентуму, як «м'якої» кислоти Льюїса, до «м'якого» атому сульфуру та основним координаційним числом Ag^+ 2 і 3 (лінійна та трикутна геометрична будова), що при співвідношенні M:L = 1:1 створює передумови для доповнення координаційного числа шляхом місткової координації атома сульфуру бідентатної молекули ліганду. Тим не менш, як буде показано далі, координаційне число Ag(I) також може бути легко доповнене шляхом додаткових координаційних взаємодій з нітрат-йонами в кристалічній структурі.

Слід відмітити, що комплекси Ag(I) з HL^1 (2.5, 2.6) мають полімерну будову з утворенням одновимірних ланцюгів ($-Ag-S-Ag-$), тоді як при комплексоутворенні $AgNO_3$ з HL^2 в спиртовому середовищі утворення

координаційної сполуки не відбулося через кількісне відновлення аргентуму лігандом. Зате в водно-спиртовому розчині в присутності HNO_3 замість очікуваного координаційного полімеру відбулося утворення 12-ядерного комплексу сферичної будови (2.7).

Така відмінність у взаємодії AgNO_3 з тіосечовинами HL^1 та HL^2 пов'язана з частковим окисненням в процесі синтезу тіосечовини HL^2 до сульфатної кислоти. В молекулі комплексу (2.7) сульфат-йон розміщений в центрі сфери і утворює слабкі координаційні взаємодії з кожним з атомів аргентуму, тим самим стабілізуючи сферичну структуру. Пошук в Кембриджській структурній базі даних [16] показав, що, хоча спосіб організації сферичних координаційних сполук навколо центрального аніону є відомим, така структура не має аналогів. Сфера складається з 24 вузлів ($\text{Ag}_{12}\text{S}_{12}$) та сформована 6 чотирикутниками і 8 шестикутниками, що робить її досить подібною до будови вуглецевих фулеренів.

3.1.1. Склад і структура моноядерних π -комплексів Pd(II), Pt(II) (2.1–2.4) з аліловмісними тіосечовинами HL^1 та HL^2 за даними PCA

Асиметрична одиниця сполуки 2.1 містить одну молекулу комплексу зі співкристалізованою сольватною молекулою води (рис. 3.2a). Центральний іон паладію утворює плоскоквдратний координаційний вузол $\text{Pd}(\text{C}=\text{C})\text{SCl}_2$, сформованим тіосечовинним сульфуром S(1), двома хлорид йонами Cl(1), Cl(2) та подвійним зв'язком C(1)=C(2) алільного фрагменту. Центр подвійного зв'язку C(1)=C(2) обрано як точку координації ліганду з відстанню до атому Pd(1) 2.0451(3) Å. Середнє відхилення поліедру від абсолютно плоскої конфігурації не перевищує 0.0325 Å. Кут між площиною поліедру та лінією C(1)-C(2) зв'язку становить 179° (Додаток А, табл. А2). Довжина зв'язку C(4)–S(1) (1.741(4)Å) вказує на координацію ліганду в тіонній таутомерній формі. Зв'язки Pd–Cl (2.322, 2.329 Å) в молекулі 2.1 є еквівалентними. Аналіз кристалічної упаковки (рис. 3.2б) свідчить про шарувату структуру комплексу вздовж кристалографічної осі [010] з типом

упаковки молекул «голова до хвоста». Кристалічна структура містить розгалужену систему водневих зв'язків O-H...O, N-H...O та O-H...Cl (Додаток А, табл. А3).

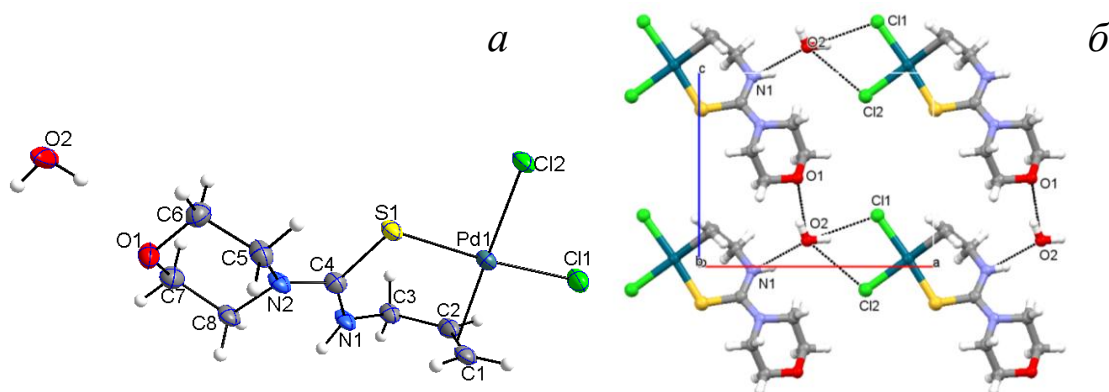


Рисунок 3.2 – Загальний вигляд асиметричної одиниці комплексу **2.1** (а) та упаковка його молекул (б). Проекція подана вздовж осі [010]. (Штрихпунктирними лініями показані водневі зв'язки)

В комплексі **2.2** центральний йон Pt^{2+} формує слабо деформований плоскочватратний координаційний поліедр $Pt(C=C)SCl_2$, утворений тіосечовинним сульфуром S(1), двома хлорид йонами Cl(1), Cl(2) та подвійним зв'язком C(1)=C(2) алільного фрагменту (рис. 3.3 а).

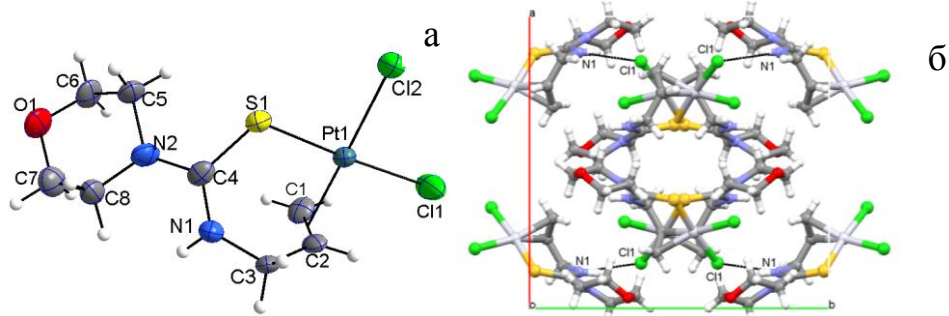


Рисунок 3.3 – Загальний вигляд асиметричної одиниці комплексу **2.2** (а) та упаковка його молекул (б). Проекція подана вздовж осі [010], штрихпунктирними лініями показані водневі зв'язки.

Центр C(1)–C(2) подвійного зв'язку обрано як точку координації ліганду. Відстань до атому Pt(1) становить 2.0023(6) Å. Середнє відхилення поліедру від абсолютно плоскої конфігурації не перевищує 0.0353 Å, а кут між площиною поліедру та лінією зв'язку C(1)=C(2) становить 178.6° (Додаток А,

табл. А4). Як і в комплексі **2.1**, довжина зв'язку C4–S1 (1.73(1) Å) вказує на тійонну таутомерну форму координованого ліганду. Зв'язки Pd–Cl (2.319(3), 2.326(4) Å) в молекулі **2.2** є еквівалентними. Аналіз кристалічної упаковки (рис. 3.3 б) свідчить про шарувату структуру комплексу вздовж кристалографічної осі [100] з орієнтацією молекул «голова до хвоста». Кристалічна структура містить ланцюги водневих зв'язків N–H...Cl вздовж осі [010] (рис. 3.3 б, додаток А, табл. А5).

Сполуки **2.3**, **2.4** є ізоструктурними, і кристалізуються в центросиметричній просторовій групі $P2_1/c$ з чотирьма молекулами комплексу в елементарній комірці. Центральний атом металу в комплексах **2.3**, **2.4** (рис. 3.4, 3.5) знаходиться в оточенні гетероатомів сульфуру S(1), двох хлорид йонів Cl(1), Cl(2) та подвійного зв'язку C(1)=C(2) алільного фрагменту, відстань від центру якого до атому Pd(1) або Pt(1) становить 2.0771(3) та 2.0305(3) Å, що утворює слабо деформований плоско квадратний координаційний вузол з середнім відхиленням від абсолютно плоскої конфігурації – 0.0353 та 0.0458 Å відповідно.

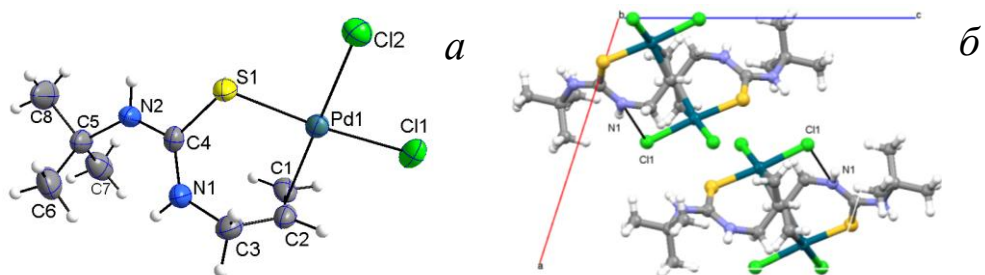


Рисунок 3.4 – Загальний вигляд асиметричної одиниці комплексу **2.3** (а) та упаковка його молекул (б). Проекція подана вздовж осі [001], штрихпунктирними лініями показані водневі зв'язки.

Значення кутів між площиною поліедру та лінією зв'язку C(1)=C(2) становить 171° (КС **2.3**) та 171.9° (КС **2.4**) (Додаток А, табл. А6, А8). Як і в комплексах **2.1**, **2.2**, молекули тіосечовини координовані в тійонній таутомерній формі (зв'язок C(4)–S(1) складає 1.736(4), 1.733(7) Å). Кристалічні структури містять систему водневих зв'язків N–H...Cl (2.474 Å) (Додаток А, табл. А7,

A9), в результаті чого зв'язок Pd(1)–Cl(1) (2.358(1) Å) є дещо подовженим в порівнянні з Pd(1)–Cl(2) (2.313(1) Å). Аналогічне подовження зв'язку Pt(1)–Cl(1) (2.356(2) Å) відносно Pt(1)–Cl(2) (2.315(2) Å) зафіксоване і в комплексі **2.4**.

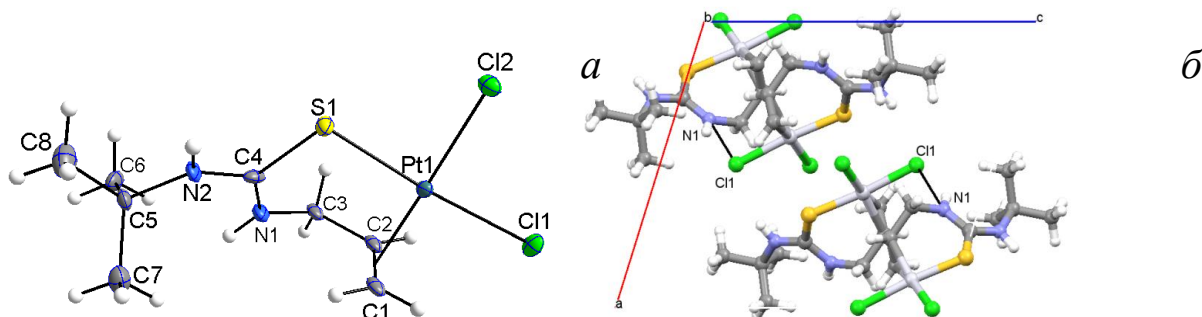


Рисунок 3.5 – Загальний вигляд асиметричної одиниці комплексу **2.4** (а) та упаковка його молекул (б). Проекція подана вздовж осі [010], штрихпунктирними лініями показані водневі зв'язки.

3.1.2 ЯМР ^1H (^{13}C) спектральні характеристики комплексів **2.1–2.4**

Аналіз ЯМР ^1H , ^{13}C спектрів розчинів комплексів **2.1–2.4** в ДМСО- d^6 та вихідних тіосечовин HL^1 , HL^2 (рис. 3.6, 3.7) показав, що найбільш чутливими до комплексоутворення є резонуючі в магнітному полі сигнали протонів NH (які зазнають зсувів в слабке поле) та $=\text{C}^1\text{H}_2$, $-\text{C}^2\text{H}=\text{}$ груп алільного фрагменту, які зазнають значних зсувів переважно в сильне поле (рис. 3.8–3.11), про що свідчать величини $\Delta\delta$, наведені в таблицях 3.1, 3.2.

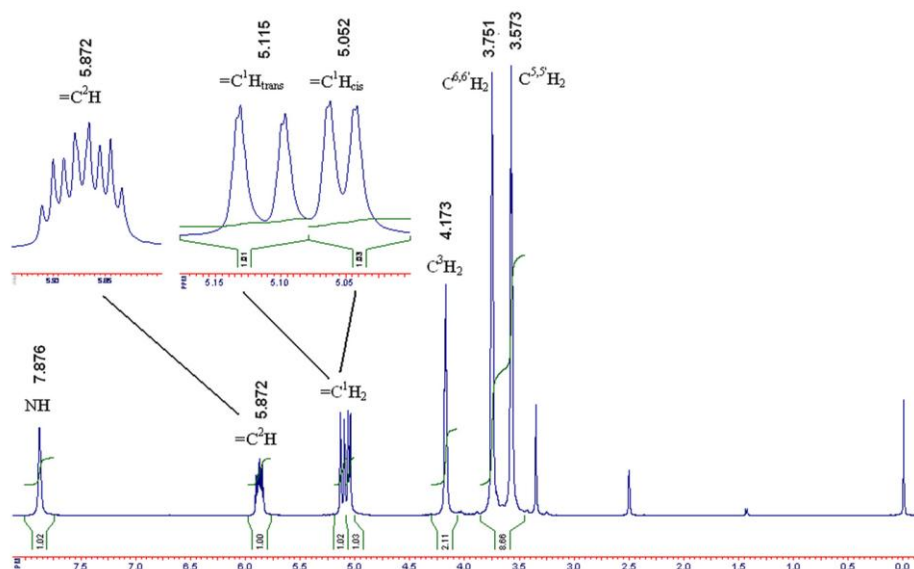


Рисунок 3.6 – ^1H ЯМР-спектр вихідного N-алілморфолін-4-карботіоаміду HL^1

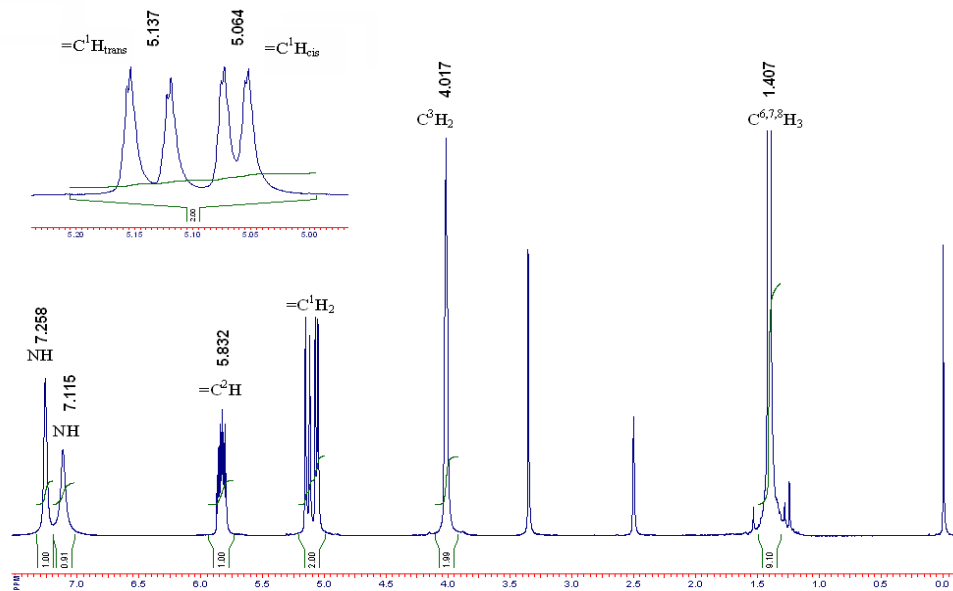


Рисунок 3.7 – ¹H ЯМР-спектр вихідної 1-аліл-3-третбутил тіосечовини NL²

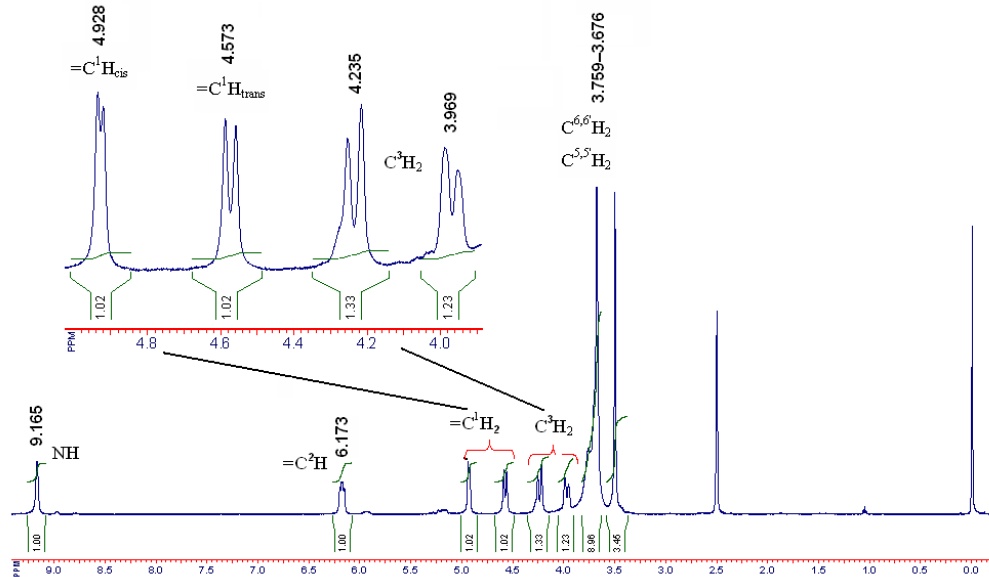


Рисунок 3.8 – ЯМР ¹H спектр комплексу 2.1

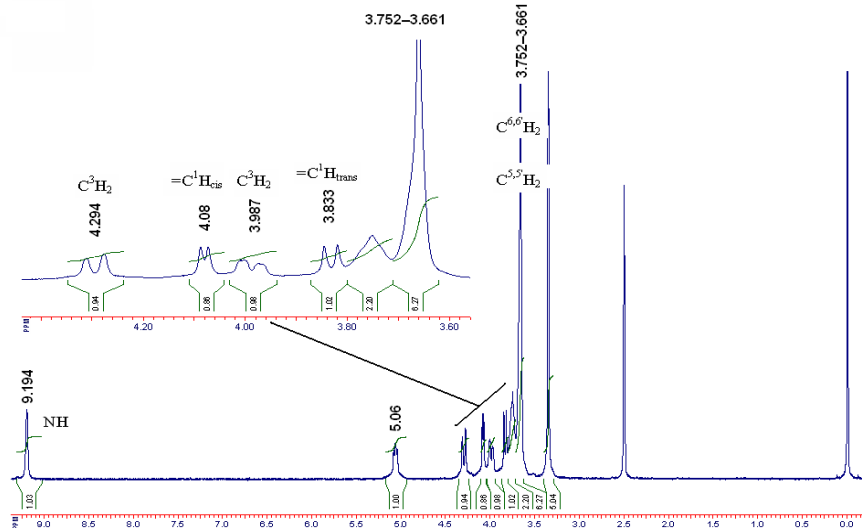
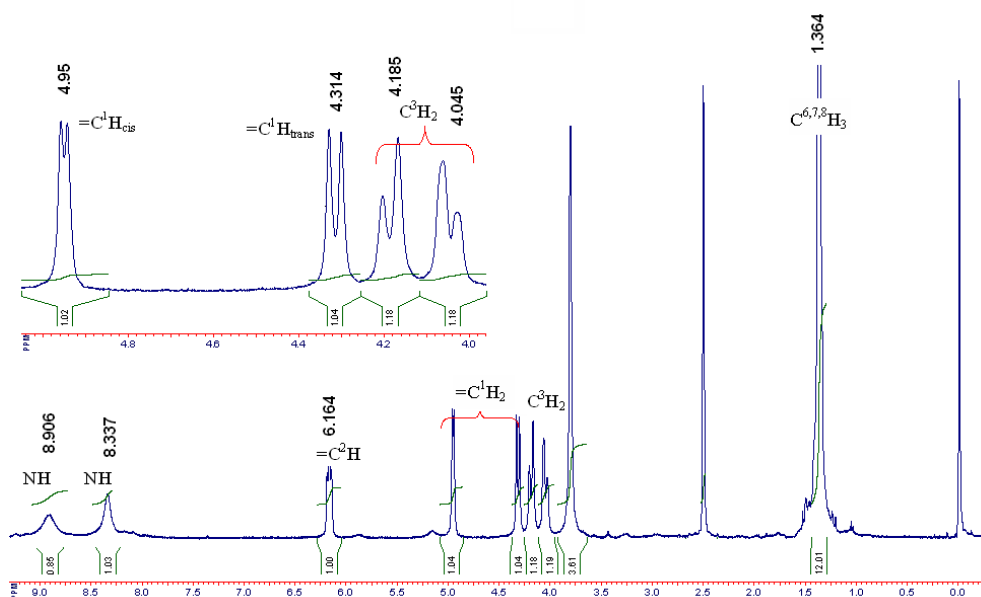
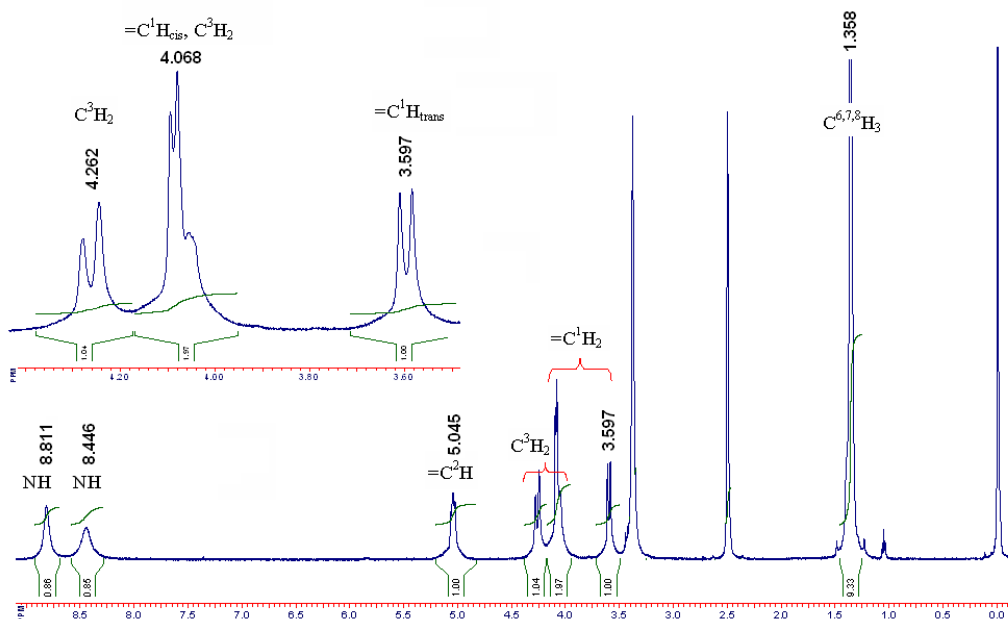


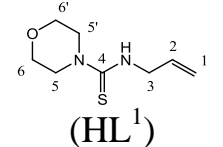
Рисунок 3.9 – ЯМР ¹H спектр комплексу 2.2

Рисунок 3.10 – ЯМР ^1H спектр комплексу **2.3**Рисунок 3.11 – ЯМР ^1H спектр комплексу **2.4**

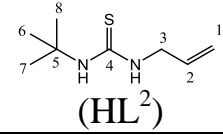
Найбільш характерним для даних π -комплексів є розщеплення сигналу C^3H_2 групи при комплексоутворенні. В спектрі вільних тіосечовин (HL^1 , HL^2) сигнал протонів C^3H_2 групи алільного фрагменту має форму погано розділеного мультиплету (при $\delta = 4.173$, 4.017 м.ч. відповідно) з інтегральною інтенсивністю 2, рис. 3.6, 3.7 табл. 3.1, 3.2. В спектрі комплексів **2.1–2.4** цей сигнал розщеплюється на 2 дублети з однаковими КССВ та інтегральними інтенсивностями по 1 кожен, що вказує на

нееквівалентність даних протонів внаслідок замикання хелатного металоциклу, рис. 3.8–3.11. Це робить метод ^1H ЯМР спектроскопії дуже зручним для аналізу подібних сполук.

Таблиця 3.1 – Хімічні зсуви (δ , м. ч.) в спектрах ЯМР ^1H вихідного N-алілморфолін-4-карботіоаміду (HL^1) та комплексів **2.1**, **2.2**.

 (HL^1)	комплекс 2.1	$\Delta\delta$ відносно HL^1	комплекс 2.2	$\Delta\delta$ відносно HL^1	віднесення
7.876 с, 1H	9.165, с, 1H	+1.289	9.194 с, 1H	+1.318	NH
5.872 м, 1H	6.173, м, 1H	+0.301	5.06 м, 1H	-0.812	$-\text{C}^2\text{H}=\text{}$
5.131 д, 1H, $^3j_{\text{trans}}=17$ Гц	4.587, д, 1H, $^3j_{\text{trans}}=14$ Гц	-0.544	3.846 д, 1H, $^3j_{\text{trans}}=13$ Гц	-1.285	$=\text{C}^1\text{H}_{\text{trans}}$
5.062 д, 1H, $^3j_{\text{cis}}=10.5$ Гц	4.935 д, 1H, $^3j_{\text{cis}}=7$ Гц	-0.127	4.088 д, 1H, $^3j_{\text{cis}}=7.7$ Гц	-0.974	$=\text{C}^1\text{H}_{\text{cis}}$
4.173 м, 2H	4.254, д, 1H, $^3j=18.7$ Гц, 3.988, д, 1H, $^3j=18.7$ Гц	+0.081, -0.185	4.312 д, 1H, $^3j=17.3$ Гц, 4.005, д, 1H, $^3j=17.3$ Гц	+0.139, -0.168	C^3H_2
3.751 т, 4H $^3j=4.7$, 3.573 т, 4H $^3j=4.7$	3.758–3.674, м, 8H	–	3.752–3.661 м, 8H	–	$\text{C}^{6,6'}\text{H}_2$, $\text{C}^{5,5'}\text{H}_2$

Таблиця 3.2 – Хімічні зсуви (δ , м. ч.) в спектрах ЯМР ^1H 1-аліл-3-третбутилтіосечовини (HL^2) та комплексів **2.3**, **2.4**.

 (HL^2)	комплекс 2.3	$\Delta\delta$ відносно HL^2	комплекс 2.4	$\Delta\delta$ відносно HL^2	віднесення
7.258 с, 1H	8.906 с, 1H	+1.648	8.811 с, 1H	-1.553	NH
7.115 с, 1H	8.337 с, 1H	+1.222	8.446 с, 1H	-1.331	NH
5.832 м, 1H	6.164 м, 1H	+0.332	5.045 м, 1H	-0.787	$-\text{C}^2\text{H}=\text{}$
5.153 д, 1H, $^2j_{\text{trans}}=17.5$ Гц	4.329 д, 1H, $^3j_{\text{trans}}=14.5$ Гц	-0.824	3.610, д, 1H, $^3j_{\text{trans}}=13.0$ Гц	-1.543	$=\text{C}^1\text{H}_{\text{trans}}$
5.073 д, 1H, $^3j_{\text{cis}}=10.5$ Гц	4.958, д, 1H, $^3j_{\text{cis}}=7.5$ Гц	-0.115	4.094, д, 1H, $^3j_{\text{cis}}=7.0$ Гц	-0.979	$=\text{C}^1\text{H}_{\text{cis}}$
4.017 м, 2H	4.203, д, 1H, $^3j=18.0$ Гц, 4.062, д, 1H, $^3j=17.0$ Гц	+0.186, +0.045	4.279 д, 1H, $^3j=17.0$ Гц, 4.057, д, 1H, $^3j=17.0$ Гц	+0.262, +0.040	C^3H_2
1.407 с, 9H	1.364, с, 9H	-0.043	1.358 с, 9H	-0.049	$3\text{C}^{6,7,8}\text{H}_3$

Заслуговує уваги також форма сигналів протонів CH_2 груп морфолінового кільця в ^1H ЯМР спектрах вільної тіосечовини HL^1 та комплексів 2.1 і 2.2. В спектрі вільного ліганду (рис. 3.6) сигнали CH_2 груп морфолінового кільця мають вигляд вузьких погано розділених мультиплетів при 3.751 та 3.573 м.ч. з інтегральними інтенсивностями по 4H кожен. Проте в ^1H ЯМР-спектрах комплексів 2.1 і 2.2 сигнали зливаються в несиметричний мультиплет, що складається з двох компонент з інтегральними інтенсивностями 2H і 6H, комплекс 2.2, рис. 3.9, що може бути зумовлено заторможеним обертанням морфолінового кільця в шкалі часу ЯМР внаслідок часткового спряження неподіленої електронної пари атому нітрогену морфолінового кільця з подвійним зв'язком $\text{C}=\text{S}$.

Сигнали вуглеців морфолінового ядра та третбутильного фрагменту зазнають незначного сильнопольного зсуву. Водночас з цим, сигнали ядер вуглеців C1, C2, C4 зсуваються при комплексоутворенні на 37.28–57.02, 32.8–56.14, 9.38–37.17 м.ч. відповідно в сильне поле, що однозначно свідчить про участь в координації алільного фрагменту і сульфуру тіоуреатної групи та вказує на збереження координаційного оточення комплексу в розчині (рис. 3.12, 3.13, табл. 3.3, 3.4).

Таблиця 3.3 – Хімічні зсуви (δ , м. ч.) в ^{13}C ЯМР спектрах вихідного N-алілморфолін-4-карботіоаміду (HL^1) та комплексів 2.1, 2.2.

 (HL^1)	комплекс 2.1	$\Delta\delta$ відносно HL^1	комплекс 2.2	$\Delta\delta$ відносно HL^1	віднесення
182	172.62	-9.38	168.69	-13.31	C^4
135.47	102.82	-32.65	79.60	-55.87	C^2
115.45	78.17	-37.28	65.42	-50.03	C^1
65.82	65.68	-0.14	58.88	-6.94	$\text{C}^{6,6'}$
47.78	49.06	+1.28	48.81	+1.03	$\text{C}^{5,5'}$
47.75	46.84	-0.91	45.86	-1.89	C^3

Такий суттєвий сильнопольний зсув сигналів протонів та ^{13}C алільного фрагменту пов'язаний зі значним внеском π -акцепторної складової в утворенні координаційного зв'язку, а саме: незв'язуючі електронні орбіталі

подвійного зв'язку перекриваються з відповідними по симетрії d-орбітальми Pd(I) або Pt(II), зумовлюючи підвищення електронної густини на атомах алільного фрагменту і відповідно їх екранування.

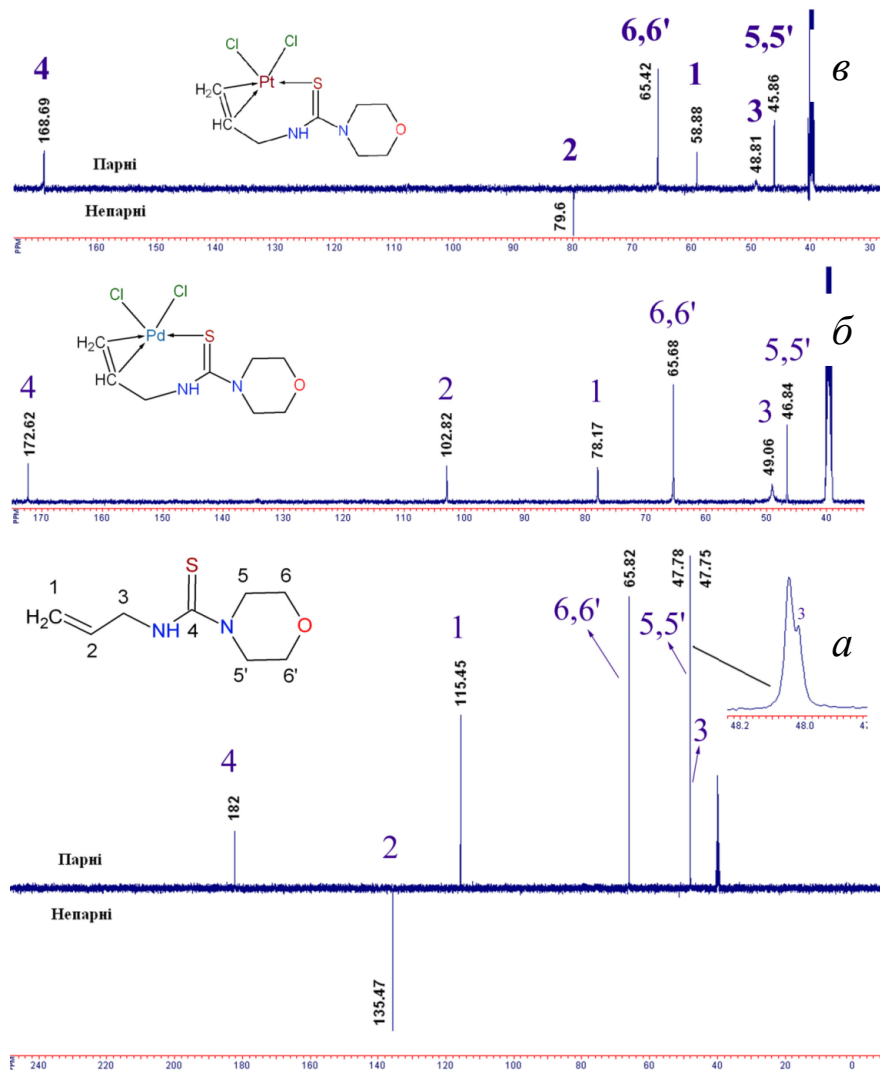


Рисунок 3.12 – ^{13}C ЯМР (АРТ) спектр ліганду HL^1 (а), комплексу **2.2** (б) та оглядовий спектр комплексу **2.1** (в)

Таблиця 3.4 – Хімічні зсуви (δ , м. ч.) в ^{13}C ЯМР спектрах вихідної 1-аліл-3-третбутил тіосечовини (HL^2) та комплексів 4.3, 4.4

 HL^2	Комплекс 2.3	$\Delta\delta$ відносно HL^2	комплекс 2.4	$\Delta\delta$ відносно HL^2	Віднесення
181.43	144.26	-37.17	167.1	-14.33	C^4
135.36	102.56	-32.8	79.22	-56.14	C^2
115.48	77.28	-38.2	58.46	-57.02	C^1
52.23	54.39	+2.16	54.53	+2.3	C^5
45.42	45.94	+0.52	45.39	-0.03	C^3
28.98	28.48	-0.5	28.72	-0.26	$\text{C}^{6,7,8}$

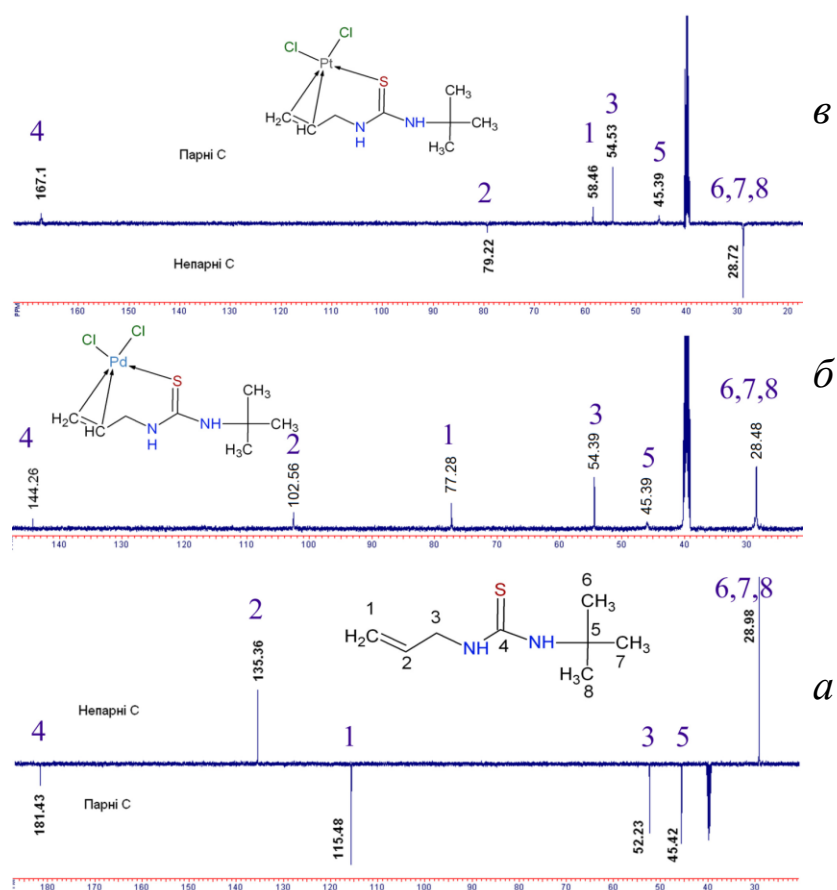


Рисунок 3.13 – ^{13}C ЯМР (АРТ) спектр ліганду HL^2 (а), комплексу **2.4** (б) та оглядовий спектр комплексу **2.3** (в).

3.1.3 Склад та структура полімерних π -комплексних сполук Ag(I) (**2.5**, **2.6**) з аліловмісною тіосечовиною HL^1 за даними РСА

Рентгеноструктурний аналіз сполук **2.5** та **2.6** показав, що в обох комплексах ліганд координований бідентатно хелатно атомами S тіосечовинного і $\text{C}=\text{C}$ алільного фрагменту з утворенням 6-членних металоциклів аналогічно **2.1–2.4**. Однак, на відміну від останніх, КС **2.5**, **2.6** є 1-D координаційними полімерами, мономерні ланки яких зв'язані між собою через μ_2 -місткові атоми S вздовж кристалографічної осі [010], (рис. 3.14) Зв'язки $\text{Ag(1)}-\text{S(1a)}$ [2.4884(14) та 2.4708(7) Å], що з'єднують мономерні фрагменти сполук, коротші, ніж внутрішньомолекулярні $\text{Ag(1)}-\text{S(1)}$ [2.5174(14) та 2.5300(7) Å] для сполук **2.5** і **2.6** відповідно, що зумовлено участю зв'язку $\text{Ag(1)}-\text{S(1)}$ в утворенні хелатного металоциклу.

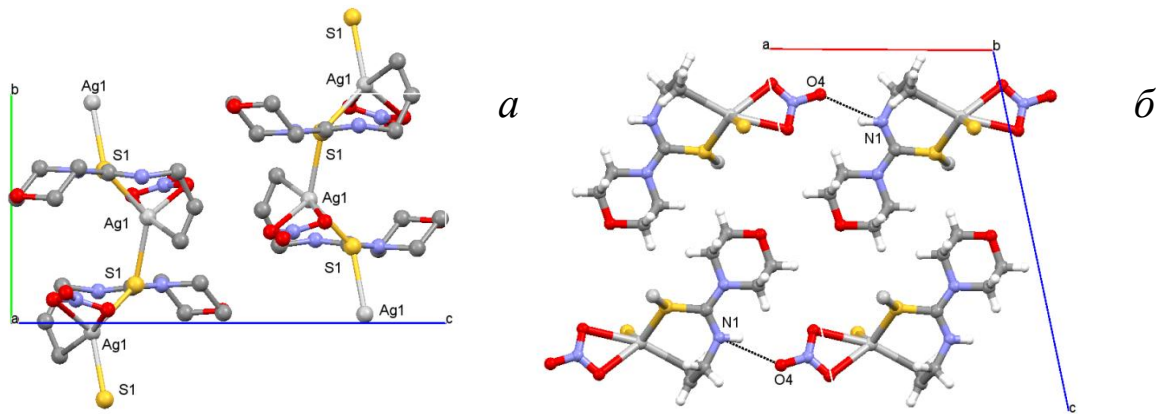


Рисунок 3.14 – Упаковка молекул комплексу **2.5**. Проекції подані вздовж осі [100] (*a*) та осі [010] (*б*).

Координаційний поліедр сполуки **2.5** сформований двома містковими μ_2 атомами S(1), S(1a) тіосечовини, атомами O(2), O(3) бідентатно-хелатно координованого нітрат йону та подвійним зв'язком C(1)-C(2) алільного фрагменту (центр подвійного зв'язку обрано точкою зв'язування ліганду, відстань до атому Ag становить 2.599 Å), рис. 3.15. Вибрані довжини зв'язків та кути наведено в додатку А, табл. А10. Нітрат-йон та подвійний зв'язок координовані асиметрично Ag(1)-O(2) [2.520(4) Å], Ag(1)-O(3) [2.657(5) Å]; Ag(1)-C(1) [2.610(6) Å], Ag(1)-C(2) [2.749(7) Å]. Одновимірні полімерні ланцюги комплексу в кристалі з'єднані між собою водневими зв'язками N(1)-N(1A)...O(4) вздовж кристалографічного напрямку [100] та слабкими взаємодіями C-H...O (рис. 3.14, додаток А, табл. А11).

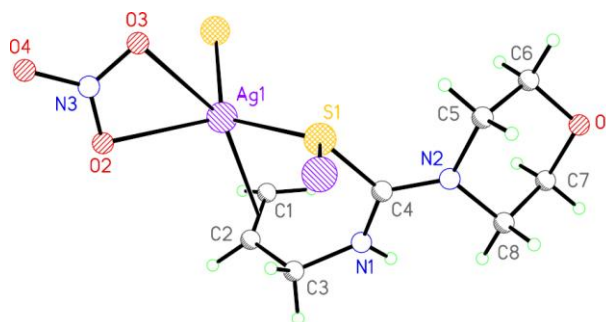


Рисунок 3.15 – Загальний вигляд асиметричної одиниці комплексу **2.5**

Незалежна кристалографічна одиниця сполуки **2.6** містить один мономерний фрагмент комплексу та три молекули кристалізаційної води. Координаційний поліедр сформований двома містковими μ_2 атомами S(1),

S(1a), C(1)-C(2) подвійного зв'язку алільного фрагменту (відстань від центру подвійного зв'язку до атома Ag становить 2.519 Å) та атомом O(2) монодентатно координованого нітрат йону (рис. 3.16). Вибрані довжини зв'язків та кути наведено в додатку А, табл. А12. Відстань Ag(1)-O(4) доволі велика (2.996 Å), довша, ніж сума ковалентних, але менша, ніж сума Ван-дер-Ваальсових радіусів Ag+O (3.24 Å) [190], що може свідчити про наявність слабкої додаткової координації. Кристалічна структура комплексу стабілізована розгалуженою системою водневих зв'язків N(2)-H(2)...O(7), O(7)-H(7C)...(3), O(5)-H(5D)...O(4), O(5)-H(5C)...O(1), O(6)-H(6O)...(O7) (рис. 3.17, додаток А, табл. А13).

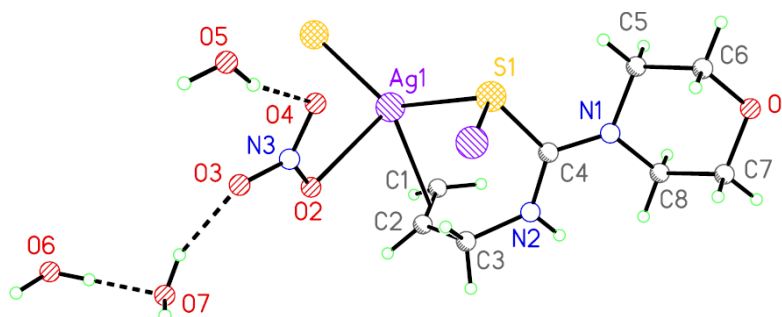


Рисунок 3.16 – Загальний вигляд асиметричної комірки комплексу **2.6**

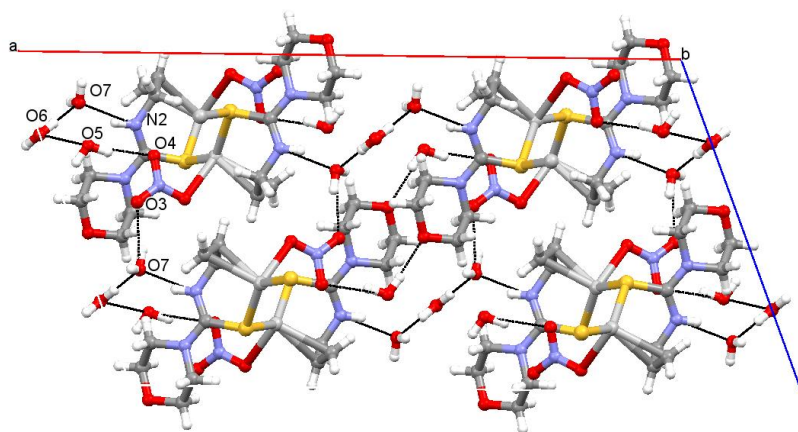


Рисунок 3.17 – Упаковка молекул комплексу **2.6**. Проекція подана вздовж осі [100].

3.1.4 ЯМР ^1H (^{13}C) спектральні характеристики полімерних π -комплексів (2.5, 2.6)

Аналіз ^1H , ^{13}C ЯМР-спектрів розчинів сполук **2.5** та **2.6** в ДМСО показав ідентичність будови обох комплексів в розчині, рис. 3.18, 3.19.

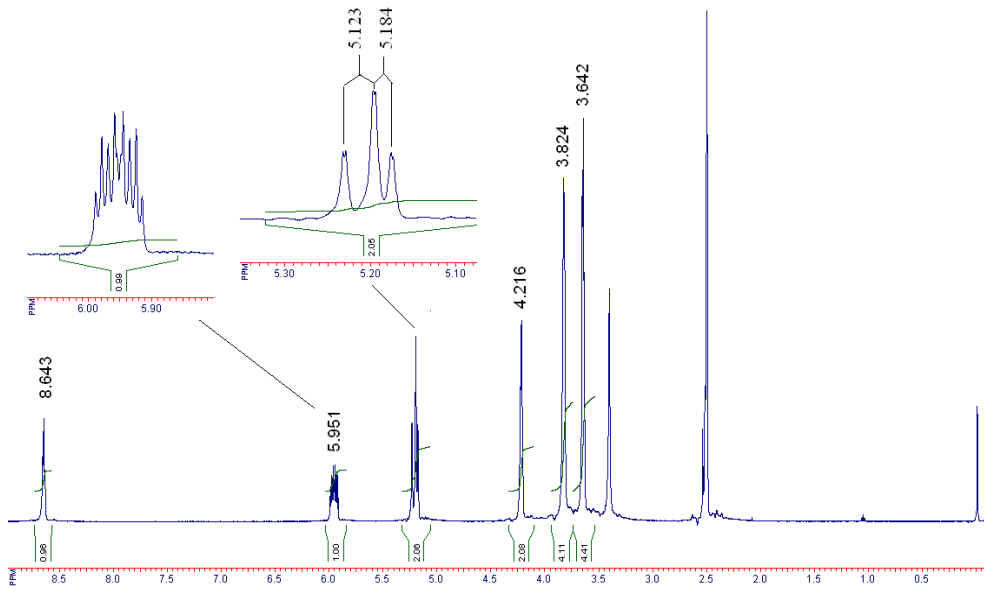


Рисунок 3.18 – ^1H , ЯМР спектр комплексів **2.5**, **2.6**.

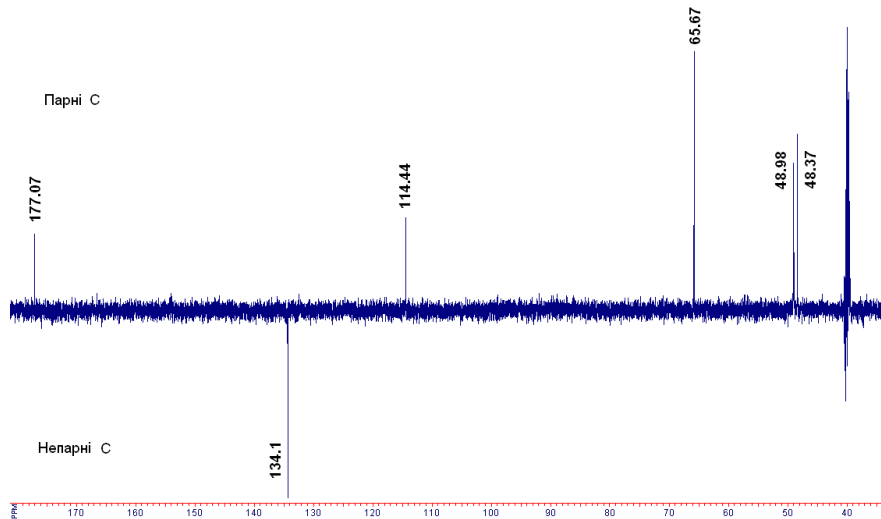


Рисунок 3.19 – ^{13}C ЯМР (АРТ) спектр комплексів **2.5**, **2.6**.

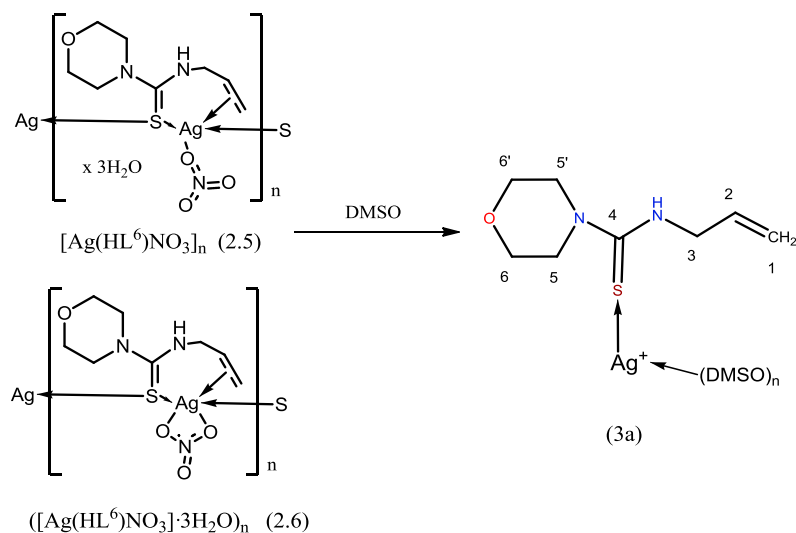
Слід зазначити, що, на відміну від сполук **2.1–2.4**, при розчиненні координаційних полімерів **2.5**, **2.6** спостерігається перекоординація центрального атому молекулами ДМСО, що супроводжується руйнуванням π -зв'язку. Це підтверджується відсутністю суттєвих зсувів сигналів ^1H , ^{13}C алільного фрагменту. Сильний зсув в слабе поле зазнає лише сигнал протону NH (на $\Delta\delta = -0.767$ м.ч.) та атому карбону C4 (на $\Delta\delta = 5.0$ м.ч.), (табл. 3.5, 3.6) що свідчить про координацію ліганду монодентатно лише сульфуром тіоуреатної групи з утворенням в розчині ДМСО комплексу *3a*, рис. 3.20.

Таблиця 3.5 – Хімічні зсуви (δ , м. ч.) в ^1H ЯМР спектрах комплексів **2.5**, **2.6**.

HL ¹	комплекс 2.5 , 2.6	$\Delta\delta$	віднесення
7.876 s 1H	8,643, м, 1H	0,767	NH
5.872 м, 1H	5,951 м, 1H	0,079	-C ² H=
5.115 д, 1H, $^3j_{\text{trans}}=17$ Гц	5.213, d, 1H $^3j_{\text{trans}}=17.75$ Гц	0.098	=C ¹ H _{trans}
5.052 д, 1H, $^3j_{\text{cis}}=10.5$ Гц	5.184, d, 1H $^3j_{\text{cis}}=10.25$ Гц	0.132	=C ¹ H _{cis}
4,173 м, 2H	4,216 м, 2H	0,043	C ³ H ₂
3.751 т, 4H $^3j=4.7$	3,824 м, 4H	0,073	C ^{6,6'} H ₂
3.573 т, 4H $^3j=4.7$	3,642 м, 4H	0,069	C ^{5,5'} H ₂

Таблиця 3.6 – Хімічні зсуви (δ , м. ч.) в ^{13}C ЯМР спектрах комплексів **2.5**, **2.6**.

HL ¹	комплекс 2.5 , 2.6	$\Delta\delta$	віднесення
182	177.07	-4.93	C ⁴
135.47	134.1	-0.37	C ²
115.45	114.44	-1.01	C ¹
65.82	65.67	-0.15	C ^{6,6'}
48.05	48.98	-0.93	C ^{5,5'}
48.02	48.37	-0.35	C ³

Рисунок 3.20 – Перекоординація тіосечовини HL¹ в комплексах **2.5**, **2.6** при розчиненні їх в ДМСО

3.1.5 Структура комплексу Ag(I) з 1-аліл-3-третбутилтіосечовиною (2.7)

Сполука **2.7** є центросиметричним 12-ядерним комплексом сферичної будови (рис. 3.21). Координаційний поліедр кожного атому Ag сформований

трьома μ^3 -містковими атомами S тіосечовинної групи та карбонами подвійного зв'язку C(1)=C(2) алільного фрагменту. Сферична структура комплексу стабілізована розміщеним в центрі сфери сульфат-йонем, який утворює слабкі додаткові координаційні взаємодії з кожним із атомів Ag (рис. 3.22). При цьому зв'язки O–Ag знаходяться в межах 3.021–3.39 та 2.991–3.287 Å для O(1) і O(2) відповідно, що є довшим, ніж суми ковалентних (2.27 Å), але коротшим, ніж суми Ван-дер-Ваальсових (3.42 Å) радіусів (Додаток А, табл. А14).

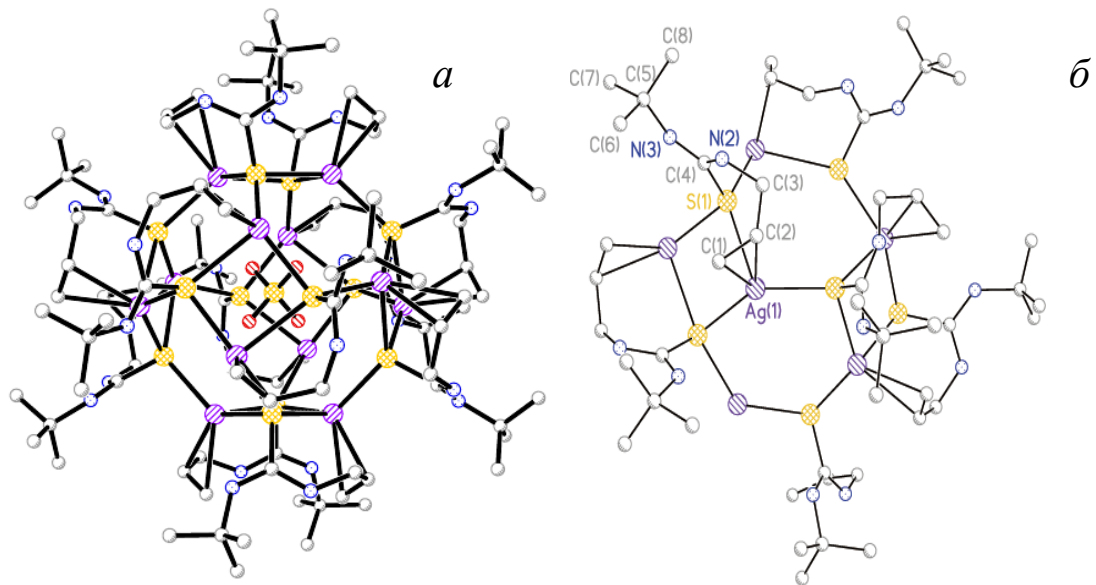


Рисунок 3.21 – Сферична структура (а) та фрагмент молекулярної структури (б) комплексу **2.7**.

В додаткових координаційних взаємодіях приймають участь також два нітрат-іони, розміщені над площинами шестикутників в такому положенні, що кожен атом оксигену утворює слабку координаційну взаємодію з відповідним атомом Ag. Зв'язки O–Ag знаходяться в межах 2.729–2.872 Å. Зв'язки Ag–S в хелатних металоциклах є дещо подовженими за відповідні місткові, що характерно для хелатних сполук. Місткові атоми Ag та S утворюють $Ag_{12}S_{12}$ сферу, сформовану з 8 шести- та 6 чотиричленних координаційних металоциклів, що є подібним до будови фулеренів, рис. 3.22. Максимальна відстань між протилежними атомами Ag(6)–Ag(4a) сфери становить 8.111 Å. Максимальний лінійний розмір молекули становить

17.394 Å (між протилежними третбутильними замісниками). До зовнішньої сфери комплексу входять 10 нітрат-йонів (4 з яких зв'язані слабкими координаційними взаємодіями з атомами Ag), 11 молекул води та 2 молекули C₂H₅OH, що утворюють розгалужену сітку водневих зв'язків.

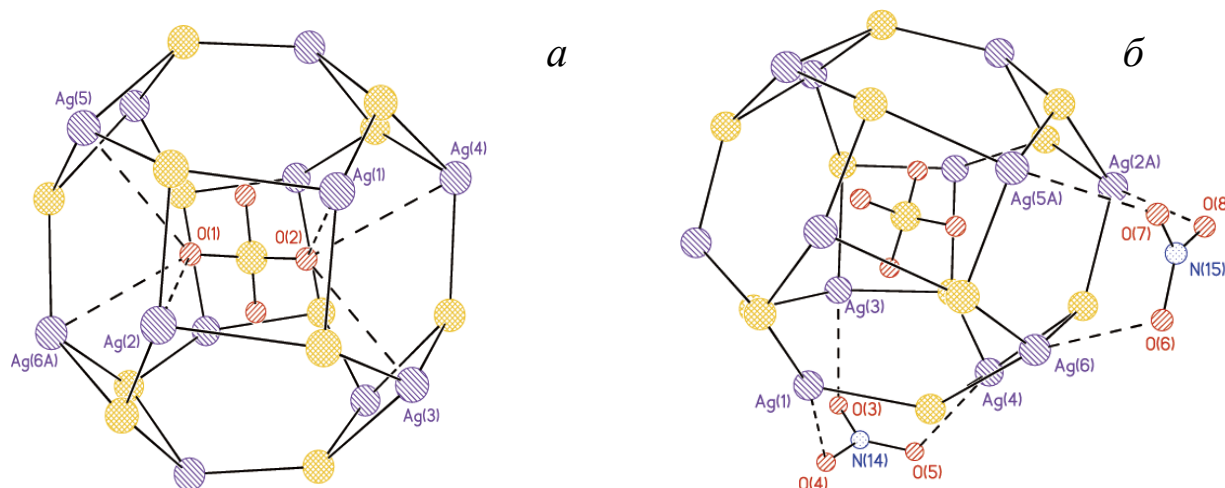
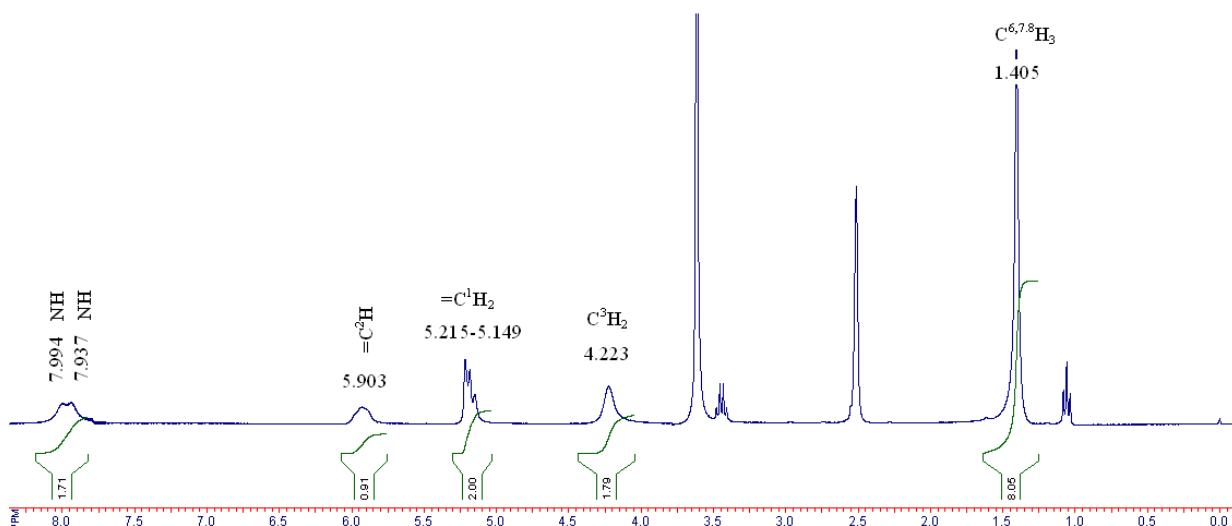


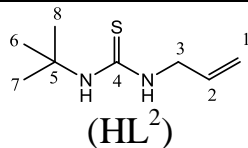
Рисунок 3.22 – Стабілізація сферичної будови комплексу **2.7** додатковою координацією до центрального атому сульфат аніону (*a*) та нітрат аніонів (*б*)

Електронну густину, що відповідає розупорядкованим молекулам води, які остаточно виявити не вдалося було видалено за допомогою операції squeeze в мультифункціональній кристалографічній програмі PLATON [186].

3.1.6 ЯМР ¹H спектральна характеристика комплексу Ag(I) з 1-аліл-3-третбутилтіосечовиною (**2.7**)

Аналіз ¹H ЯМР спектру розчину комплексу **2.7** в ДМСО (рис. 3.23) показав, що аналогічно комплексам **2.5**, **2.6**, при розчиненні КС **2.7** в ДМСО відбувається руйнування зв'язку метал-олефін, на що вказує відсутність суттєвих зсувів сигналів протонів алільного фрагменту. Сильних зсувів в слабке поле зазнають лише сигнали протонів NH (аналогічно комплексам **2.5**, **2.6**), що опосередковано вказує на координацію ліганду монодентатно через атом сульфуру карботіоамідного фрагменту (табл. 3.7). На жаль, вичерпної інформації про збереження чи руйнування 12-ядерного координаційного “остову” метод ЯМР не дає.

Рисунок 3.23 – ^1H ЯМР спектр комплексу **2.7**.Таблиця 3.7 – Хімічні зсуви (δ , м. ч.) в спектрах ЯМР ^1H 1-аліл-3-третбутил тіосечовини (HL^2) та розчину комплексу **2.7** в ДМСО.

 (HL^2)	комплекс 2.7	$\Delta\delta$ відносно HL^2	віднесення
7.258 с, 1H	7.994 с, 1H	+0.734	NH
7.115 с, 1H	7.937 с, 1H	+0.822	NH
5.832 м, 1H	5.903 м, 1H	+0.071	$-\text{C}^2\text{H}=\text{}$
5.153 д, 1H, $^2J_{\text{trans}}=17.5$ Гц	5.215-5.149	+0.029	$=\text{C}^1\text{H}_2$
5.073 д, 1H, $^3J_{\text{cis}}=10.5$ Гц	м 2H,		
4.017 м, 2H	4.223, м, 1H	+0.206	C^3H_2
1.407 с, 9H	1.405, с, 9H	-0.002	$3\text{C}^{6,7,8}\text{H}_3$

3.2 Особливості комплексоутворення CuCl_2 з N-(піридин-2-іл)морфолін-4-карботіоамідом, молекулярна будова утвореної сполуки.

N-(піридин-2-іл)морфолін-4-карботіоамід (HL^3) – бідентатний ліганд, похідне тіосечовини, який, на відміну від тіосечовин HL^1 та HL^2 , містить замість алільного фрагменту піридинове кільце з розміщенням атому нітрогену в α -положенні, що сприяє утворенню 6-членних хелатних циклів. В попередніх роботах, виконаних в ІЗНХ НАН України, описано особливості синтезу, структурні та спектральні характеристики координаційних сполук Zn^{2+} , Ni^{2+} , Pd^{2+} , Rh^{3+} з HL^3 [191, 192]. Але не досліджувались координаційні

сполуки з таким універсальним з точки зору координаційної хімії іоном металу як Cu^{2+} , який схильний до утворення плоскоквadratних КС, особливо з лігандами сильного поля, яким є тіосечовинне угруповання HL^3 . Такі комплекси можуть бути цікавими як аналоги цитотоксичних платинових препаратів. Проте взаємодія HL^3 з хлоридом купруму(II) призводить до утворення майже безбарвного розчину, що дозволяє припустити процес початкового відновлення Cu^{2+} до Cu^+ лігандом, з якого при стоянні на повітрі і зворотнього окиснення Cu^+ в Cu^{2+} починають повільно виділятися кристали комплексу $[\text{Cu}(\text{HL}^{3'})_2\text{Cl}]\text{Cl}$, **2.8** (рис. 3.24.).

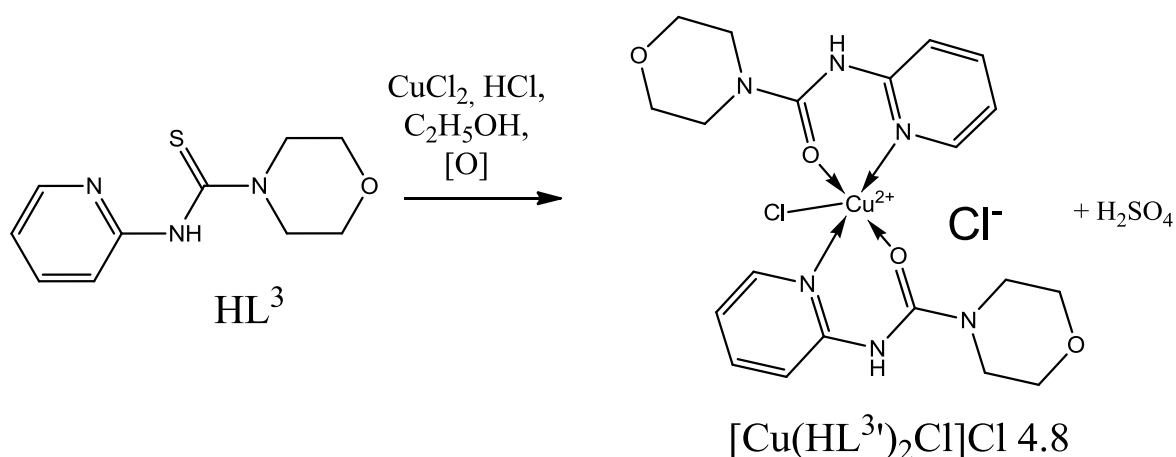


Рисунок 3.24 – Схема синтезу комплексу **2.8**

Цікавою особливістю будови даного комплексу є координація молекул *N*-(піридин-2-іл)морфолін-4-карбоксаміду $\text{HL}^{3'}$, який утворюється внаслідок окиснення тіосечовини HL^3 в умовах синтезу. Таке явище окиснення похідних тіосечовин до сечовин та сульфатів є відомим і описаним в роботах [191-193]. Однак, на відміну від даних робіт, умови проведення реакції синтезу комплексу **2.8** при нейтральному рН дають можливість припустити каталітичний вплив йону металу на процес окиснення. Слід зазначити, що взаємодія *N*-алілтїосечовин HL^{1-2} з CuCl_2 також призводить до утворення безбарвних комплексів одновалентного купруму, який здатний до формування π -комплексів, що буде предметом дослідження майбутніх робіт.

3.2.1 Структура комплексу Cu(II) з N-(піридин-2-іл)морфолін-4-карбоамідом (2.8)

Координаційне оточення йону Cu^{2+} в комплексі **2.8** сформоване O(1), O(3) та N(1), N(4) атомами двох координованих молекул ліганду та хлорид йоном Cl(1) (рис. 3.25а). Вибрані довжини зв'язків та кутів приведені в додатку А, табл. А15. За величиною ступеня тригональності $\tau = 0.543$ ($\tau = (\beta - \alpha)/60^\circ$, β та α – два найбільші кути ($\beta > \alpha$)) [194] координаційний поліедр можна охарактеризувати як сильно викривлену тригональну біпіраміду. Однак, аналіз довжин зв'язків біля йону Cu^{2+} виявив, що зв'язок Cu(1)-O(3) 2.097(7) Å суттєво видовжений в порівнянні з Cu(1)-O(1) 1.982(7) Å, хоча ці зв'язки утворені хімічно еквівалентними атомами. Це свідчить про те, що дана структура більше тяжіє до сильно викривленої тетрагонально-пірамідальної геометрії координаційного вузла з розташуванням атому O(3) в аксіальному положенні.

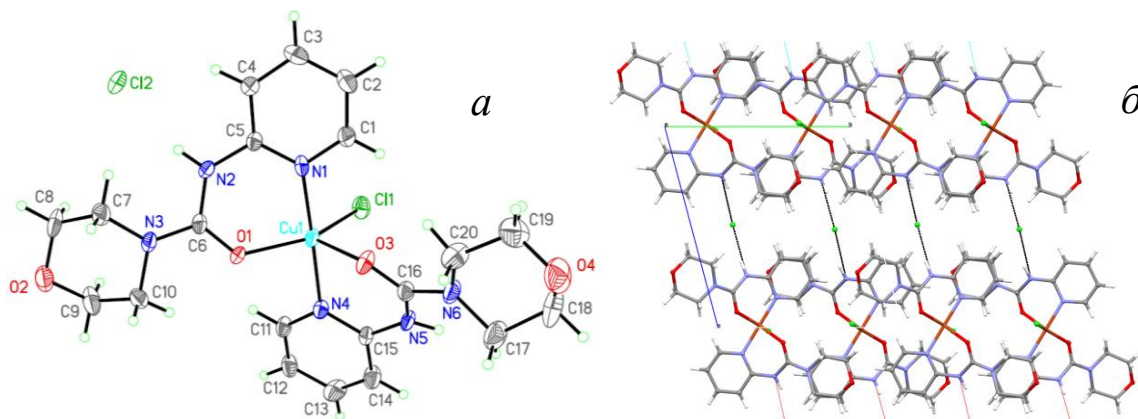


Рисунок 3.25 – Загальний вигляд асиметричної одиниці (а) та кристалічна упаковка (б) комплексу **2.8**

Значення довжин O(1)-C(6) (1.252(11) Å), C(6)-N(2) (1.366(12) Å) та O(3)-C(16) (1.246(12) Å), C(16)-N(5) (1.377(13) Å) вказують на координацію двох молекул ліганду в кетонній таутомерній формі. Кристалічна упаковка (Рис. 3.25б) свідчить про шарувату структуру комплексу **2.8**, молекули шарів якого розміщені один відносно одного по типу «голова-до-голови». Ланцюжки водневих зв'язків N(2)-H(2B)...Cl(2) та N(5)-H(5)...Cl(2) з'єднують

молекули комплексу в кристалічній структурі вздовж осі [001] (рис. 3.25б, додаток А, табл. А16).

3.3 Молекулярна будова та структура комплексних сполук Cu(II) та Ag(I) з гідразонами саліцилового альдегіду $H_2L^4-H_2L^6$.

Саліциленгідрозони H_2L^{4-6} є відомими типовими O,N,O донорними лігандами, здатними до імідо-імідольної (кето-енольної) таутомерії, що робить можливим їх координацію як в молекулярній формі, так і у формі одно- (HL^-) або двозарядних (L^{2-}) аніонів (рис. 3.26).

H_2L^4 є саліциліденгідразоном фенілоцтової кислоти (СГФОК), яка не містить додаткових донорних атомів, а фенільне ядро відокремлене від основної молекули аліфатичною групою ($-CH_2-$), за рахунок чого спряжена система з фенільним кільцем не утворюється.

β – та γ –положення додаткового піридинового атому нітрогену в молекулах саліциліденгідрозонів нікотинової та ізонікотинової кислот (СГНК, H_2L^5 та СГІНК, H_2L^6) виключає можливість утворення хелатних циклів, проте робить можливим координацію їх як місткових донорних атомів, а також реалізацію нестандартних для саліциліденгідрозонів способів координації.

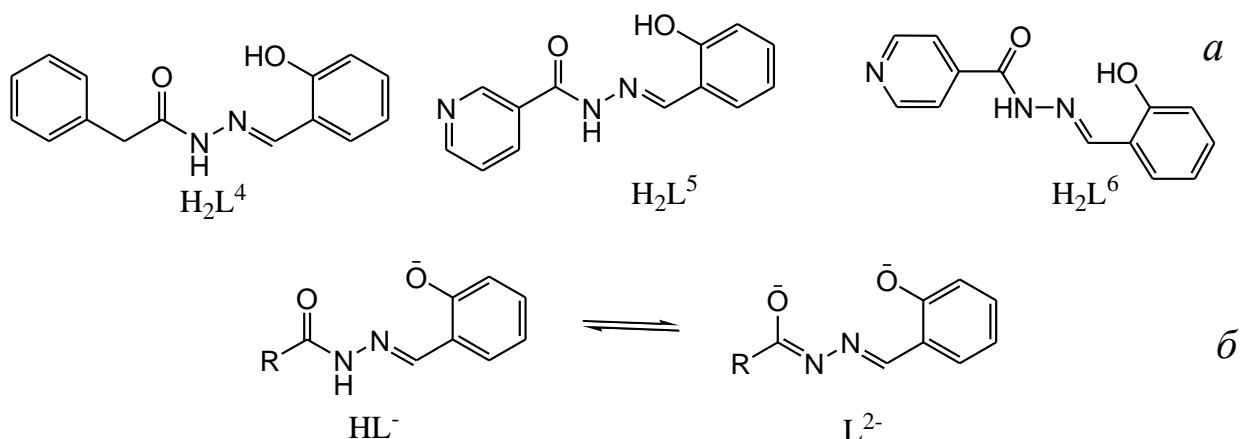


Рисунок 3.26 – Гідрозони саліцилового альдегіду (а) та їх імідо-імідольна таутомерія (б)

В якості вихідних солей для синтезу комплексів з СГФОК (H_2L^4) використано нітрат та хлорид Cu(II). Положення йону Cu^{2+} в ряді Ірвінга-

Уільямса вказує на найвищу стійкість його комплексів серед 3d-металів, що, в сукупності з можливим широким спектром будови координаційних поліедрів (від викривленого октаедра до плоского квадрату, зумовленим сильним впливом ефекту Яна-Теллера), по праву робить Cu^{2+} справжнім «королем» координаційної хімії і дозволяє використовувати його в якості модельного металу для вивчення координаційної здатності лігандних систем.

Крім того, для синтезу координаційних сполук з гідразонами H_2L^{4-6} використано нітрат Ag^+ , комплекси якого з даними системами не описані і структурно не охарактеризовані. До того ж публікації з описом комплексів Ag(I) з ГСА зустрічаються не часто. Іон Ag^+ є «м'якою» кислотою за класифікацією Льюїса, що робить можливим участь його в конкурентній координації з лігандами, що містять різні за своєю хімічною природою донорні центри. Особливо це стосується саліциліденгідразонів ніотинової та ізоніотинової кислот H_2L^5 та H_2L^6 , які містять додаткові донорні атоми нітрогену. Подібність останніх до відомого протитуберкульозного препарату фтивазиду [195], разом з яскраво вираженими антебактеріальними властивостями йонів срібла, роблять їх перспективними для синтезу нових потенційно активних протимікробних речовин.

В даному підрозділі наведено результати дослідження комплексоутворення Cu(II) і Ag(I) з ГСА H_2L^{4-6} та спектральні характеристики синтезованих координаційних сполук. Комплекси в твердому стані охарактеризовано методами елементного аналізу, ІЧ-спектроскопії, спектроскопії дифузного відбиття та монокристалльного РСА. В розчині комплекси досліджено методом електронної спектроскопії. Синтез комплексних сполук проведено за схемами на рис. 3.27, 3.28.

З саліциліденгідразоном фенілоцтової кислоти (H_2L^4) синтезовано координаційні сполуки Cu(II) **2.9–2.12** (рис. 3.27). Показано, що в залежності від різних умов синтезу відбувається утворення різних сполук. Так, використання в якості вихідного реагенту $\text{Cu(NO}_3)_2$ приводить до утворення *бис*-лігандного комплексу з деформованою октаедричною геометрією

координаційного поліедру (2.9). Утворення октаедричних КС є не дуже типовим для комплексів Cu^{2+} з ацилгідронами саліцилового альдегіду через сильний вплив ефекту Яна-Теллера для d^9 електронної конфігурації Cu^{2+} , що переважно призводить до утворення тетрагонально-пірамідальних, тригонально-пірамідальних чи плоскочватратних координаційних поліедрів зі співвідношенням $M:L = 1:1$. Пошук в Кембриджській структурній базі даних [16] виявив тільки один структурно охарактеризований (O,N,O) біслігандний комплекс серед 221 структури координаційних сполук Cu^{2+} з ацилгідронами саліцилового альдегіду [196]. Особливістю молекулярної будови даного комплексу (2.9) є координація однієї молекули ліганду в молекулярній, а другої – в монодепротонованій аніонній кето-формі, в результаті чого комплексна частка має заряд +1, що підтверджується присутністю в кристалічній структурі зовнішньосферного нітрат-йону. Така нестандартна координаційна поведінка ліганду ускладнює встановлення будови координаційних сполук подібного типу без використання методу монокристалічного РСА.

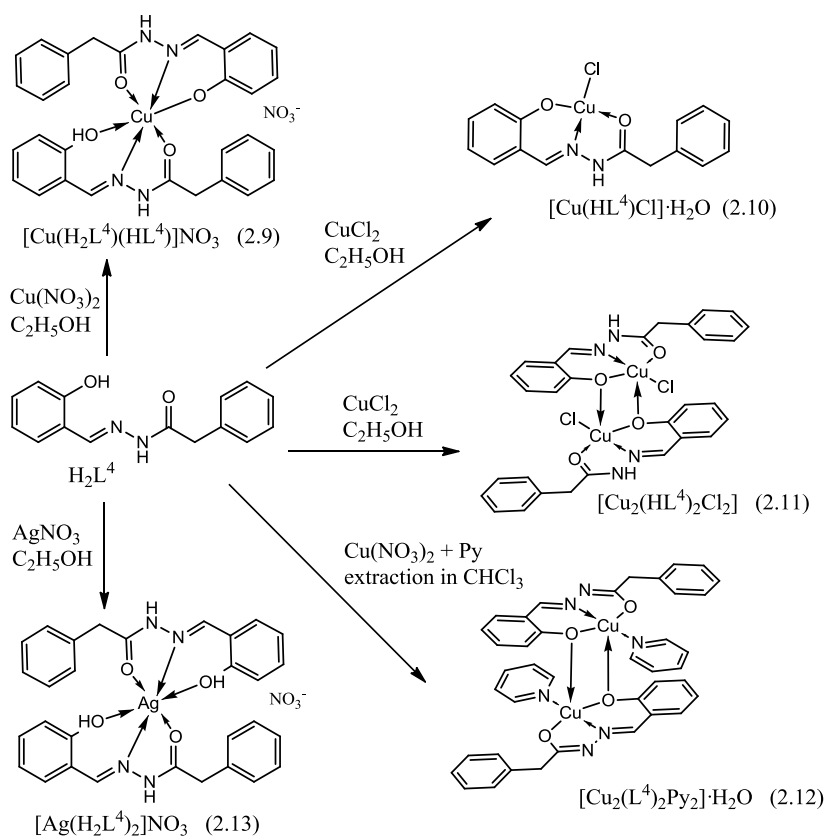


Рисунок 3.27 – Схема синтезу комплексів $\text{Cu}(\text{II})$ та $\text{Ag}(\text{I})$ з СГФОК

При взаємодії CuCl_2 з HL^3 в водно-спиртовому (20:80%) розчині при концентрації вихідних реагентів ~ 4 мМ утворюється моноядерна ВКС (**2.10**) з плоскочвдратною будовою координаційного поліедру, (O,N,O)-координованою молекулою ліганду у формі моноаніону в амідоформі. Четверте координаційне місце в оточенні металу займає хлорид аніон. При підвищенні концентрації взаємодіючих реагентів (CuCl_2 та HL^3) до 25 мМ в середовищі етанолу відбувається утворення біядерної ВКС (**2.11**) з аналогічним до попереднього комплексу способом координації лігандів. Слід зазначити, що використання для синтезу 96% етанолу, при концентрації вихідних реагентів ~ 4 мМ призводить до утворення суміші комплексів **2.10** та **2.11**, а при тривалому стоянні в середовищі 96% етанолу, комплекс **2.10** повільно втрачає кристалізаційну воду, перетворюючись в комплекс **2.11**. Взаємодія вихідних реагентів при високих концентраціях завжди призводить до утворення комплексу **2.11**. Димеризація відбувається за участі μ_2 -місткового кисню фенокисьного ядра з утворенням викривленого тетрагонально-пірамідального поліедру. За даними електронної спектроскопії $0.5 \cdot 10^{-4}$ М спиртових розчинів КС **2.10**, **2.11** встановлено ідентичність будови обох сполук в розчині, що вказує на дисоціацію КС **2.11** при розчиненні.

Використання для синтезу спиртово-піридинового розчину, що сприяє підвищенню рН середовища, призводить до переходу гідразону в імідольну таутомерну форму та координації його у формі двозарядного аніону з утворенням біядерної ВКС **2.12**. Як і в попередньому комплексі, димеризація також відбувається за участю μ_2 -місткового кисню фенокисьного ядра з реалізацією тетрагонально-пірамідального оточення йону Cu^{2+} . Четверту екваторіальну позицію в координаційному поліедрі займає молекула піридину (рис. 3.27).

Спільним для всіх синтезованих координаційних сполук Ag(I) з H_2L^{4-6} є координація молекул лігандів в молекулярній амідоформі, навіть якщо синтез проводився при нейтральному рН. Координаційний поліедру Ag(I) в

комплексі **2.13** має сильно викривлену октаедричну будову (прилеглі до Ag(1) кути знаходяться в діапазоні 67.7–168.1°) з реалізацією стандартної для даного типу лігандів O,N,O-координації. Суттєве викривлення координаційного поліедру в даному комплексі може бути пояснено більшими розмірами ковалентного радіусу аргентуму ($r_{\text{Ag}} = 1.53 \text{ \AA}$, а $r_{\text{Cu}} = 1.38 \text{ \AA}$) та більшим вкладом йон-дипольної взаємодії з двозарядним катіоном Cu^{2+} в порівнянні з однозарядним Ag^+ , що знаходить своє відображення в довжинах зв'язків. Так, довжини зв'язків $(\text{Cu}-\text{O})_{\text{фенільний}}$, $(\text{Cu}-\text{O})_{\text{амідний}}$ в плоскоквадратному комплексі купруму **2.10** становлять 1.896 та 1.995 \AA відповідно, тоді як довжини зв'язків $(\text{Ag}-\text{O})_{\text{фенільний}}$, $(\text{Ag}-\text{O})_{\text{амідний}}$ в комплексі **2.13** – 2.478 та 2.420 \AA відповідно.

При взаємодії AgNO_3 з саліциліденгідразонами нікотинової та ізонікотинової кислот H_2L^4 та H_2L^5 , які містять в складі своїх молекул додаткові донорні центри (β - та γ -піридинові атоми N), відбувається реалізація нестандартних способів координації даних ГСА, рис. 3.28.

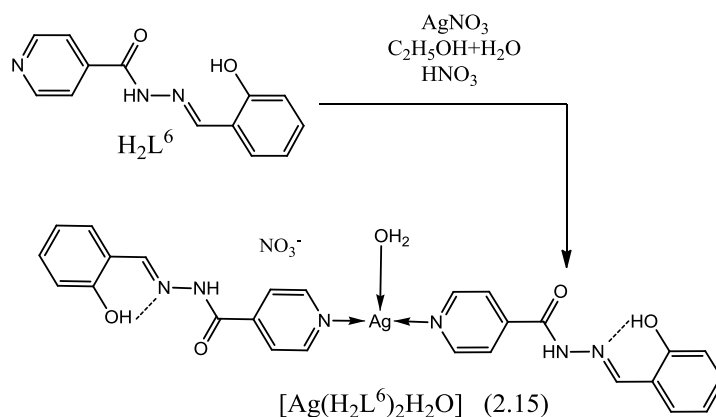
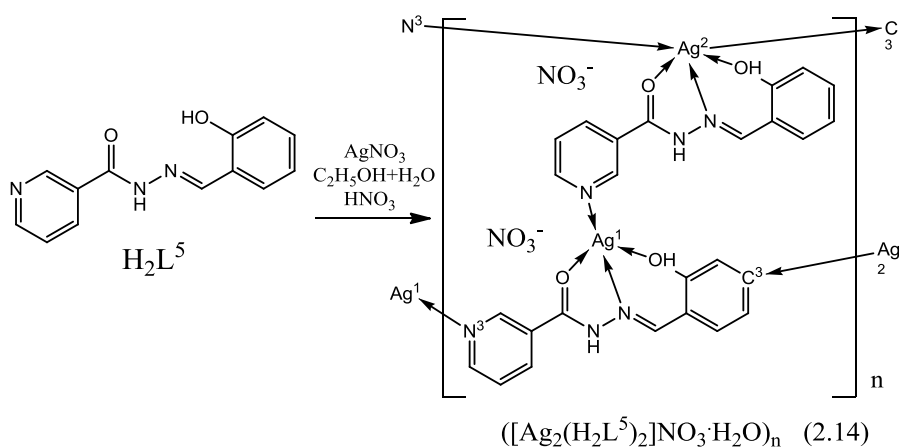


Рисунок 3.28 – Схема синтезу комплексів Ag(I) з СГНК та СГІНК

Так, в 3-D полімерному комплексі **2.14** молекули СГНК координовані до центрального іону металу одночасно хелатним та нехелатним способом із взаємною орієнтацією «голова до хвоста». В результаті молекула комплексу містить 2 різнокоординовані атоми аргентуму. Один іон Ag^+ координує молекули СГНК як за стандартним тридентатно хелатним O,N,O-способом, так і за участю β -нітрогену піридинового кільця, який виконує місткову функцію з утворенням сильно деформованого плоскочватратного координаційного поліедру. Координаційна сфера другого іону аргентуму, крім O,N,O-координованої молекули СГНК, доповнена в аксіальному положенні до викривленої тетрагональної піраміди за допомогою катіон- π -взаємодії з фенільним ядром саліцилового фрагменту молекули ліганду сусіднього координаційного вузла. Пошук в структурній базі даних показав, що такий тип координації бензольного кільця є доволі поширеним для координаційних сполук Ag^+ [197].

На відміну від **2.14**, в комплексі **2.15** дві молекули саліциліденгідразону ізонікотинової кислоти координовані монодентатно виключно через γ -нітроген піридинового кільця з утворенням майже лінійного фрагменту (N-Ag-N), кут якого становить 172.08° . Третє місце в координаційному оточенні займає молекула води. При цьому O,N,O- донорні атоми залишаються незадіяними в координації, що може бути пояснено наступними факторами. По-перше, проходить конкурентна координація «м'якого» атому аргентуму до більш «м'якого» піридинового нітрогену (в порівнянні з O,N,O донорними атомами саліциліденгідразонового угруповання). По-друге, азометиновий нітроген, який бере участь в утворенні внутрішньомолекулярного водневого зв'язку з OH групою фенокисьного ядра, стає недоступним для комплексоутворення, так як реакцію проводили при рН 1-2, що ускладнювало депротонування Ph-OH, хоча синтез комплексу при нейтральному рН (без додавання нітратної кислоти) призводить до утворення аналогічної КС, однак з меншим виходом продукту через значне відновлення аргентуму до металічного срібла під час синтезу. Причиною також може бути

і геометрична напруженість координаційних поліедрів зі стандартною тридентатно-хелатною координацією гідразонів, що пов'язано з великою довжиною координаційних зв'язків аргентуму. Спроби охарактеризувати синтезовані комплекси аргентуму методами ІЧ-спектроскопії в таблетках з KBr не мали успіху через взаємодію комплексів з KBr під час пробопідготовки. Аналіз ^1H ЯМР спектрів розчинів даних комплексів в ДМСО показав повне руйнування комплексу при розчиненні в ДМСО через високу спорідненість «м'якої» кислоти Льюїса Ag^+ до «м'якого» атому сульфору молекул ДМСО.

3.3.1. Характеристика моно- і біядерних комплексних сполук Cu(II) з гідразоном саліцилового альдегіду H_2L^4 (2.9–2.12) за даними ІЧ-спектроскопії.

У високочастотній області ІЧ-спектру СГФОК розміщено ряд смуг поглинання (рис. 3.29), які відповідають валентним коливанням H_2O (3463 cm^{-1}), OH фенокисьного ядра і NH гідразогрупи ($3207, 3181\text{ cm}^{-1}$), (=CH) бензольного та фенокисьного ядер ($3065, 3039\text{ cm}^{-1}$), а також асиметричним і симетричним коливанням ($-\text{CH}_2-$) при $2903, 2812\text{ cm}^{-1}$.

ІЧ-спектр комплексу **2.9** (крива 4) є подібним до спектру СГФОК з незначними зміщеннями характеристичних смуг поглинання. Як і в спектрі СГФОК, коливанням кристалізаційної води відповідає широка мало інтенсивна СП при 3425 cm^{-1} . Валентним коливанням (OH) та (NH) відповідає розширена СП в діапазоні $3200\text{--}3165\text{ cm}^{-1}$. Смуги поглинання валентних коливань (=CH) бензольного та фенокисьного ядер лежать в діапазоні $3065, 3036$ та 2953 cm^{-1} . Асиметричні і симетричні валентні коливання ($-\text{CH}_2-$) проявляються при 2855 та 2790 cm^{-1} .

На відміну від СГФОК та комплексу **2.9**, ІЧ-спектри комплексів **2.10–2.12** не містять СП $\nu(\text{OH})_{\text{PhOH}}$, що викликано її депротонуванням при комплексоутворенні. Валентні коливання (NH) комплексів **2.10, 2.11** зміщені

відносно ліганду на $\Delta\nu=11/44$ cm^{-1} в низькочастотну область. Крім того низькочастотного зсуву зазнають $\nu(=\text{CH})$ та $\nu(-\text{CH}_2-)$, рис. 3.29 (криві 2, 3).

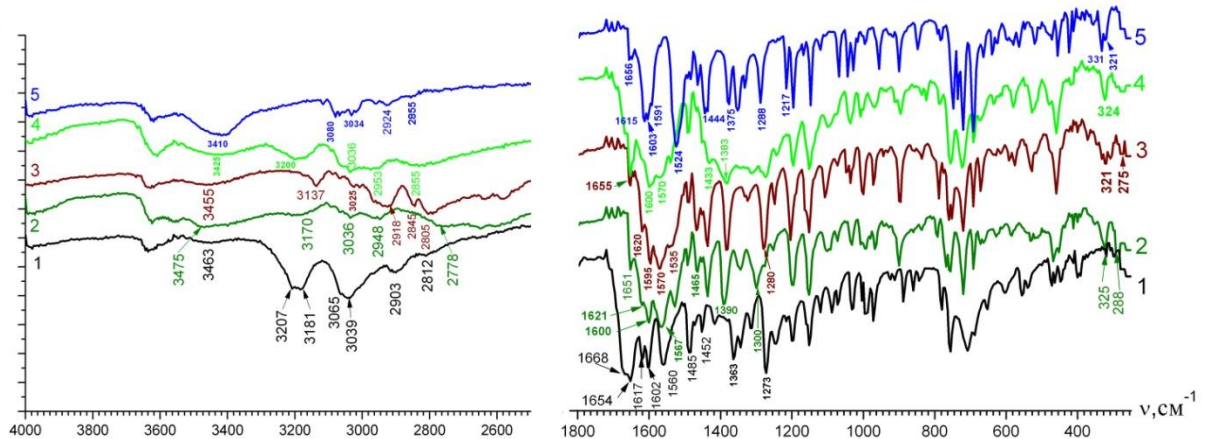


Рисунок 3.29 – ІЧ спектри СГФОК (крива 1) та комплексів **4.9–4.12** (криві 4, 2, 3, 5)

На відміну від СГФОК та комплексів **2.9–2.11**, високочастотна область ІЧ спектру **2.12** не містить СП $\nu(\text{OH})$ та $\nu(\text{NH})$, що характеризує перебування координованого гідразону в енольній бідепротонованій таутомерій формі. Валентні коливання ($=\text{CH}$) піридинового, бензольного та фенокисьного ядер, а також асиметричні і симетричні коливання ($-\text{CH}_2-$) проявляються при 3080_{py} , 3067_{py} , 3034_{Ar} , 3017_{Ar} , 2960_{Ar} та 2924_{CH_2} , 2855_{CH_2} cm^{-1} відповідно.

Область ІЧ-спектрів $1800-200$ cm^{-1} СГФОК та комплексів включає цілий ряд характеристичних смуг поглинання. При комплексоутворенні найбільших зміщень зазнають СП в діапазоні $1800-1200$ cm^{-1} , тому в подальшому ми охарактеризували СП саме в цьому діапазоні частот. Широка СП $1668-1654$ cm^{-1} в ІЧ-спектрі СГФОК належить валентним коливанням карбонільної ($\text{C}=\text{O}$) групи, рис 3.29 (крива 1). Дублетна смуга з максимумами при 1617 , 1602 cm^{-1} відповідає валентним коливанням азометинового фрагменту ($\text{C}=\text{N}$), а СП при 1560 , 1485 та 1452 cm^{-1} – коливанням ароматичних кілець (бензольного ядра та фенокисьного фрагменту). СП при 1363 та 1273 cm^{-1} належать коливанням ($\text{C}-\text{O}$) фенокисьного ядра та скелетному коливанню гідразогрупи.

В ІЧ-спектрах усіх комплексів присутні вузькі слабо виражені смуги поглинання деформаційних коливань (Н-О-Н) кристалізаційної води при 1655/1651/1655/1656 cm^{-1} (за виключенням комплексу **2.9**, крива 4, який містить більш інтенсивні СП, що пов'язане з великою кількістю кристалізаційної води). В спектрах комплексів **2.9–2.11** СП $\nu(\text{C}=\text{O})$ зміщені в низькочастотну область на 50–58 cm^{-1} внаслідок координації їх до іону металу, що приводить до їх перекривання з СП $\nu(\text{C}=\text{N})$. Крім того, СП коливань бензольного ядра зазнають незначного високочастотного зсуву на $\Delta\nu=7\text{--}10 \text{ cm}^{-1}$, в той час як СП коливань фенокисьного ядра зсуваються в низькочастотну область на $\Delta\nu=20\text{--}16 \text{ cm}^{-1}$, що зумовлено участю фенокисьного ядра у формуванні металоциклу. Слід також відмітити, що в ІЧ-спектрах усіх комплексів СП коливань (С–О) фенокисьного ядра та скелетного коливання гідрозогрупи зазнають високочастотного зсуву на $\Delta\nu=20/27/20/12 \text{ cm}^{-1}$ та $2/27/7/15 \text{ cm}^{-1}$ відповідно. На відміну від комплексів **2.9–2.11** в ІЧ спектрі **2.12** СП $\nu(\text{C}=\text{O})$ є відсутньою, натомість присутня нова СП при 1217 cm^{-1} , яка може відповідати коливанню одинарного зв'язку (С–О) імідольної таутомерної форми координованого гідрозону. Крім того, в спектрі **2.13** присутня досить інтенсивна, розширена СП при 1524 cm^{-1} , яка поєднує коливання бензольного та піридинового кільця. Водночас з цим, широка інтенсивна СП в діапазоні 1615–1600 cm^{-1} поєднує в собі коливання (С=N) та скелетне коливання піридинового ядра [198]. Низькочастотна область комплексів **2.9–2.12** містить СП, що відповідають коливанням $\nu(\text{Cu-N})$ в діапазоні 331–321 cm^{-1} . Валентним коливанням зв'язку (Cu-Cl) відповідають СП при 288 (КС **2.10**) та 275 cm^{-1} (КС **2.11**).

3.3.2. Характеристика комплексних сполук 2.9–2.12 за даними спектроскопії дифузного відбиття та ЕСП їх етанольних розчинів.

Електронні спектри дифузного відбиття комплексів **2.9–2.12** (рис. 3.30) містять ряд широких, погано розділених смуг поглинання з максимумами, що відповідають d-d переходам в йоні Cu^{2+} (14100-18500 cm^{-1}) та переносу заряду з ліганду на метал (ППЗЛМ) в діапазоні 25250–27100 cm^{-1} (табл. 3.8).

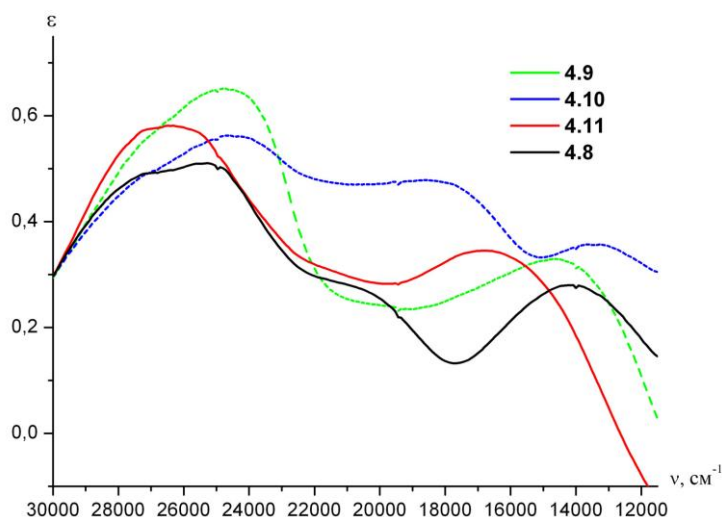


Рисунок 3.30 – Електронний спектр дифузного відбиття комплексів **2.9–2.12**

Таблиця 3.8 – Дані спектроскопії дифузного відбиття та електронної спектроскопії розчинів сполук 2.9-2.12

Сполука	d–d переходи (твердий стан)	ППЗЛМ (твердий стан)	d–d переходи (розчин)	ППЗЛМ (розчин)
2.9	14100	25250–27100 (широка)	14250	26295
2.10	14600	24600	14150	25907
2.11	13350, 18500	24500	14150	26017
2.12	16750	26400	16550	26725

Оглядовий спектр етанольного розчину СГФОК складається з декількох смуг поглинання, які можна розділити на три групи, рис. 3.31, *крива 1*. До першої групи входять широкі плечеподібні смуги поглинання $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ електронних переходів двох ароматичних кілець при 45830, 43635 cm^{-1} . Другу групу СП складають смуги поглинання з максимумами при 37095, 35717, 34430 cm^{-1} , які відповідають $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ переходам азометинової ($\text{C}=\text{N}$) групи. До третьої групи входить широка СП в діапазоні 31960–29950 cm^{-1} , яка складається з декількох гаусових компонент, що відповідають $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ переходам карбонільної групи ($\text{C}=\text{O}$).

ЕСП комплексу **2.9** (*крива 5*) схожий зі спектром вихідного СГФОК (*крива 1*), але відрізняється положенням деяких СП та присутністю чотирьох наборів смуг поглинання. Оскільки спряжена система фенокиського ядра з азометиновою групою приймають участь в утворенні координаційного

зв'язку, то електронним переходам $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ фенокисьного ядра в ЕСП комплексу **2.9** відповідає плечеподібна СП при 38685 см^{-1} , а відповідним переходам в некоординованому бензолному ядрі – СП при 43725 см^{-1} . Друга група складається з плечеподібної СП при 37050 та двох СП при 35675 і 34467 см^{-1} , які відповідають $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ переходам азометинової $\text{C}=\text{N}$ групи. На відміну від спектру СГФОК, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ переходам карбонільної групи $\text{C}=\text{O}$ відповідають СП при 31885 і 29942 см^{-1} , що вказує на нееквівалентність даних груп та, можливо, викликане частковою дисоціацією октаедричного комплексу при розчиненні, що супроводжується повним або частковим відщепленням однієї молекули ліганду.

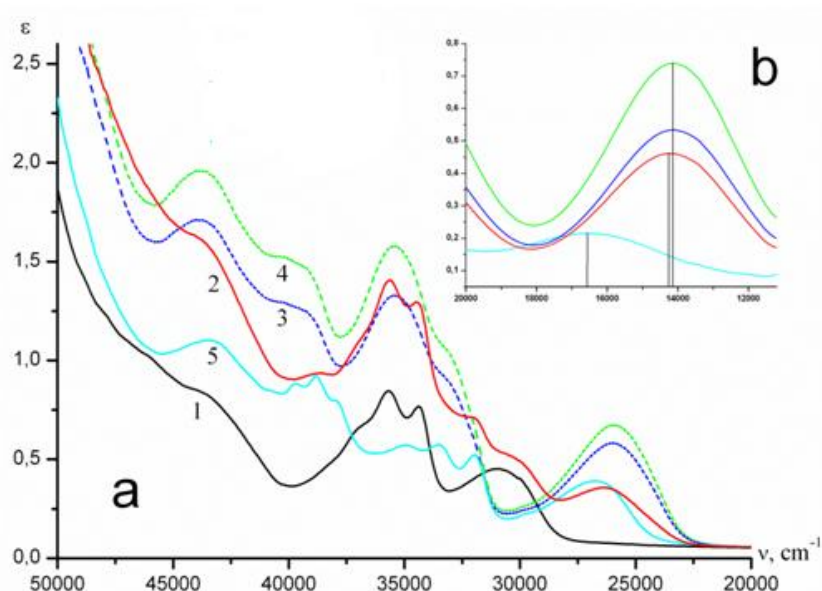


Рисунок 3.31 – ЕСП СГФОК (крива 1) та комплексів **2.9–2.12** (криві 5, 4, 3, 2)

ЕСП комплексів **2.10**, **2.11** є ідентичними, що вказує на однакову їх будову в розчині. Високочастотна область обох комплексів містить плечеподібні СП при 43850 та 40321 см^{-1} , які відповідають $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ електронним переходам двох ароматичних кілець. Відносно СГФОК вони зазнають батохромного зміщення на 1980 та 3314 см^{-1} . Переходам $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ в $(\text{C}=\text{N})$ та $(\text{C}=\text{O})$ групах відповідає широка СП при 35460 та плечеподібна при 33050 см^{-1} відповідно. Отже можна стверджувати, що хоча комплекс **2.10** в твердому стані є моноядерним, а **2.11** – біядерним, в розчині

вони мають однакову будову з ідентичною координацією лігандів та однаковим координаційним оточенням центрального іона металу.

Спектр комплексу **2.12** значно відрізняється від ЕСП **2.9–2.11** наявністю СП з максимумами 39717, 38817, 37915 cm^{-1} , які відповідають окрім $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ електронним переходам фенокисьного ядра ще і аналогічним переходам піридинового ядра. Крім того, на відміну від **2.9–2.11**, СП $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ переходів азометинової ($\text{C}=\text{N}$) групи в комплексі **2.12** зазнають сильного батохромного зміщення на $\Delta\nu=776\text{--}950 \text{ cm}^{-1}$, що характеризує утворення спряженої системи зв'язків ($-\text{C}=\text{N}-\text{C}=\text{N}-$) в імідольній координованій формі СГФОК.

Спільним для усіх комплексів є наявність широкої смуги поглинання, яка відповідає переходам з переносом заряду з ліганду на метал (ППЗЛМ) $\text{O} \rightarrow \text{Cu}$ та $\text{Cl} \rightarrow \text{Cu}$ (для відповідних комплексів) при 26295/25907/26017/26725 cm^{-1} (табл. 3.8). Крім того, в комплексах **2.9–2.11** СП ($\text{C}=\text{O}$) зазнають гіпсхромного зміщення відносно вільного СГФОК на $\Delta\nu=860/1980/2023 \text{ cm}^{-1}$.

Підвищення концентрацій етанольних розчинів до $5 \cdot 10^{-3}$ М робить можливим реєстрацію смуг поглинання, що відповідають d-d переходам в йоні Cu^{2+} (табл. 3.8). Положення смуг d-d переходів в розчинах комплексів суттєво відрізняється від положення їх в спектрах твердих комплексів, що свідчить про зміну координаційного оточення центральних атомів за рахунок додаткової координації молекул розчинника, а у випадку тетрагонально-біпірамідального біслігандного комплексу **2.9** – можливу часткову дисоціацію комплексного йону, що підтверджується подвійним набором СП в спектрі етанольного розчину даного комплексу [177, 198].

3.3.3 Структура комплексів **2.9 – 2.12** за даними РСА.

Сполука **2.9** кристалізується в нецентросиметричній просторовій групі $P1$ з чотирма незалежними молекулами комплексу (однакової будови) в елементарній комірці. Координаційний поліедр купруму має форму викривленого октаедру, у вершинах якого розміщені $\text{O}(1)/\text{O}(3)$ атоми

оксигену фенокисьного ядра, O(2)/O(4) атоми кетоамідної групи та атоми нітрогену N(1)/N(3) азометинового фрагменту двох молекул ліганду. Внаслідок сильного впливу ефекту Яна-Теллера для d^9 електронної конфігурації Cu^{2+} , координаційний поліедр сильно витягнутий в аксіальному напрямку. Довжини зв'язків Cu(1)-O(1), Cu(1)-O(2) становлять 1.944(3) та 1.987(3) Å, а Cu(1)-O(3), Cu(1)-O(4) – 2.275(4) та 2.263(4) Å відповідно. Прилеглі кути біля атомів Cu знаходяться в межах 81.5–109.6°. Довжини зв'язків N(2)-C(8), N(4)-C(23) 1.332(6) та 1.349(6) Å, O(2)-C(8), O(4)-C(23) становлять 1.246(6) та 1.224(7) Å відповідно, що свідчить про перебування обох молекул ліганду в амідній (кетонній) таутомерній формі, рис. 3.32. Вибрані довжини зв'язків та кути наведено в додатку А, табл. А 17.

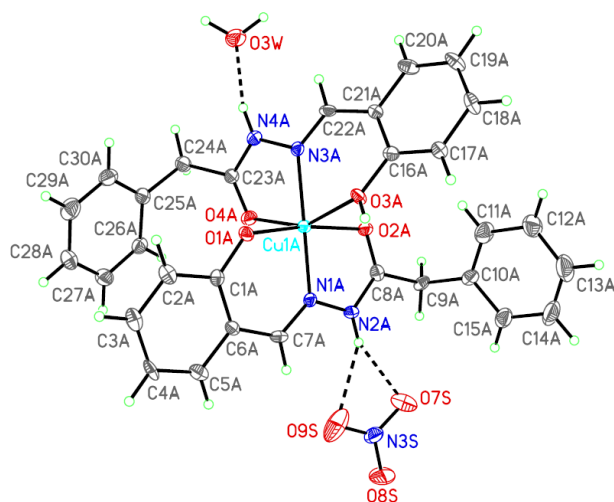


Рисунок 3.32 – Загальний вигляд асиметричної одиниці комплексу **2.9**

Особливістю молекулярної структури даного комплексу є різнотипна координація двох молекул ліганду. Одна молекула координована до атому купруму в молекулярній, друга – в монодепротонованій йонній формі, що призводить до утворення катіонного комплексу. Молекули ліганду, які координовані в екваторіальній площині тридентатно хелатно за стандартним O,N,O-способом утворюють плоскі 5- та 6-членні хелатні металоцикли, середнє відхилення яких від абсолютно плоскої конфігурації не перевищує 0.0635 Å для Cu(1)-O(1)-C(1)-C(6)-C(7)-N(1) та 0.0018 Å для Cu(1)-O(2)-C(8)-N(2)-N(1). Металоцикли в аксіальній площині є деформованими з середнім

відхиленням від абсолютно пласкої конфігурації відповідно 0.1541 (для 6-членного) та 0.1216 Å (для 5-членного), що пов'язано зі значним видовженням аксіальних зв'язків. Бензольні ядра $C_6H_5CH_2$ -фрагменту знаходяться поза площиною металоциклів. Торсіонні кути N(2)-C(8)-C(9)-C(10), N(4)-C(23)-C(24)-C(25) мають значення -102.17 та -118.63° відповідно.

В кристалічній структурі молекули комплексів утворюють макроциклічні димери завдяки водневим зв'язкам O-H...O між депротонованими та недепротонованими координованими оксигенами феноксильних ядер (рис. 3.33).

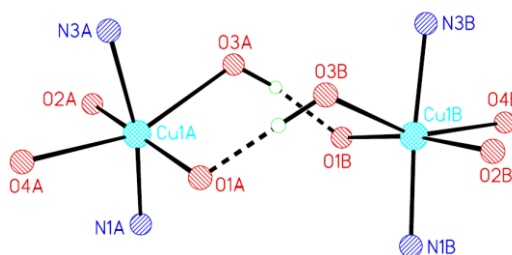


Рисунок 3.33 – Фрагмент макроциклічного димеру комплексу **2.9**

В зовнішній сфері на одну елементарну комірку комплексу припадають 4 нітрат-йони, 4 молекули води та одна молекула етанолу. Один нітрат-йон та молекула води розупорядковані по двом положенням. Виявити протони на розупорядкованій молекулі води не вдалося. Між собою макроциклічні димери з'єднані розгалуженою системою водневих зв'язків N-H...O, O-H...O (Додаток А, табл. А 18).

Комплекс **2.10** кристалізується в центросиметричній просторовій групі $P2(1)/c$. Асиметрична одиниця даної КС включає дві незалежні молекули комплексу, в яких координаційні поліедри атомів купруму мають незначно викривлену плоско-квадратну геометрію, у вершинах яких розташовані атоми оксигену депротонованого феноксильного ядра (O(1)/O(3)), (O(2)/O(4)) атоми кетоамідної групи, N(1)/N(3) атоми нітрогену азометинової групи та хлорид йони Cl(1)/Cl(2) (рис. 3.34) з середнім відхиленням від абсолютно пласкої конфігурації для Cu(1a)/O(1a)/O(2a)/N(1a)/Cl(1a) та Cu(1b)/O(1b)/O(2b)/N(1b)/Cl(1b) 0.0538 та 0.0534 Å відповідно. Прилегли до

атомів купруму кути знаходяться в діапазоні $80.12(6)$ – $95.33(4)^\circ$ (додаток А, табл. А 19).

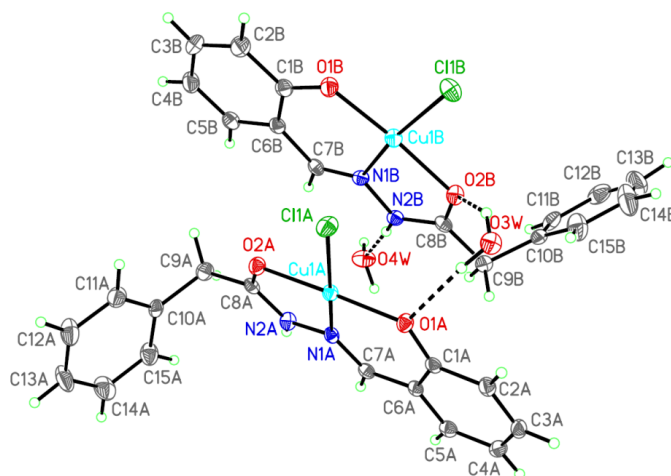


Рисунок 3.34 – Загальний вигляд асиметричної комірки комплексу **2.10**

В обох молекулах комплексу ліганди координовані до центрального атому з утворенням 6- та 5-членних металоциклів. Середнє відхилення атомів від абсолютно плоскої конфігурації для $\text{Cu}(1a)\text{-O}(1a)\text{-C}(1a)\text{-C}(6a)\text{-C}(7a)\text{-N}(1a)$, $\text{Cu}(1a)\text{-N}(1a)\text{-N}(2a)\text{-C}(8a)\text{-O}(2a)$ не перевищує 0.0137 та 0.0146 Å для першої та 0.0365 та 0.0244 Å для $\text{Cu}(1a)\text{-O}(1a)\text{-C}(1a)\text{-C}(6a)\text{-C}(7a)\text{-N}(1a)$, $\text{Cu}(1a)\text{-N}(1a)\text{-N}(2a)\text{-C}(8a)\text{-O}(2a)$ другої молекули комплексу. В обох комплексних частинках металоцикли є копланарними з величиною двогранного кута між ними 1.6° та 4.1° відповідно. Значення довжин $\text{O}(1a)\text{-C}(1a)$ $1.319(2)$, $\text{N}(2a)\text{-C}(8a)$ $1.322(2)$, $\text{O}(2a)\text{-C}(8a)$ $1.262(2)$ та $\text{O}(1b)\text{-C}(1b)$ $1.323(2)$, $\text{N}(2b)\text{-C}(8b)$ $1.324(2)$, $\text{O}(2b)\text{-C}(8b)$ $1.254(2)$ Å вказують на перебування обох молекул ліганду в монодепротонованій амідній (кетонній) таутомерній формі.

В кристалічній структурі молекули комплексу формують стопки вздовж кристалографічного напрямку $[100]$, сполучені водневими зв'язками та стекінговими взаємодіями між планарними фрагментами молекул ліганду. Сусідні стопки сполучені між собою водневими зв'язками та слабкими $\pi\text{-}\pi$ та $\text{C}\text{-H}\dots\pi$ взаємодіями між бензильними фрагментами молекул лігандів (рис. 3.35, додаток А, табл. А 20).

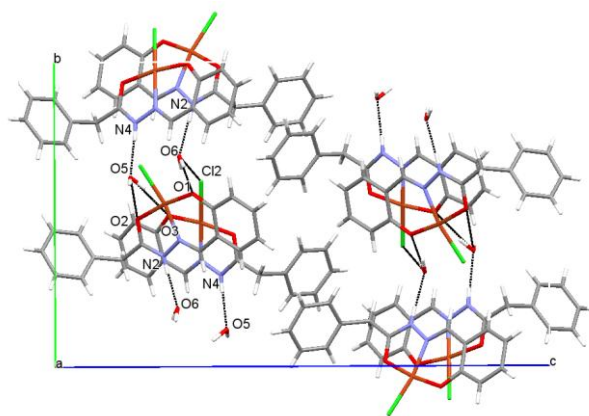


Рисунок 3.35 – Упаковка молекул комплексу **2.10**. Проекція подана вздовж осі [100].

Молекула комплексу **2.11** має центросиметричну біядерну будову (рис. 3.36). Вибрані довжини зв'язків наведені в додатку А, табл. А21. Координаційний поліедр атому купруму краще за все можна описати як сильно деформовану тетрагональну піраміду зі значенням параметру $\tau = 0.475$ ($\tau = (\beta - \alpha)/60^\circ$, β та α – два найбільші кути ($\beta > \alpha$)) що визначає ступінь тетрагональності [194]. Екваторіальна площина сформована атомом O(1) депротонованої фенокиської групи, азометиновим атомом N(1), кетоамідним атомом O(2), четверте місце в площині займає хлорид-іон Cl(1). Аксіальне положення займає атом оксигену O(1) другої симетрично еквівалентної молекули комплексу, який виконує місткову функцію.

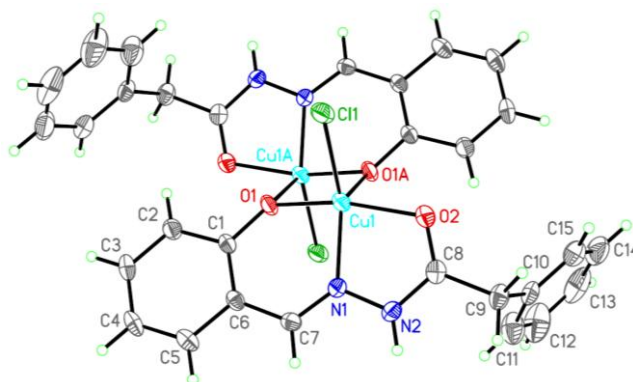


Рисунок 3.36 – Загальний вигляд асиметричної одиниці комплексу **2.11**

Міжатомна відстань (Cu...Cu) становить 3.1084(8) Å, що свідчить про відсутність зв'язку метал-метал. Молекула ліганду координована до центрального атому з утворенням 6- та 5-членних металоциклів. Середнє

відхилення атомів від абсолютно пласкої конфігурації для Cu(1)-O(1)-C(1)-C(6)-C(7)-N(1) та Cu(1)-N(1)-N(2)-C(8)-O(2) не перевищує 0.105 та 0.0262° відповідно. Величина двогранного кута між площинами становить 9.7°. Значення довжин O(1)-C(1) 1.332(3), N(2)-C(8) 1.324(4), O(2)-C(8) 1.250(3) Å вказують на координацію ліганду в монодепротонованій кетонній таутомерній формі.

В кристалічній структурі молекули комплексу (**2.11**) утворюють стопки вздовж [010] кристалографічного напрямку завдяки С-Н...π взаємодіям між бензильними фрагментами лігандів. Сусідні стопки сполучені між собою водневими зв'язками та слабкими Ван-дер-Ваальсовими взаємодіями (рис. 3.37, додаток А, табл. А22).

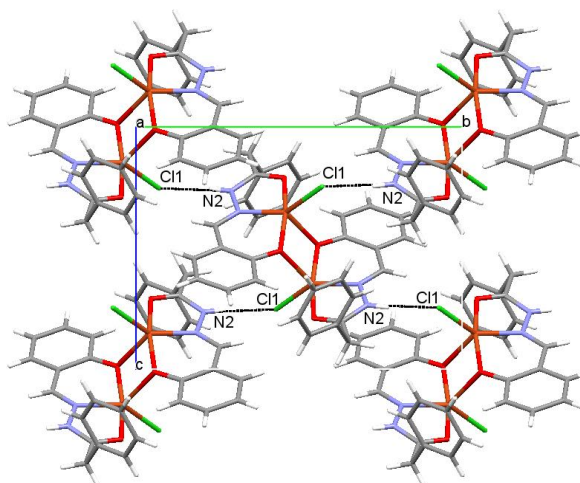


Рисунок 3.37 – Упаковки молекул комплексу **2.11**. Проекція подана вздовж осі [100].

Молекула комплексу **2.12** також є центросиметричним димером (рис. 3.38.). Вибрані довжини зв'язків приведені в додатку А, табл. А23.

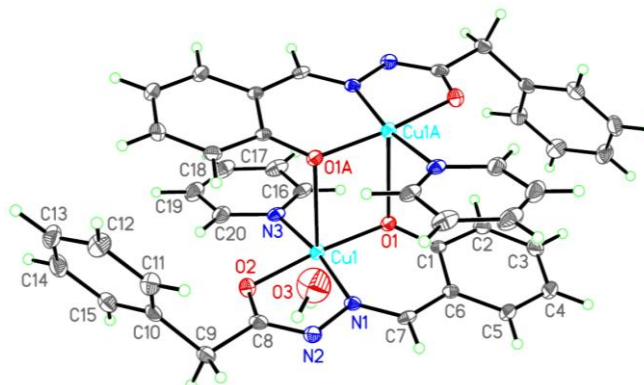


Рисунок 3.38 – Загальний вигляд асиметричної комірки комплексу **2.12**

Координаційний поліедр купруму має форму незначно деформованої тетрагональної піраміди зі значенням ступеня тетрагональності $\tau = 0.074$. Екваторіальна площина сформована атомом оксигену O(1) депротонованої фенокиської групи, азотомітиновим атомом нітрогену N(1), кетоамідним атомом оксигену O(2), четверте місце в площині займає атом нітрогену N(3) піридинового кільця. Аксиальне положення займає атом оксигену μ_2 -O(1) другої симетрично еквівалентної молекули комплексу. Ліганд координований до атому купруму з утворенням 6- та 5-членних металоциклів. Середнє відхилення атомів від абсолютно пласкої конфігурації для Cu(1)-O(1)-C(1)-C(6)-C(7)-N(1) та Cu(1)-N(1)-N(2)-C(8)-O(2) не перевищуює 0.0603 та 0.0394 Å відповідно. Величина двогранного кута між площинами становить 8.9°. Значення довжин O(1)-C(1) 1.325(3), N(2)-C(8) 1.313(4), O(2)-C(8) 1.288(3) Å, а також відсутність протону біля атому N(2) вказують на перебування гідрозону в бідепротонованій імідольній (енольній) таутомерній формі. [199].

В кристалічній упаковці молекули комплексу **2.12** формують стопки вздовж кристалографічного напрямку [010], стабілізовані C-H... π взаємодіями між бензиловими групами сусідніх молекул лігандів. Між собою стопки з'єднані вздовж осі [001] ланцюгами водневих зв'язків O(3)-H(4A)...N(2) (рис. 3.39, додаток А, табл. А24).

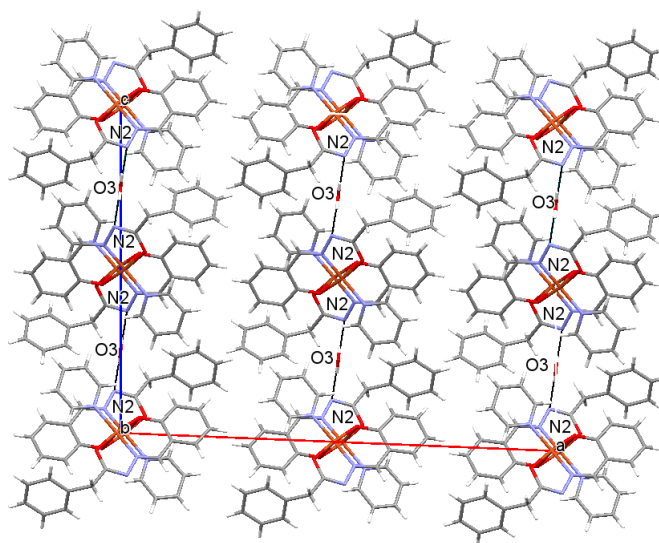


Рисунок 3.39 – Упаковки молекул комплексу **2.12**. Проекція подана вздовж осі [010]

3.3.4. Структура моноядерних комплексів Ag(I) з H_2L^4 (2.13), H_2L^6 (2.15) та координаційного 3D-полімеру Ag(I) з H_2L^5 (2.14) за даними РСА.

Комплекс **2.13** кристалізується в хіральній просторовій групі C_2 . Асиметрична комірка містить дві структурно незалежні молекули комплексу (позначені індексами А і В) з однаковою молекулярною будовою (рис. 3.40а). Вибрані довжини зв'язків та кути наведено в додатку А, табл А25.

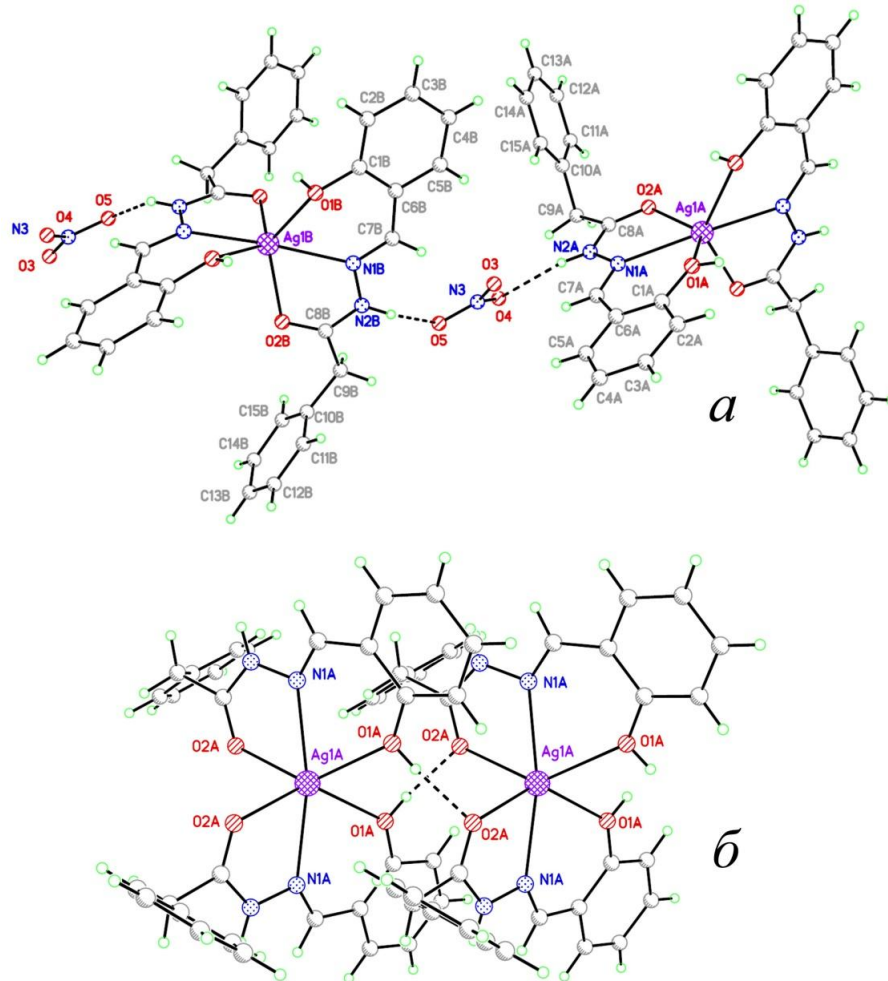


Рисунок 3.40 – Кристалічна структура комплексу **2.13**

Обидві молекули є центросиметричними, де атоми Ag(1A) та Ag(1B) розміщені в центрах інверсії. Координаційний поліедр атомів Ag(1A) та Ag(2B) має форму сильно деформованого октаедра з величиною прилеглих кутів в діапазоні $67.7\text{--}168.1^\circ$ та $68.2\text{--}162.2^\circ$ відповідно. Молекули гідразону координовані до атому Ag в молекулярній формі за типовим для нього O,N,O-хелатним способом атомами O(1) недепротонованої OH-групи

феноксильного ядра, N(1) азометинової та O(2) карбонільної груп, утворюючи п'яти- та шестичленні металоцикли. Довжини зв'язків N(2A)–C(8A) 1.342(5) Å, N(2B)–C(8B) 1.330(5) Å, O(2A)–C(8A) 1.232(5) Å, O(2B)–C(8B) 1.251(5) Å вказують на амідну таутомерну форму координованих молекул ліганду.

П'ятичленні металоцикли пласкі з середнім відхиленням від абсолютно пласкої конфігурації 0.0443 Å для {Ag(1A)–O(2A)–C(8A)–N(2A)–N(1A)} та 0.0255 Å для {Ag(1B)–O(2B)–C(8B)–N(2B)–N(1B)}, тоді як шестичленні – значно деформовані, середнє відхилення яких від абсолютно пласкої конфігурації складає 0.1091 Å для {Ag(1A)–N(1A)–C(7A)–C(6A)–C(1A)–O(1A)} та 0.1982 Å {Ag(1B)–N(1B)–C(7B)–C(6B)–C(1B)–O(1B)}. Двогранний кут між площинами 5- і 6-членних металоциклів становить 8.6 та 12.0° для молекул А і В відповідно. Саліциліденгідразонний фрагмент ліганду в молекулі комплексу А є майже пласким. Середнє відхилення від абсолютно пласкої конфігурації для {O(1)–C(1)–C(2)–C(3)–C(4)–C(5)–C(6)–C(7)–N(1)–N(2)–C(8)–C(9)–O(2)} молекули А не перевищує 0.0502 Å, тоді як друга молекула ліганду сильно деформована. Середнє відхилення для аналогічного структурного фрагменту молекули В становить 0.1438 Å. Бензильні фрагменти лігандів повернуті відносно площин основної частини молекули, торсіонний кут N(2)–C(8)–C(9)–C(10) становить 111.46 та 150.28° для молекул А і В відповідно. Така сильна деформація координаційного поліедру комплексу та утворених металоциклів може бути пов'язана зі значно більшими довжинами координаційних зв'язків за участю атома Ag в порівнянні з аналогічними в комплексах Cu(II) (2.9–2.12), де утворюються більш правильної форми координаційні поліедри.

Два нітрат йони займають зовнішньосферне положення, найкоротша відстань яких до центрального атому становить 5.540 Å. В кристалічній структурі молекули утворюють стопки вздовж кристалографічної осі [010], з'єднані міжмолекулярними водневими зв'язками O(1A)–H(1A)...O(2A), O(1B)–H(1B)...O(2B) між координованими ОН-групами феноксильних

фрагментів та оксигенами карбонільної групи сусідніх молекул комплексу (рис. 3.40б, додаток А, табл. А26). Між собою стопки сполучені водневими зв'язками N-H...O між гідрозидними нітрогенами та зовнішньосферними нітрат-йонами, а також великою кількістю слабких C-H...π взаємодій між ароматичними фрагментами молекул ліганду.

Головною особливістю сполуки **2.15** є нетипова для саліциліденгідрозонів карбонових кислот монодентатна координація тільки через γ -нітроген піридинового ядра, рис. 3.41.

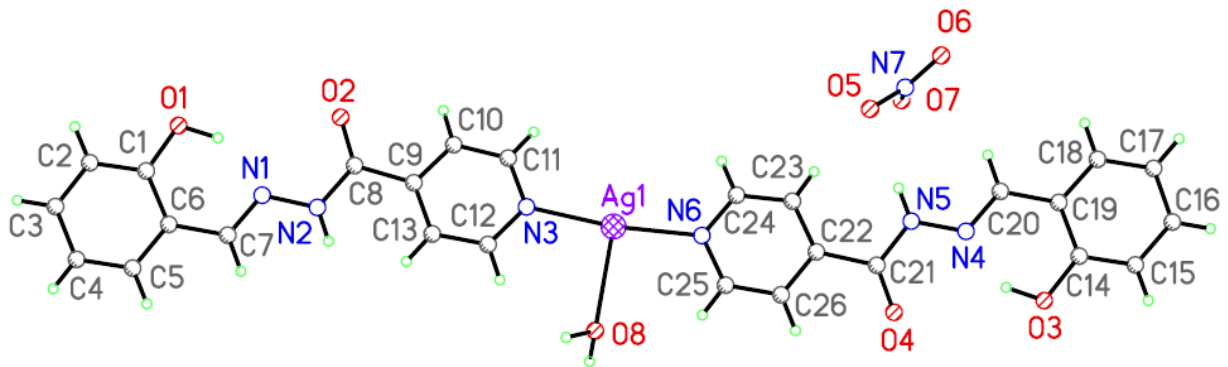


Рисунок 3.41 – Загальний вигляд асиметричної комірки комплексу **2.15**

Координаційний поліедр аргентуму утворений двома N(3), N(6) атомами нітрогену ізонікотинового фрагменту ліганду та атомом оксигену O(8) молекули води. Значення довжин зв'язків C(1)-O(1) 1.358(4) Å, C(14)-O(3) 1.368(3) Å, C(8)-N(2) 1.354(3) Å, C(21)-N(5) 1.361(3) Å, C(8)-O(2) 1.213(3) Å, C(21)-O(4) 1.207(3) Å свідчить про координацію обох молекул лігандів в молекулярній кетонній таутомерній формі (додаток А, табл. А27). Фрагменти O(1)-C(1)-C(2)-C(3)-C(4)-C(5)-C(6)-C(7)-N(1)-N(2)-C(8)-O(2) та O(3)-C(14)-C(15)-C(16)-C(17)-C(18)-C(19)-C(20)-N(4)-N(5)-C(21)-O(4) молекули комплексу мають пласку конфігурацію, середнє відхилення якої не перевищує 0.0751 Å та 0.0499 Å відповідно. Піридинове кільце відхилене від площини основної частини молекули. Двогранний кут між ними складає 24.4° для першої та 17.2° для другої площини відповідно. Нітрат-йон займає зовнішньосферне положення. Найближча відстань його до центрального атому становить 5.060 Å.

ОН-групи феноксильних ядер утворюють внутрішньомолекулярні водневі зв'язки O(1)-H(1O)...N(1) та O(3)-H(3O)...N(4) з азометиновими атомами нітрогену, які є незадіяними в координації. Кристалічна структура стабілізована водневими зв'язками координованої молекули води O(8)-H(1W)...O(3), O(8)-H(2W)...O(5) та гідрозидних фрагментів N(5)-H(4A)...O(7), N(2)-H(2A)...O(5) з зовнішньосферним нітрат-йонем (рис. 3.42, додаток А, табл. А28).

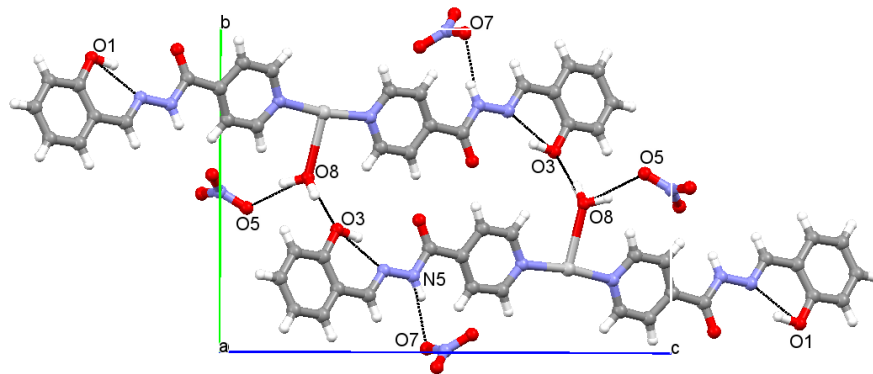


Рисунок 3.42 – Упаковки молекул комплексу **2.15**. Проекція подана вздовж осі [100]

Комплекс **2.14** є тривимірним координаційним полімером, особливість будови якого полягає в різнотипній координації атомів аргентуму (рис. 3.43). Вибрані довжини зв'язків та кути наведено в додатку А, табл. А29.

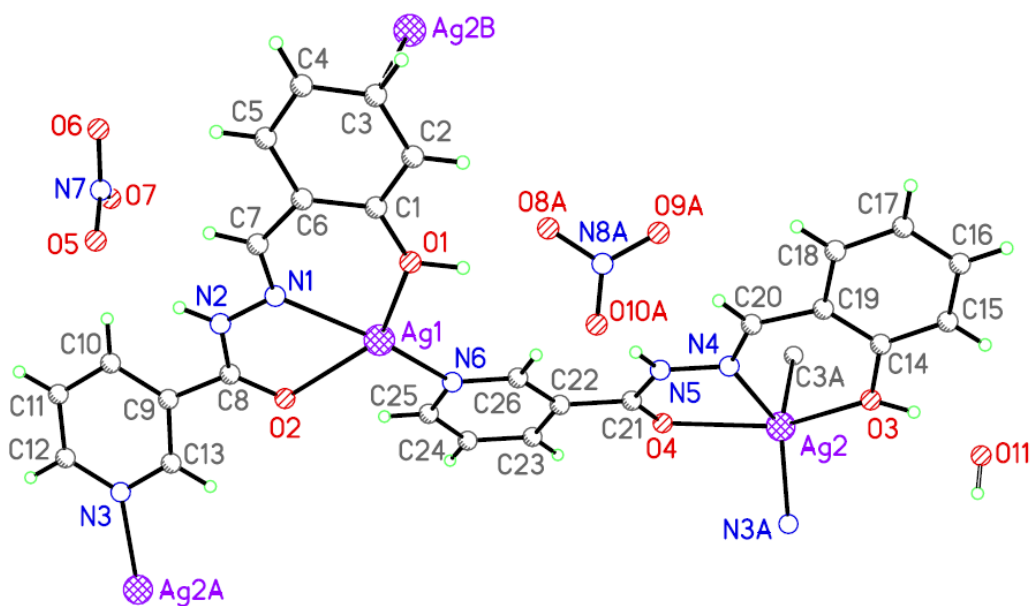


Рисунок 3.43 – Загальний вигляд асиметричної комірки комплексу **2.14**

Координаційний поліедр Ag(1) має деформовану плоскоквадратну будову з максимальним відхиленням від плоскоквадратної конфігурації 0.1455 Å. Він сформований атомами O(1) недепротонованої OH-групи фенокисьного ядра, O(2) карбонільної групи, N(1) азометинового фрагменту тридентатно-хелатно координованої молекули гідразону та N(6) піридинового ядра другої молекули ліганду. Поліедр Ag(2) має викривлену тетрагонально-пірамідальну будову зі ступенем тетрагональності $\tau = 0.016$ [194]. Він сформований атомами O(3) недепротонованої OH-групи фенокисьного ядра, O(4) карбонільної групи, N(4) азометинової групи тридентатно координованої молекули ліганду та N(3) піридинового ядра другої і карбону C(3) фенокисьного ядра третьої молекули ліганду. Атоми N(3), N(6) та C(3) відіграють роль містків, забезпечуючи утворення тривимірної координаційної сітки. Слід підмітити наявність коротких контактів Ag(1)-O(10A) [2.893 Å] та Ag(1)-C(18) [3,007 Å], довжина яких більша, ніж сума ковалентних (2.27, 2.27 Å), але менша, ніж сума Ван-дер-Ваальсових (3.24; 3.42 Å) радіусів для Ag+O та Ag+C відповідно [190], що може вказувати на додаткову слабку координаційну взаємодію. Довжини зв'язків O(1)-C(1) 1.345(4) Å, O(3)-C(14) 1.356(4) Å, N(2)-C(8) 1.354(4) Å, O(2)-C(8) 1.229(4) Å, O(4)-C(21) 1.227(4) Å свідчать про перебування обох координованих молекул лігандів в кетонній таутомерній формі. Тридентатно хелатно координовані ліганди до атомів Ag(1) утворюють 5- і 6-членні металоцикли плоскої конфігурації з середнім відхиленням, що не перевищує 0.0312 Å для 5-членного та 0.0795 Å для 6-членного. Для Ag(2) 5-членний металоцикл також плаский (0.059 Å), а шестичленний викривлений у формі ванни. Максимальне відхилення від абсолютно пласкої конфігурації для Ag(2)-O(3)-C(14)-C(19)-C(20)-N(4) становить 0.1359 Å. Двогранні кути між металоциклами становлять 10.5° та 5.6° для Ag(1) і Ag(2) відповідно. Фрагмент {C(1)-C(2)-C(3)-C(4)-C(5)-C(6)-C(7)-N(1)-N(2)-C(8)-O(2)}, сформований тридентатно-хелатно координованим до Ag(1) гідразоном, має

пласку конфігурацію із відхиленням, що не перевищує 0.0563 Å. Піридинове ядро відхилене від площини молекули. Величина двогранного кута між ними складає 21.3°. Фрагмент {C(22)-C(23)-C(24)-C(25)-N(6)-C(26)-C(21)-O(4)-N(5)-N(4)-C(20)}, сформований тридентатно хелатно координованою до Ag(2) молекулою ліганду, також має плоску конфігурацію із середнім відхиленням, що не перевищує 0.0303 Å. Феноксильне ядро другої молекули ліганду відхилене від площини. Величина двогранного кута між ними складає 22.5°. Нітрат йон N(8)-O(8)-O(9)-O(10) розупорядкований поворотом по двом позиціям з величиною двогранного кута між ними 54.3°.

Кристалічна структура стабілізована густою сіткою водневих зв'язків O(1)-H(1A)...O(8B), O(1)-H(1A)...O(8A), O(3)-H(3A)...O(11), N(5)-H(5N)...O(10A), N(5)-H(5N)...O(10B), O(11)-H(11A)...O(6), O(11)-H(11B)...O(11) між недепротонуваними ОН-групами феноксильних ядер, NH гідрозонного угруповання, нітрат йонами та молекулою води (додаток А, табл. А30). Аналіз кристалічної упаковки показав наявність π -стекингових взаємодій між паралельно зміщеними піридиновими C(23)-C(23') 3.257 Å, C(24)-C(24') 3.245 Å та феноксильними C(4)-C(13) 3.254 Å; C(13)-C(17) 3.225 Å ядрами двох різних субодиниць комплексу (рис. 3.44).

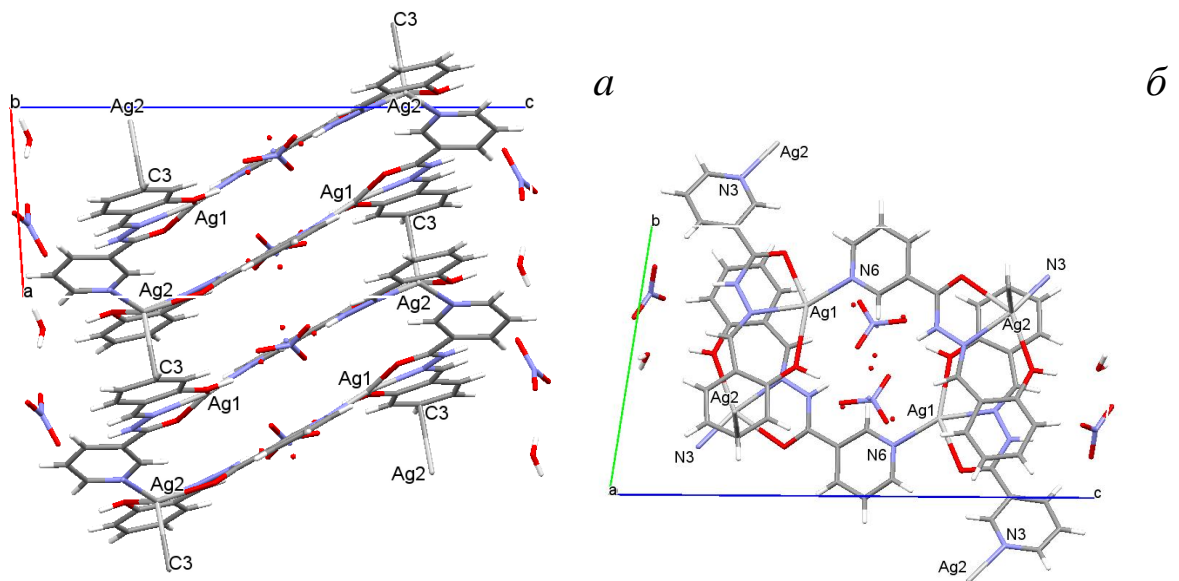


Рисунок 3.44 – Упаковки молекул комплексу **2.14**. Проекція подана вздовж осі [010] (*a*) та осі [100] (*б*)

3.4. Молекулярна будова та спектральні характеристики координаційних сполук Fe(III), Co(III), Ni(II), Cu(II), Ag(I) з саліциліденгідразоном алілтіосемикарбазону H_2L^7 (2.16–2.21).

Саліциліденгідразон алілтіосемикарбазону (СГАТСК) H_2L^7 містить в складі молекули як саліциленгідразонне, так і алілтіосечовинне угруповання, тим самим об'єднуючи два попередні типи лігандів (*N*-алілтіосечовин та ацилгідразонів саліцилового альдегіду). Здатність його до тіон-тіольної таутомерії робить можливим координацію даної молекули як в молекулярній, так і у формі одно- або двозарядного аніону (рис 3.45), що залежить від умов синтезу та природи металу. Наявність в стерично-вигідному для хелатоутворення положенні різних за своїми «м'яко-жорсткісними» характеристиками та електронною будовою донорних центрів робить його універсальним для вивчення конкурентної координації.

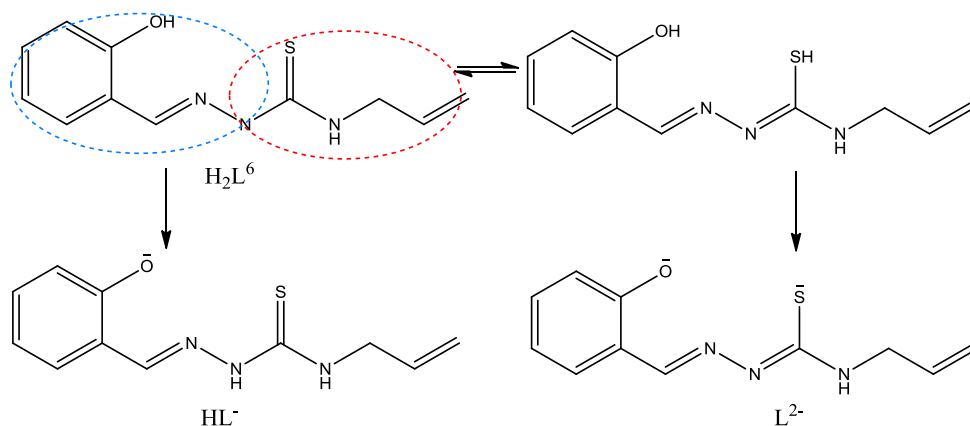


Рисунок 3.45 – Тіон-тіольна таутомерія H_2L^7

Комплексоутворення СГАТСК з рядом платинових металів досліджено в роботах, що проводились в ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України [83, 84, 89, 114], де було показано можливість використання цього ліганду для екстракційного вилучення Ru^{3+} , Rh^{3+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} з кислих та нейтральних водних розчинів – відходів гальванічних процесів. В даному розділі представлено дослідження комплексоутворення H_2L^7 з рядом 3d-металів – Cu^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} для встановлення будови і хімічних властивостей утворених сполук – потенційних іонів, що заважають при екстракції

платинових металів з розчинів електролітів гальванічного виробництва. М'який катіон Ag^+ було використано для дослідження конкурентної координації СГАТСК, який містить у складі своєї молекули різні, згідно принципу ЖМКО, O,N,S-донорні атоми та подвійний зв'язок алільного фрагменту, що здатний приймати участь в утворенні π -комплексів та різного роду внутрішньомолекулярних перегрупувань, описаних в розділі 1.2.

Усі синтезовані комплекси в кристалічному стані охарактеризовані методом монокристалного РСА, додатково охарактеризовані елементним аналізом, методами РФС, ІЧ-, MALDI-TOF спектроскопії. В розчинах сполуки досліджено методами ^1H , ^{13}C ЯМР та електронної спектроскопії.

Синтез комплексів проводили за схемою, приведеною на рис. 3.46. До цього часу комплексоутворення H_2L^7 з $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ було досліджено в роботі [83] та показано, що взаємодія вихідних компонентів у співвідношенні М:Л 1:2 в спиртовому розчині приводить до утворення плоскочватратного комплексу з різнотипною координацією лігандів. Крім того, в роботах [84, 114] вивчено умови, за яких СГАТСК може підлягати внутрішньолігандному перегрупуванню, що приводить до утворення змішанолігандних комплексів.

В даній роботі в якості вихідної солі купруму використано CuCl_2 , так як хлорид-йон має більшу донорну здатність в реакціях комплексоутворення, доповнюючи координаційну сферу центрального атома. При взаємодії CuCl_2 з H_2L^7 в спиртовому розчині молекула ліганду реагує як моноаніон та координується за стандартним тридентатно-хелатним O,N,S-способом в тійній таутомерній формі, що призводить до утворення плоскочватратної ВКС **2.16** та є граничним випадком аксіальної деформації координаційного поліедру внаслідок ефекту Яна-Теллера. Четверту позицію в координаційному поліедрі займає хлорид йон.

При комплексоутворенні H_2L^7 з $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, в залежності від умов проведення синтезу, відбувається утворення двох сполук: в спиртовому розчині отримано октаедричний комплекс Ni(II) **2.17**, координаційний поліедр якого утворений двома тридентатно-хелатно координованими

молекулами ліганду в тійонній таутомерій формі. Причому одна молекула координована в молекулярній, а друга – в монодепротонованій тійонній формі, що призводить до утворення катіонного комплексу, в зовнішній сфері якого розміщений нітрат аніон.

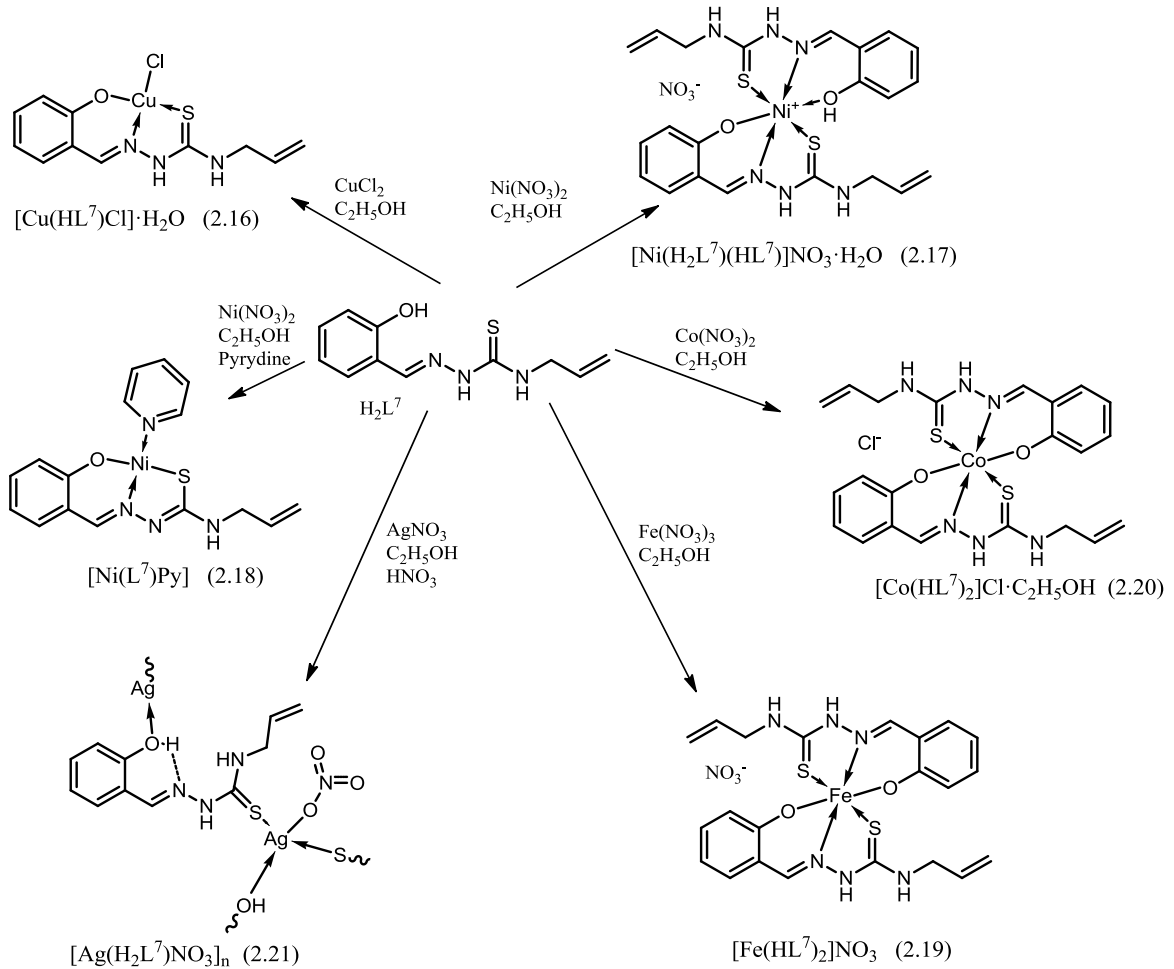


Рисунок 3.46 – Схема синтезу комплексів Fe(III), Co(III), Ni(II), Cu(II), Ag(I) із СГАТСК (H_2L^7).

При взаємодії H_2L^7 з $Ni(NO_3)_2$ в спиртово-піридиновому розчині при рН 8–9 відбувається перехід ліганду в тійонну таутомерну форму з подальшою його координацією за стандартним тридентатно-хелатним O,N,S-способом та утворенням плоскоквадратної ВКС **2.18**. Крім того, піридин відіграє роль гетероліганду, доповнюючи четверту координаційну позицію в координаційному поліедри комплексу. Розчинність КС **2.18** в хлороформі сприяла застосуванню екстракційного методу синтезу, внаслідок чого продукт високого ступеня чистоти був виділений з шару хлороформу.

Було також здійснено спробу отримати комплекс Ni(II) з плоскоквадратною формою координаційного поліедра та різнотипною координацією СГАТСК, аналогічно комплексу купруму(II) [83]. Підвищення рН шляхом додавання спиртового розчину КОН також призводить до тіолізації ліганду з утворенням плоскоквадратних комплексів, що опосередковано підтверджується оранжевим забарвленням реакційної суміші. Однак, виділити чистий кристалічний продукт ні шляхом кристалізації з розчину, ні екстракційними методами не вдалося. Водночас з цим, слід зазначити, що при розчиненні комплексу **2.17** в ДМСО утворюється червоно-коричневий розчин, що вказує на зміну координаційного поліедру (з октаедричного в плоско-квадратний) за схемою, запропонованою в роботі [73] (рис. 3.47).

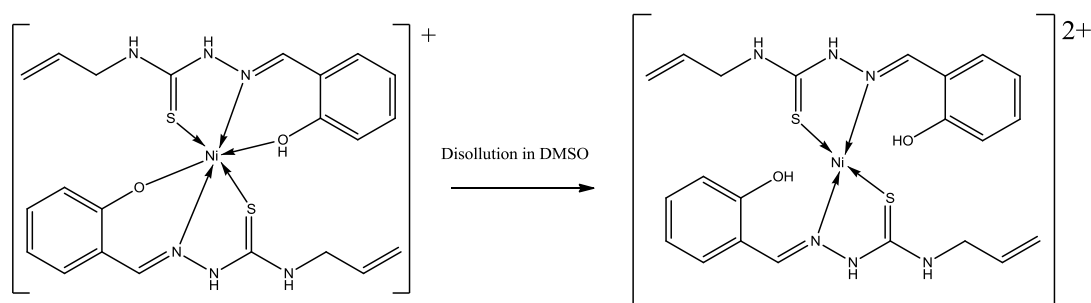


Рисунок 3.47 – Запропонована схема перегрупування комплексу **2.17** при розчиненні в ДМСО.

Однак, аналіз ^1H ЯМР спектру розчину **2.17** в ДМСО показав відсутність суттєвих зсувів протонів в комплексі в порівнянні з вихідним лігандом H_2L^7 (рис. 3.48, табл. 3.9). Співвідношення інтегральних інтенсивностей протонів N^2H , OH і N^3H по відношенню до інтенсивностей сигналів інших протонів молекули є 1:2, що може свідчити про повну деструкцію комплексу при розчиненні в ДМСО з утворенням рівноважної суміші депротонованих молекул лігандів. На жаль, виділити такий продукт реакції з плоскоквадратною формою поліедру у твердому стані не вдалося. Цікавим є те, що, на відміну від комплексу **2.17**, КС **2.18** та **2.20** зберігають свою будову при розчиненні в ДМСО (див. далі).

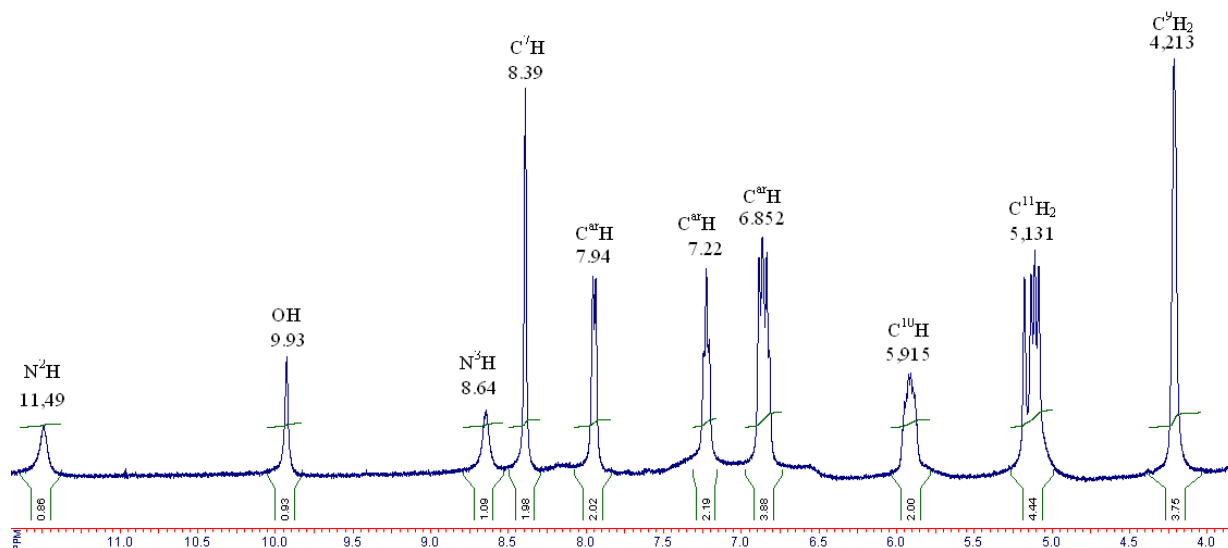


Рисунок 3.48 – ЯМР ^1H спектр розчину комплексу **2.17** в ДМСО

Табл. 3.9. Дані хімічних зсувів (δ , м.ч.) ЯМР ^1H спектроскопії для H_2L^7 та комплексу **2.17**

H_2L^7	комплекс 2.17 в ДМСО	$\Delta\delta$	віднесення
11,48; с, 1Н	11,49; с, 1Н	0.01	N^2H
9,92; с, 1Н	9.93; с, 1Н	0.01	ОН
8,62; т, $j=5.6$ Гц, 1Н	8.64; с, 1Н	0.02	N^3H
8,40; с, 1Н	8.39; с, 2Н	0.01	C^7H
7,97; д, $j=7,6$ Гц, 1Н	7.94; д, 2Н, $j=7,7$ Гц	-0.03	$\text{C}^{\text{ar}}\text{H}$
7,23; т, $j=8.4$ Гц, 1Н	7.22; т, $j=7.25$ Гц, 2Н	-0.01	$\text{C}^{\text{ar}}\text{H}$
6,89; д, $j=8,0$ Гц, 1Н	6.852; м, 4Н	–	$\text{C}^{\text{ar}}\text{H}$
6,84; т, $j=7,4$ Гц, 1Н			
5,925; м, 1Н	5,915; м, 2Н	-0.01	C^{10}H
5,135; дд, 2Н $j^{\text{trans}}=17.2$ Гц $j^{\text{cis}}=10.4$ Гц	5,131; дд, 4Н $j^{\text{trans}}=16.9$ Гц, $j^{\text{cis}}=10.3$ Гц	-0.004	C^{11}H_2
4,23; м, 2Н	4,213; м, 4Н	-0.017	C^9H_2

Комплексоутворення $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ та $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ з H_2L^7 призводить до утворення ізоструктурних комплексів **2.19** та **2.20** катіонного типу з октаедричною геометрією поліедру та координацією молекул ліганду в монодепротонованій тійонній таутомерній формі. Присутність зовнішньосферних аніонів вказує на ступінь окиснення центрального іону металу +3.

Особливістю утворення комплексу кобальту **2.20** є окиснення Co^{2+} до Co^{3+} киснем повітря в аеробних умовах синтезу. Це відбувається завдяки тому, що ліганд H_2L^7 є сильним σ -донором і стабілізує високі ступені окиснення металів. Пониження рН шляхом додавання HCl проводили для сповільнення реакції комплексоутворення, що дозволило отримати цільовий продукт в кристалічному стані. Проведення синтезу при нейтральному рН прискорює реакцію комплексоутворення, що приводить до виділення дрібнодисперсного осаду, який, ймовірно, представляє собою суміш комплексів $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$, що ускладнює їх подальше розділення і дослідження. Ступінь окиснення +3 атому кобальту з лігандами сильного поля передбачає низькоспінову діамангітну d^6 -електронну конфігурацію, і робить можливим дослідження **2.20** методами ^1H , ^{13}C ЯМР спектроскопії. Присутність зовнішньосферних аніонів в структурі комплексів **2.17**, **2.19** та **2.20** надає їм йонного характеру, що робить їх добре розчинними в спирті і нерозчинними в таких органічних розчинниках як хлороформ, толуол, бензол. Комплекс **2.19**, крім того, розчиняється в H_2O . ВКС **2.16** та **2.18** є розчинними в спирті і нерозчинними у воді. Однак, КС **2.18** є добре розчинним в толуолі, бензолі та хлороформі. Слід відмітити, що утворення даного комплексу відбувається тільки в слаболужному рН в присутності піридину, що виключає вплив Ni(II) як мішаючого іону на екстракцію платинових металів за методикою, приведеною в роботі [84]. Крім того, умови утворення комплексів інших металів (Fe(III) Co(III) , Cu(II)) також свідчать про те, що СГАТСК можна використовувати як аналітичну форму при екстракції платинових металів, що є важливим при розробці аналітичних методів їх розділення.

При дослідженні взаємодії H_2L^7 з AgNO_3 встановлено, що, на відміну від аліловмісних тіосечовин HL^{1-2} , алільний фрагмент СГАТСК не приймає участі в координації до центрального іону металу. Реакція H_2L^7 з AgNO_3 у співвідношенні компонентів 1:1 призводить до утворення 3D-полімерного комплексу **2.21** з нетиповою для СГАТСК бідентатною, однак, нехелатною його координацією через $\mu_2\text{-S}$ карботіоамідного фрагменту з утворенням

нескінченних полімерних ланцюгів (Ag-S-Ag) та оксиген ОН-групи фенокисьного ядра другої молекули ліганду, який також відіграє місткову функцію, забезпечуючи утворення трьохвимірної координаційної сітки. На відміну від комплексів **2.16–2.20**, даний полімер розчинний тільки в ДМСО.

3.4.1 Склад та структура комплексів **2.16–2.21** за даними РСА.

В кристалічному стані комплекс **2.16** є моногідратом (рис. 3.49). Координаційний поліедр Cu(1) має плоско-квадратну будову і сформований атомами S(1) тіоамідного, N(1) азометинового, O(1) фенокисьного фрагменту тридентатно-хелатно координованої молекули ліганду та хлорид йоном Cl(1). Довжина зв'язку O(1)-C(1) 1.320(3)Å та відсутність атому гідрогену біля O(1) демонструє аніонний характер ліганду (додаток А, табл. А31.).

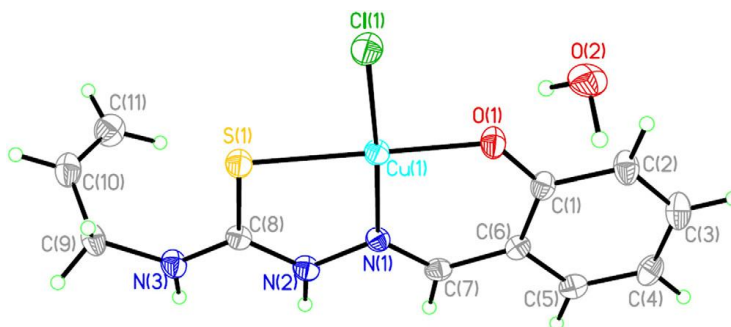


Рисунок 3.49 – Молекулярна структура моногідрату комплексу **2.16**

Положення всіх неводневих атомів органічного аніону, за виключенням алільного фрагменту, є копланарним з середнім відхиленням від абсолютно плоскої конфігурації, що не перевищує 0.03 Å. Алільний замісник біля N(3) атому має ортогональну орієнтацію по відношенню до даної площини. Торсіонний C(8)-N(3)-C(9)-C(10) кут дорівнює 87.7(3)°, а його кінцевий C(10)-C(11) подвійний зв'язок є *син*-періпланарним до N(3)-C(9), N(3)-C(9)-C(10)-C(11), торсіонний кут між якими складає -4.2(3)°.

Аналіз кристалічної упаковки показав, що молекули комплексу утворюють стопки вздовж [100] кристалографічної осі з орієнтацією молекул по типу "голова до хвоста" завдяки стекінговим взаємодіям між планарними частинами лігандів (відстані між площинами сусідніх лігандів складають 3.34

та 3.24 Å) (рис. 3.50). Молекули в сусідніх стопках зв'язані між собою за допомогою водневих зв'язків O(2)-H...O(1), O(2)-H...Cl(1), та O(2)-H...N(2) з молекулами води (додаток А, табл. А 32).

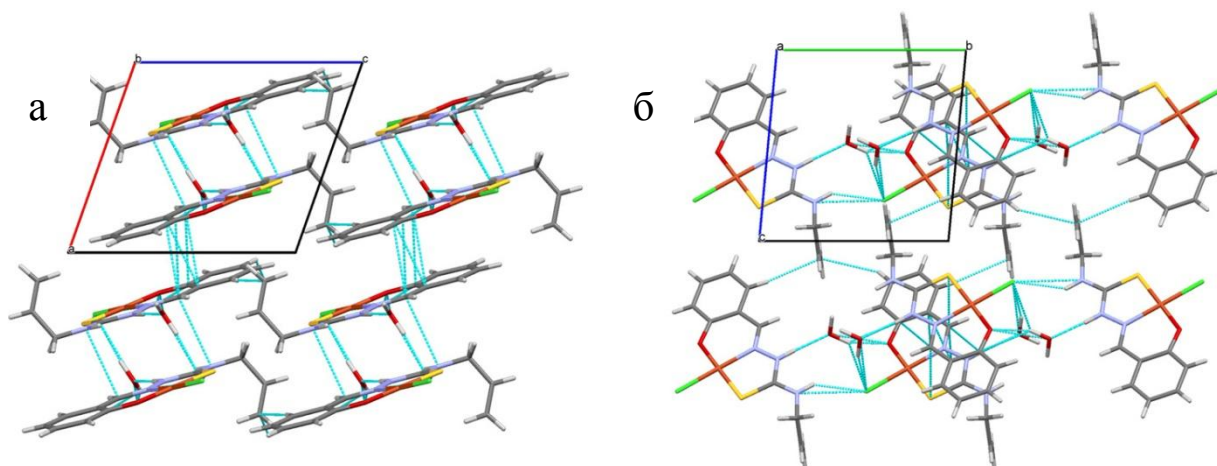


Рисунок 3.50 – Молекулярна упаковка комплексу **2.16**. Проекцію подано вздовж осі [010] (*a*), та [100] (*б*)

Комплекс **2.17** кристалізується в центросиметричній просторовій групі P21/c, (рис. 3.51). Асиметрична одиниця містить дві незалежні молекули комплексу (позначені індексами А і В) з однаковою молекулярною будовою. Далі чисельні значення структурних параметрів представлені попарно для аналогічних структурних фрагментів незалежних молекул (А) і (В).

Координаційні поліедри обох атомів Ni мають незначно викривлену октаедричну будову і сформовані атомами S(1), S(2) карботіоаміду, N(1), N(4) азометинової групи та O(1), O(2) фенокисьного ядра двох тридентатно хелатно координованих молекул ліганду за стандартним O,N,S-способом (рис. 3.47). Утворені 5- та 6-членні хелатні металоцикли не є абсолютно плоскими і деформовані у конформацію ванни. Зовнішню сферу комплексу утворюють нітрат-йон та молекула води. Валентні кути біля атомів Ni знаходяться в межах 84.3–99.5°.

Через невисоку якість експерименту не вдалося встановити з різницевого синтезу Фур'є присутність атомів гідрогену для всіх атомів в структурі. Але положення нітрат йонів та молекули води, які утворюють короткі контакти з N(2), N(3) та N(5), N(6) (менші суми Ван-дер-Ваальсових

радіусів) (рис. 3.51) підтверджує присутність атомів гідрогену на обох нітрогенах карботіоамідних фрагментів, що, разом зі значеннями довжин зв'язків S(1)-C(8), S(2)-C(12) та N(2)-C(8), N(5)-C(19) вказує на координацію обох молекул ліганду в тій самій таутомерній формі (додаток А, табл. А 33).

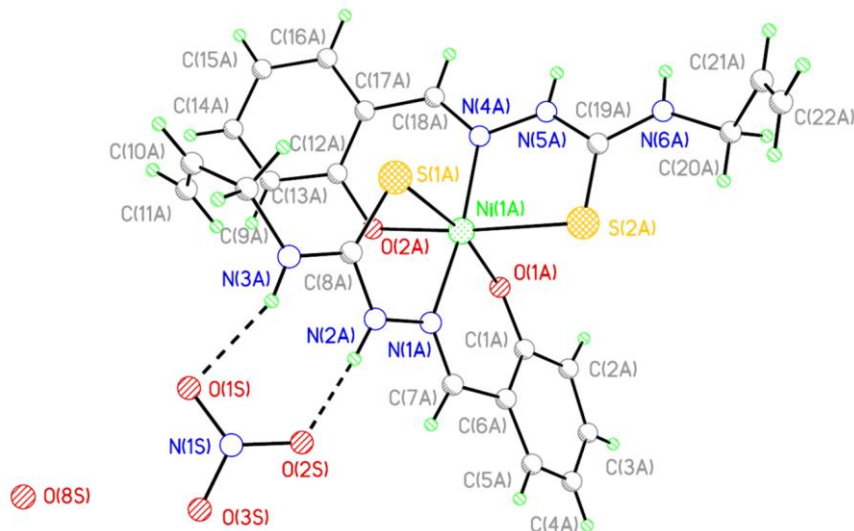


Рисунок 3.51 – Молекулярна структура комплексу **2.17**

Координовані молекули лігандів не є плоскими, хоча і складаються з двох планарних фрагментів: саліцилового і карботіоамідного. Середнє відхилення від абсолютно плоскої конфігурації для саліцилових O(1)-C(1)-C(2)-C(3)-C(4)-C(5)-C(6)-C(7), O(2)-C(12)-C(13)-C(14)-C(15)-C(16)-C(17)-C(18) фрагментів складає [0.0281; 0.0144 Å], [0.0124; 0.0212 Å], а для карботіоамідних N(1)-N(2)-C(8)-S(1)-N(3)-C(9) та N(4)-N(5)-C(19)-S(2)-N(6)-C(20) – [0.0628; 0.0529 Å], [0.0085; 0.0174 Å] відповідно. Значення двогранного кута між площинами саліцилових та карботіоамідних фрагментів складає 28.0, 25.7° та 19.0, 11.2° для двох молекул ліганду в складі комплексної частки відповідно. Алільні замісники біля N(3) атомів мають ортогональну орієнтацію по відношенню до площин карботіоамідних фрагментів. Торсіонний кут C(8)-N(3)-C(9)-C(10) становить 88.47, 87.25°. Алільний замісник біля N(6A) атому розупорядкований по двом позиціям (A і C) з поворотом навколо одинарного зв'язку C(20)-C(21). Торсіонні кути N(6A)-C(20A)-C(21A)-C(22A), N(6A)-C(20C)-C(21C)-C(22C) становлять 125.73° та -11.13° відповідно.

Аналіз кристалічної упаковки комплексу показав наявність коротких контактів між координованими атомами кисню фенокиських ядер O(1A)...O(1B), O(2A)...O(2B) 2.423 та 2.43 Å відповідно (сума Ван-дер-Ваальсових радіусів O-O становить 3.04 Å [190]), що вказує на наявність сильних водневих зв'язків між даними атомами і дає можливість припустити різнотипну координацію двох молекул ліганду аналогічно комплексу купруму **4.9**. Одна молекула координована як моноаніон, а друга – в молекулярній формі, що пояснює наявність нітрат-йону в зовнішній сфері комплексу, хоча локалізувати положення протонів на киснях фенокиських ядер не вдалося через низьку якість експерименту. В кристалічній структурі молекули комплексу утворюють макроциклічні димери (рис. 3.52, *a*, *б*). Між собою димери з'єднані сіткою водневих зв'язків N-H...O, O-H...O (додаток А, табл. А34). І, хоча локалізувати протони на зовнішньосферних молекулах води теж не вдалося, короткі контакти O(7S)...O(4S) та O(7S)...O(8S) свідчать про участь цих атомів в утворенні міжмолекулярних водневих зв'язків.

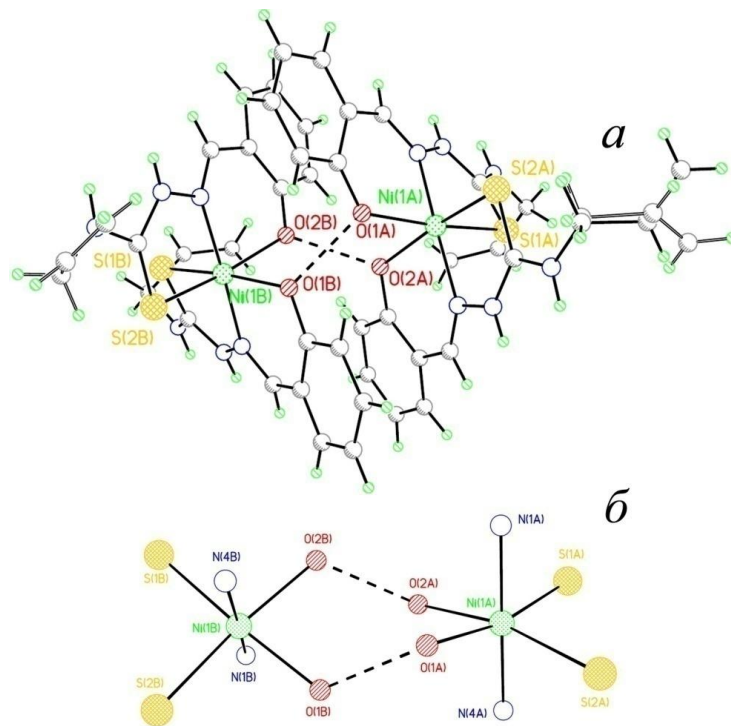


Рисунок 3.52 – Асиметрична одиниця (*a*) та фрагмент димеризації (*б*) комплексу **2.17**

Слід відмітити, що координація двох молекул ліганду одночасно в протонуваній та депротонуваній формах може ускладнити або зробити неможливим правильну інтерпретацію будови таких сполук за відсутності рентгеноструктурного аналізу. Однак, в деяких випадках навіть наявність структури може привести до неправильної інтерпретації ступеня окиснення центрального атому, тому що іноді дуже важко, або взагалі неможливо виявити з рентгенівського експерименту протон на координуваний в молекулярній формі молекулі ліганду, особливо, якщо кристал був не достатньо якісним для проведення РСА [18]. Щоб запобігти цьому, слід звертати увагу на незвичайні ступені окиснення центрального атому, отриманого емпірично з рентгеноструктурного експерименту. Якщо фенільний кисень недепротонуваний, то він має бути задіяний в утворенні водневого зв'язку з будь-яким атомом акцептору, що призводить до короткого контакту (значно менше суми Ван-дер-Ваальсових радіусів) між киснем ОН-групи та атомом акцептору. Або для вирішення цього питання потрібно використати інші методи для підтвердження ступеня окиснення центрального атому, наприклад метод рентгенофотоелектронної спектроскопії (РФС) (*див. далі*).

В комплексі **2.18** атом Ni(1) формує слабо викривлений плоскоквадратний координаційний поліедр, утворений киснем O(1) фенокисьного ядра, N(1) азометинової групи, S(1) карботіоаміду молекули СГАТСК та нітрогеном N(4) координованого піридину (рис. 3.53).

Прилеглі до атому Ni(1) кути знаходяться в межах 83.0(4)–96.27(6)° (додаток А, табл. А35). Ліганд координуваний до центрального атому, формуючи 5- та 6-членні планарні металоцикли. Середнє відхилення від абсолютно плоскої конфігурації для площин Ni(1)-N(1)-N(2)-C(8)-S(1) та Ni(1)-O(1)-C(6)-C(7)-N(1) становить 0.0311 та 0.0239 Å відповідно. Обидва металоцикли є копланарними з двограним кутом 4.9(1)° між ними. Значення довжин зв'язків C(1)-O(1) 1.309(2) Å, C(8)-S(1) та N(2)-C(8) 1.7450(18) та 1.309(2) Å відповідно вказують на те, що молекула ліганду координувана як

дианіон в тіольній таутомерній формі. Координована молекула піридину розупорядкована по двох позиціях з заселеністю 50% кожна. Дві розупорядковані позиції піридинового кільця повернуті одне відносно одного, з величиною двогранного кута 68.6° . Аналіз кристалічної упаковки показав утворення макроциклічних димерів за допомогою N-H...N водневих зв'язків (додаток А, табл. А36).

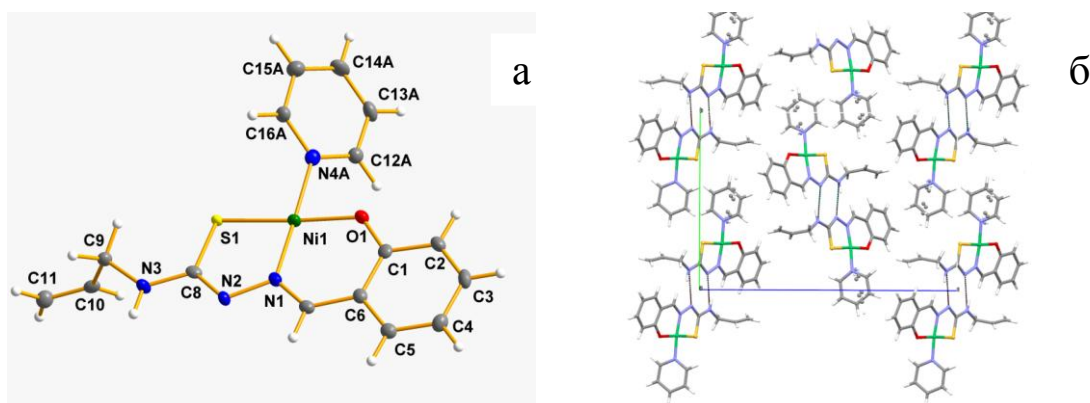


Рисунок 3.53 – Молекулярна структура (а) та упаковка (б) комплексу **2.18**. Одну з позицій розупорядкованої координованої молекули піридину прибрано для чистоти малюнку. Проекцію подано вздовж осі [100].

Комплекс **2.19** кристалізується в триклінній сингонії. Асиметрична комірка містить одну молекулу комплексу та нітрат йон, зв'язаний з основною молекулою водневими зв'язками. Нітрат-йон розупорядкований по двом позиціям з заселеністю 50% кожна. Центральний атом Fe(1) формує деформований координаційний поліедр октаедричної форми, утворений S(1), S(2) атомами карботіоаміду, N(1), N(4) азометинової групи та O(1), O(2) фенокисьного ядра двох молекул лігандів (рис. 3.54а). Прилеглі кути біля атома Fe(1) складають широкий діапазон значень $78.4(3)$ – $113.6(3)^\circ$ (додаток А, табл. А37). Молекули лігандів координовані тридентатно хелатно за стандартним O,N,S-способом. Позиція нітрат-йону в кристалічній структурі вказує на присутність протонів на обох атомах нітрогену карботіоамідної групи. В кристалічній упаковці молекули взаємодіють за допомогою водневих зв'язків та слабких Ван-дер-Ваальсових взаємодій (рис. 3.54б, додаток А, табл. А38).

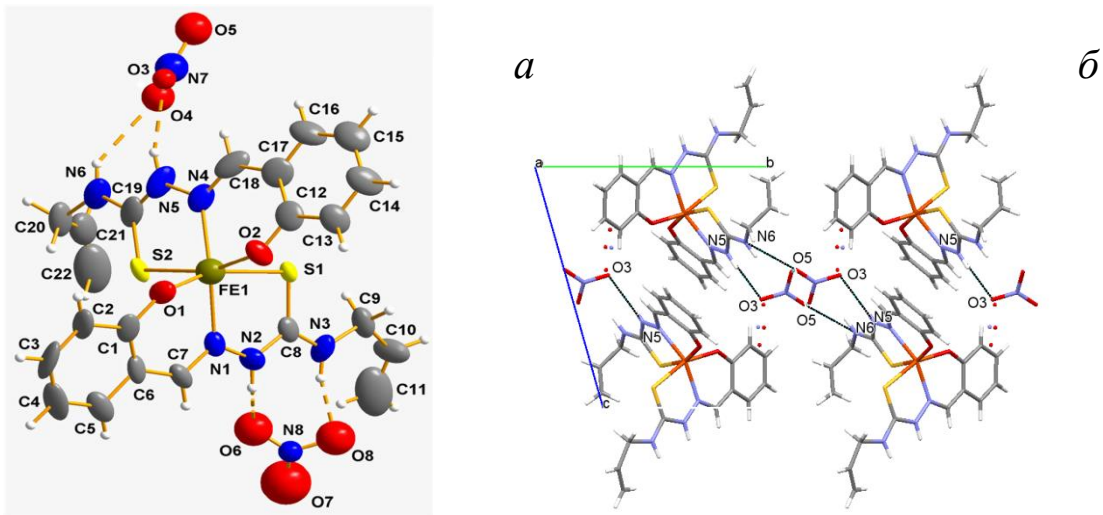


Рисунок 3.54 – Молекулярна структура (а) та упаковка (б) комплексу **2.19**. Проекцію подано вздовж осі [100]. Для розупорядкованого нітрат-йону показано обидві позиції

Асиметрична одиниця сполуки **2.20** містить одну молекулу комплексу, хлорид йон та сольватну молекулу етанолу (рис. 3.55). Молекулярна структура даного комплексу дуже подібна до КС **2.19**. Атом Co(1) координований двома молекулами ліганду в монодепротонованому стані з різною орієнтацією алільних замісників. Торсійні кути C(8)-N(3)-C(9)-C(10) та C(19)-N(6)-C(20)-C(21) складають $-157.3(5)^\circ$ та $-85.3(6)^\circ$ відповідно. Однак ці два комплекси значно відрізняються по кристалічній структурі. Це дозволяє визначити позиції зовнішньосферного хлорид-йону та молекули сольвенту (додатку А, табл. А39).

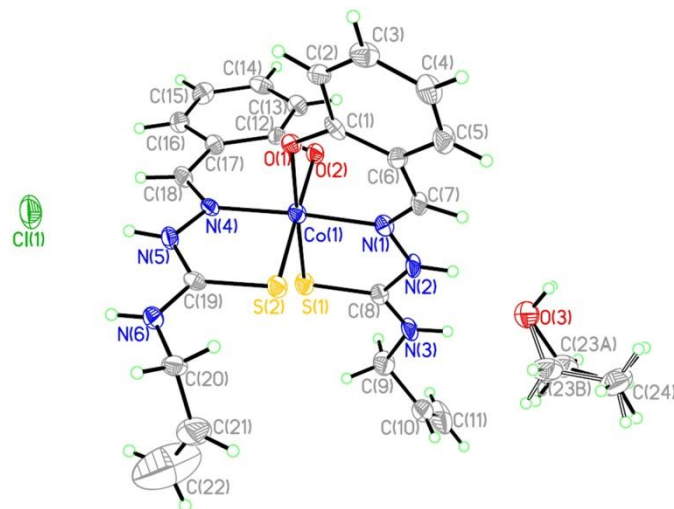


Рисунок 3.55 – Молекулярна структура моносольвату комплексу **2.20**

Центральний атом С(23) сольватної молекули етанолу розупорядкований по двом позиціям з рівною заселеністю. Таке відносно незначне розупорядковування викликано, ймовірно, утворенням O(3)-H...O(2) водневого зв'язку (O...H 2.08 Å, O-H...O 156°) з комплексним катіоном.

Аналіз кристалічної упаковки показав, що комплекс **2.20** формує нескінченні колони вздовж кристалографічної вісі [100], які стабілізовані стекінговими взаємодіями між молекулами лігандів сусідніх комплексних молекул, розміщених одна відносно одної за типом «голова до хвоста» (рис. 3.56). Найкоротші відстані між площинами складають 3.18 та 3.24 Å для двох сусідніх молекул лігандів. Сусідні колони з'єднані між собою за допомогою N-H...Cl водневих зв'язків (додаток А, табл. А40).

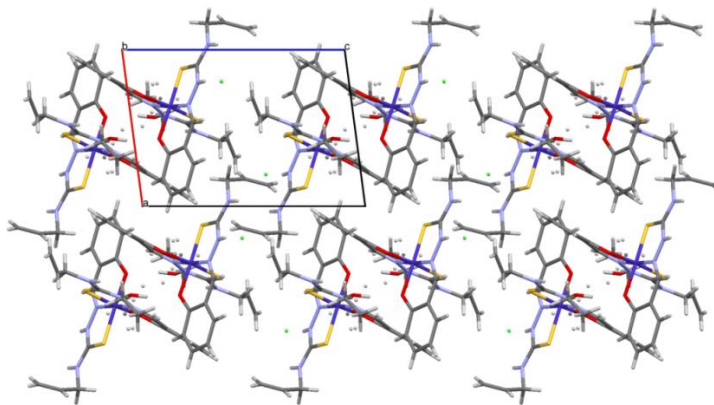


Рисунок 3.56 – Молекулярна упаковка комплексу **2.20**. Проекцію подано вздовж осі [010].

Комплекс **2.21** має 3D-полімерну будову. Координаційний поліедр аргентуму сформований двома μ -2 містковими атомами S(1), S(1A) карботіоамідного фрагменту, киснем O(2) нітрат-йону та протонованим O(1) фенокисьного ядра другої молекули ліганду, який також відіграє роль містка, утворюючи тривимірну координаційну сітку, рис. 3.57a.

В кристалічній структурі даного комплексу, крім основних координаційних зв'язків (Ag-S(1), Ag-S(1A), Ag-O(1A), Ag-O(2)) наявні слабкі додаткові координаційні взаємодії аргентуму з атомами киснів нітрат-йонів сусідніх координаційних вузлів (Ag-O(3)_{NO₃} 2.936 Å, Ag-O(2A)_{NO₃} 2.795 Å, Ag-O(4B)_{NO₃} 2.961 Å), міжатомні відстані яких більші, ніж сума ковалентних радіусів, але менші, ніж сума Ван-дер-Ваальсових радіусів

(3.24 Å) [190], вони доповнюють координаційне число аргентуму до 7, рис. 3.57б. Основна частина молекули є пласкою з середнім відхиленням від абсолютно пласкої конфігурації 0.0303Å для C(1)-C(2)-C(3)-C(4)-C(5)-C(6)-C(7)-O(1)-N(1)-N(2)-C(8)-S(1)-N(3), що свідчить про наявність сильного спряження в системі зв'язків. Значення довжин S(1)-C(8) $1.731(5)\text{Å}$, N(2)-C(8) $1.318(6)\text{Å}$, N(3)-C(8) $1.322(6)\text{Å}$, O(1)-C(1) $1.382(6)\text{Å}$ свідчать про координацію молекули ліганду в молекулярній тіонній таутомерній формі, додаток А, табл. А41. Довжина зв'язків C(8)-N(2) C(8)-N(3) дещо менша за стандартну довжину одинарного (C-N) зв'язку [199], що пов'язано зі спряженням подвійних електронних пар атомів N(2), N(3) з подвійним зв'язком C(8)-S(1). Алільний фрагмент знаходиться поза площиною основної молекули. Двогранний кут між C(9)-C(10)-C(11) та основною площиною молекули складає 76.5° .

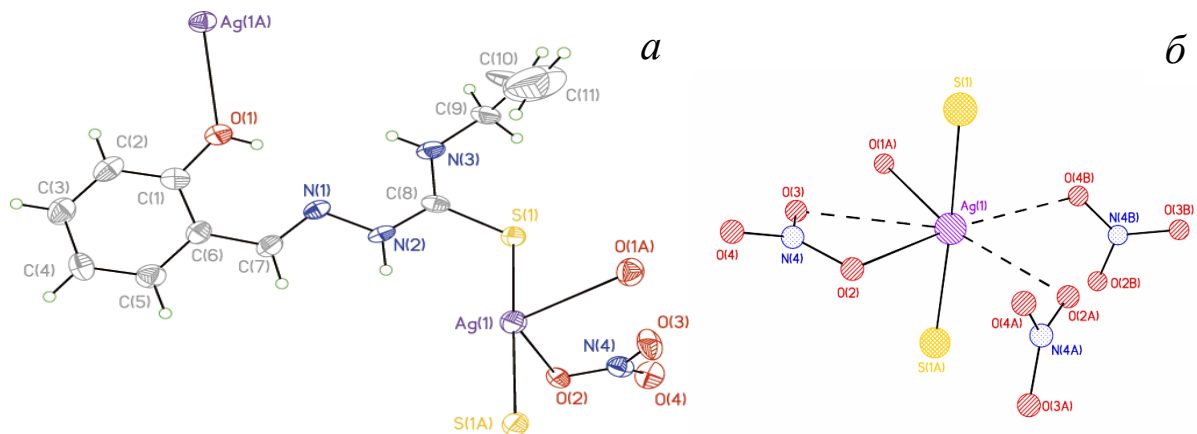


Рисунок 3.57 – Молекулярна структура (а) та фрагмент додаткової координації (б) в комплексі **2.21**

Сполука є тривимірним координаційним полімером з наявністю в кристалічній структурі пор діаметром близько 6Å (рис. 3.58) та загальним об'ємом 894.2Å^3 , що становить 12.6% від об'єму кристалічної комірки. ОН-група фенокисьного ядра утворює внутрішньомолекулярний водневий зв'язок O(1)-H(1)...N(1) з азометиновим нітрогеном, який не приймає участі в координації.

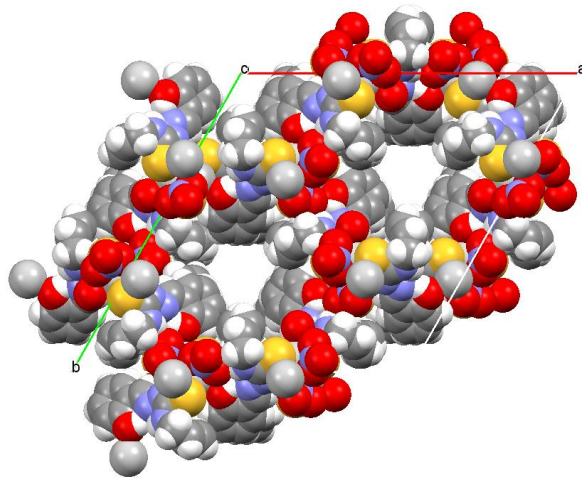


Рисунок 3.58 – Зображення упаковки комплексу **2.21** з урахуванням Ван-дер-Вальсових радіусів з наявністю пор, проекція подана вздовж кристалографічного напрямку [001]

Кристалічна структура полімеру стабілізована міжмолекулярними N(2)-H(2)...O(2) та N(3)-H(3)...O(3) водневими зв'язками між NH-групами карботіоамідного фрагменту та нітрат-йонами сусідніх координаційних вузлів, а також π -стекинговими взаємодіями паралельно-зміщених ароматичних кілець фенокиського ядра (рис. 3.59, додаток А, табл. А42). Відстань від центру бензольного кільця до Н(4) сусіднього кільця складає 3.408 Å. Величина двогранного кута між ароматичними ядрами становить 6.6°.

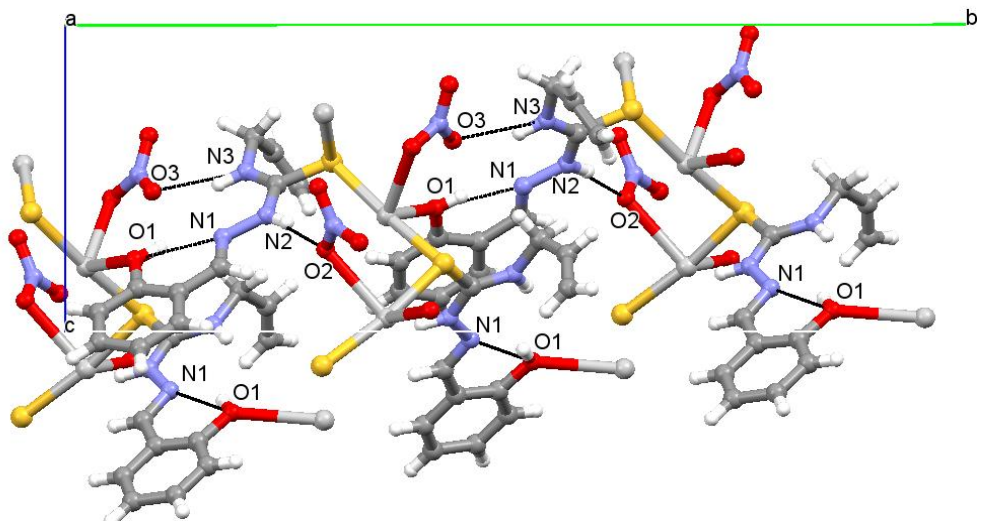


Рисунок 3.59 – Молекулярна упаковка комплексу **2.21**. Проекцію подано вздовж осі [100]

3.4.2. Характеристика комплексних сполук (2.16–2.20) за даними ІЧ-спектроскопії.

Смуги поглинання при 3399 та 3167 cm^{-1} в спектрі вільного від координації СГАТСК відповідають валентним коливанням $\nu(\text{OH})$ и $\nu(\text{NH})$ груп. При утворенні комплексів **2.16**, **2.18–2.20** відбувається депротонування (OH) групи, що призводить до відсутності в їх спектрах СП $\nu(\text{OH})$. Високочастотна область спектру комплексу **2.17** містить широку СП в області 3210–3257 cm^{-1} , яка, скоріше за все, містить дві СП валентних коливань зв'язків (NH) і (OH) , які перекриваються, що і слугує фактором розширення цієї СП. Координація тіонної таутомерної форми СГАТСК в комплексах **2.16**, **2.17**, **2.19**, **2.20** призводить до зміщення СП $\nu(\text{NH})$ у високочастотну область на $\Delta\nu=90\text{--}114$ cm^{-1} . В **2.18** ліганд координований в тіольній таутомерній формі, що зумовлює наявність СП $\nu(\text{N}^3\text{H})$ при 3221 cm^{-1} , яка зазнає зсуву лише на $\Delta\nu=54$ cm^{-1} . СП в спектрі СГАТСК при 3100, 3090, 3004, 2972, 2943 cm^{-1} відповідають коливанням $(\text{C-H})_{\text{Ar}}$, а також симетричним та асиметричним коливанням (C-H) алільного фрагменту. Дублетна СП при 1638 та 1620, 1600 cm^{-1} відповідає валентним коливанням $(\text{C}=\text{C})$ алільної та $(\text{C}=\text{N})$ азометинової групи (рис. 3.60).

В спектрах синтезованих комплексів **2.16**, **2.17**, **2.19**, **2.20** $\nu(\text{C}=\text{N})$ зазнає низькочастотного на $\Delta\nu = 20\text{--}34$ cm^{-1} , а $\nu(\text{C}=\text{S})$ – високочастотного зсуву на $\Delta\nu = 30\text{--}50$ cm^{-1} , що вказує на участь цих груп в координації до йону металу. На відміну від них, в спектрі КС **2.18** СП $\nu(\text{C}=\text{S})$ відсутня, так як молекула тіосемикарбазону координована в тіольній таутомерній формі, що призводить до появи нової СП при 1247 cm^{-1} , яка відповідає коливанню $\nu(\text{C-S})$. Відмінністю ІЧ-спектрів комплексів **2.17** та **2.19** від інших КС є наявність в них широкої інтенсивної СП при 1309 cm^{-1} , що відповідає валентним коливанням зовнішньосферних нітрат-йонів.

В низькочастотній області ІЧ-спектрів усіх КС присутні СП $\nu(\text{M-N})$ при 415–342 та $\nu(\text{M-S})$ при 277–280 cm^{-1} . Для комплексу **2.16** характерна

смуга поглинання при 304 см^{-1} , яка відповідає валентним коливанням $\nu(\text{Cu}-\text{Cl})$. Коливання зв'язків $\nu(\text{M}-\text{O})$ в спектрах комплексів не можуть бути однозначно ідентифіковані через їх перекривання з $\delta(\text{CH})_{\text{allyl}}$ алільного фрагменту та позаплощинними коливаннями $\delta(\text{CH})_{\text{Ar}}$ ароматичного кільця [198].

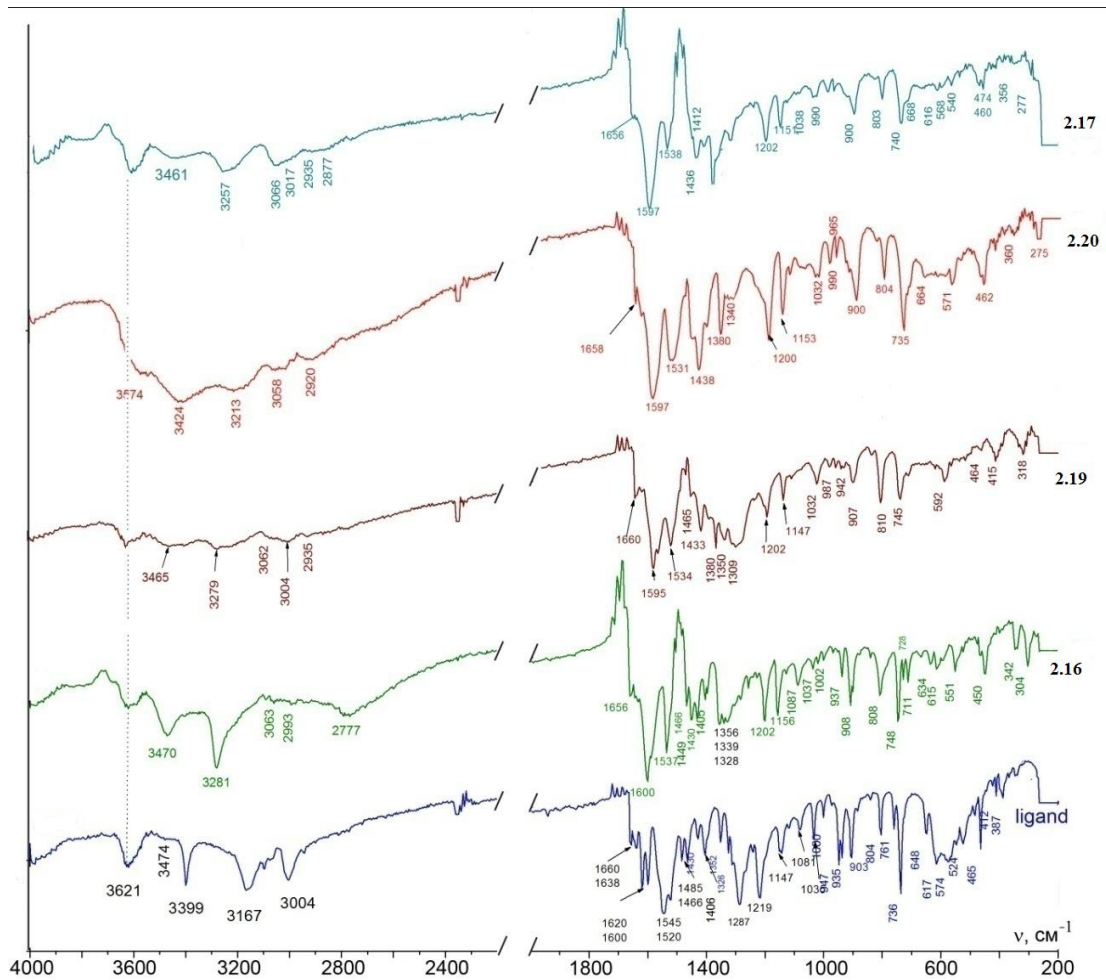


Рисунок 3.60 – ІЧ-спектри СГАТСК та комплексів 2.16–2.20

3.4.3. Характеристика комплексних сполук (2.16–2.20) за даними електронних спектрів поглинання.

Електронний спектр етанольного розчину вільного СГАТСК включає чотири смуги поглинання (рис. 3.61). Широка плечеподібна смуга, що складається з двох гаусіан при 43000 та 41230 см^{-1} , відповідає $\pi \rightarrow \pi^*$ переходам ароматичного ядра. Плечеподібна смуга при 34030 см^{-1} та СП при 32800 та 30000 см^{-1} зумовлені електронними переходами $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ та

$n \rightarrow p^*$ з переносом заряду (ППЗ) ($C=N$) азометинової групи. СП $\pi \rightarrow \pi^*$ та $n \rightarrow \pi^*$ електронних переходів ($C=S$) тіосечовинної групи не візуалізується. Однак, розклад на Гаусові компоненти широкої інтенсивної смуги при 30000 cm^{-1} показав, що вона складається з двох компонент, одна з яких при 28720 cm^{-1} відповідає $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ ($C=S$).

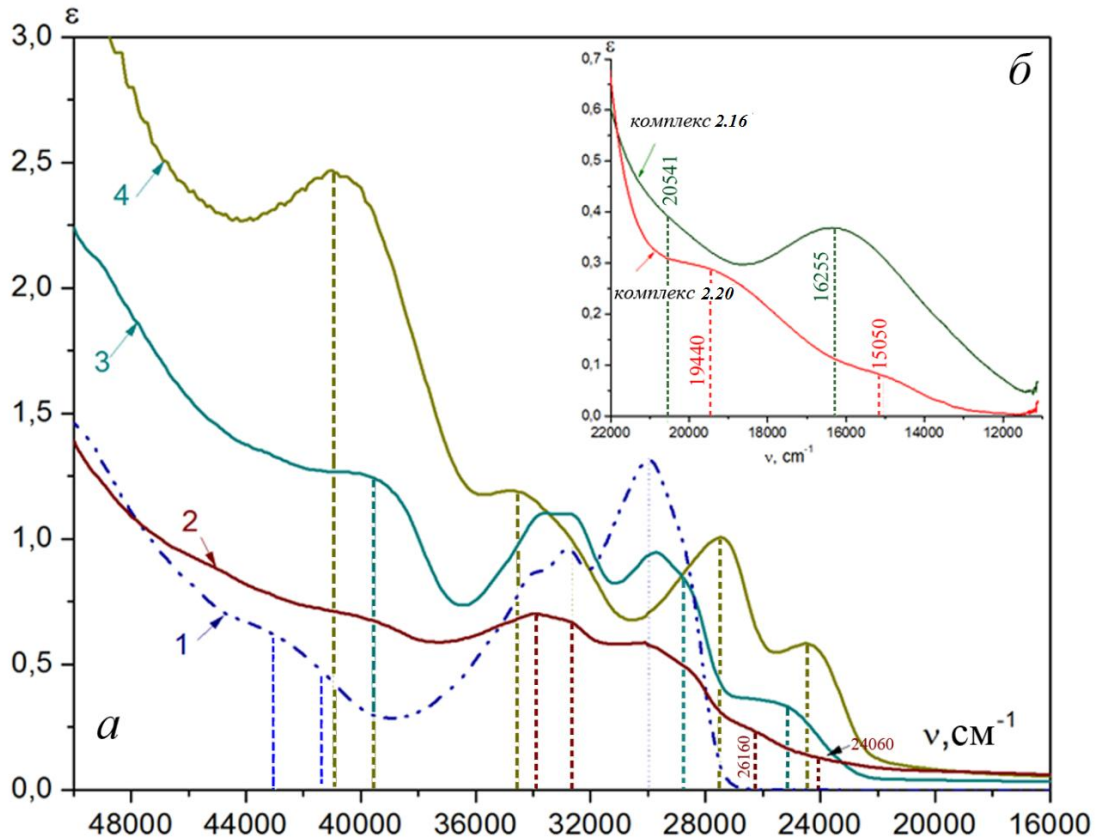


Рисунок 3.61 – (а) – спектри ЕСП СГАТСК (крива 1), комплексів **2.19**, **2.17**, **2.20** (криві 2-4), (б) – СП d-d в йонах металів комплексів **2.16** та **2.20**

В спектрах комплексів **2.16**, **2.17**, **2.19**, **2.20** спостерігається батохромний зсув СП. Найбільшого зсуву в низькочастотну область зазнають СП ППЗ $\pi \rightarrow \pi^*$ ароматичного ядра, на $\Delta\nu(\pi \rightarrow \pi^*)_{Ph} = 905-1680 \text{ cm}^{-1}$ (табл. 3.10). ППЗ ($\pi \rightarrow \pi^*$), ($n \rightarrow \pi^*$) азометинової та тіосечовинної груп зміщуються відповідно на $\Delta\nu = 107-445$ и $120-200 \text{ cm}^{-1}$, що свідчить про участь вказаних функціональних груп в координації до центрального йону металу. Очікувані СП, які відповідають переходам з переносом заряду з ліганду на метал (ППЗЛМ) $[S \rightarrow M]$ в даних комплексах проявляються при 25615 cm^{-1} (**2.16**), 25720 cm^{-1} (**2.17**), 24272 cm^{-1} (**2.20**) та 26160 cm^{-1} (**2.19**). При збільшенні

концентрації комплексів до 0.01 М в ЕСП візуалізуються смуги d-d переходів в йоні металу при 20541, 16255 cm^{-1} (**2.16**), 24060 cm^{-1} (**2.19**), 19440, 15050 cm^{-1} (**2.20**), 21060, 15000 cm^{-1} (**2.17**), рис. 3.61 б [177].

Електронний спектр поглинання комплексу **2.18** відрізняється від спектрів комплексів **2.16**, **2.17**, **2.19**, **2.21**. Координація СГАТСК в тіольній таутомерній формі призводить до батохромного зсуву смуг $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ ($\text{C}=\text{N}$) на $\Delta\nu = 2530 \text{ cm}^{-1}$. Координована молекула піридину призводить до виникнення СП, що відповідає $\pi \rightarrow \pi^*$ of $(\text{C}=\text{N})_{\text{Py}}$ при 34745 cm^{-1} . СП $\pi \rightarrow \pi^*$ ($\text{C}=\text{C}$) фенільного і піридинового кілець об'єднані в одну широку СП при 40655 cm^{-1} . ППЗЛМ в комплексі **2.18** проявляється при 24362 cm^{-1} , а смуга поглинання, що відповідає d-d переходам в іоні Ni^{2+} з плоскочватратною формою поліедру, знаходиться при 20917 cm^{-1} (таблиця 3.10).

Таблиця 3.10 – Величини зміщення $\Delta\nu$ смуг поглинання в ЕСП комплексів, а також дані ППЗЛМ, d-d переходів

Комплекс	$\Delta\nu$ ($\pi \rightarrow \pi^*$) _{Ph}	$\Delta\nu$ ($\pi \rightarrow \pi^*$) _{C=N}	$\Delta\nu$ ($n \rightarrow \pi^*$) _{C=N}	$\Delta\nu$ ($\pi \rightarrow \pi^*$) _{C=S}	ν (ППЗЛМ)	ν (d-d)
2.16	-905	-285,	-93	-200	25615	20541, 16255
2.19	-1680	-107,	-30	-170	26160	24060
2.20	-1680	-330,	-50	-170	24272	19440, 15050
2.17	-1680	-445,	-65	-120	25720	21060, 15000

3.4.4. Рентгенофотоелектронна спектроскопія комплексів Fe(III), Co(III), Ni(II) з H_2L^7 (**2.17**, **2.19**, **2.20**).

Наявність зовнішньосферних аніонів (Cl^- та NO_3^-) в комплексах **2.17**, **2.19**, **2.20** спонукало нас до встановлення ступеня окиснення центрального атому методом рентгенофотоелектронної спектроскопії (РФС), рис. 3.62, табл. 3.11. Результати показали, що енергія зв'язку ($E_{\text{зв.}}$) $\text{Fe}2p_{3/2}$, $\text{Co}2p_{3/2}$ та $\text{Ni}2p_{3/2}$ становить 709.9, 780.1 та 854 еВ відповідно, що відповідає ступеню окиснення +3 для іонів феруму та кобальту і +2 для іонів нікелю [178].

Положення спектральної лінії досліджуваного елемента в спектрах РФС дає змогу встановити не тільки його валентний стан, але і характер його координаційного оточення. Тому для з'ясування в подальшому способу координації СГАТСК до іонів металу дослідили положення N1s лінії даних сполук в спектрах РФС, оскільки атоми нітрогену відіграють одну з ключових ролей у з'ясуванні відповідної таутомерної форми при координації ліганду, а також є складовою зовнішньосферних NO_3^- .

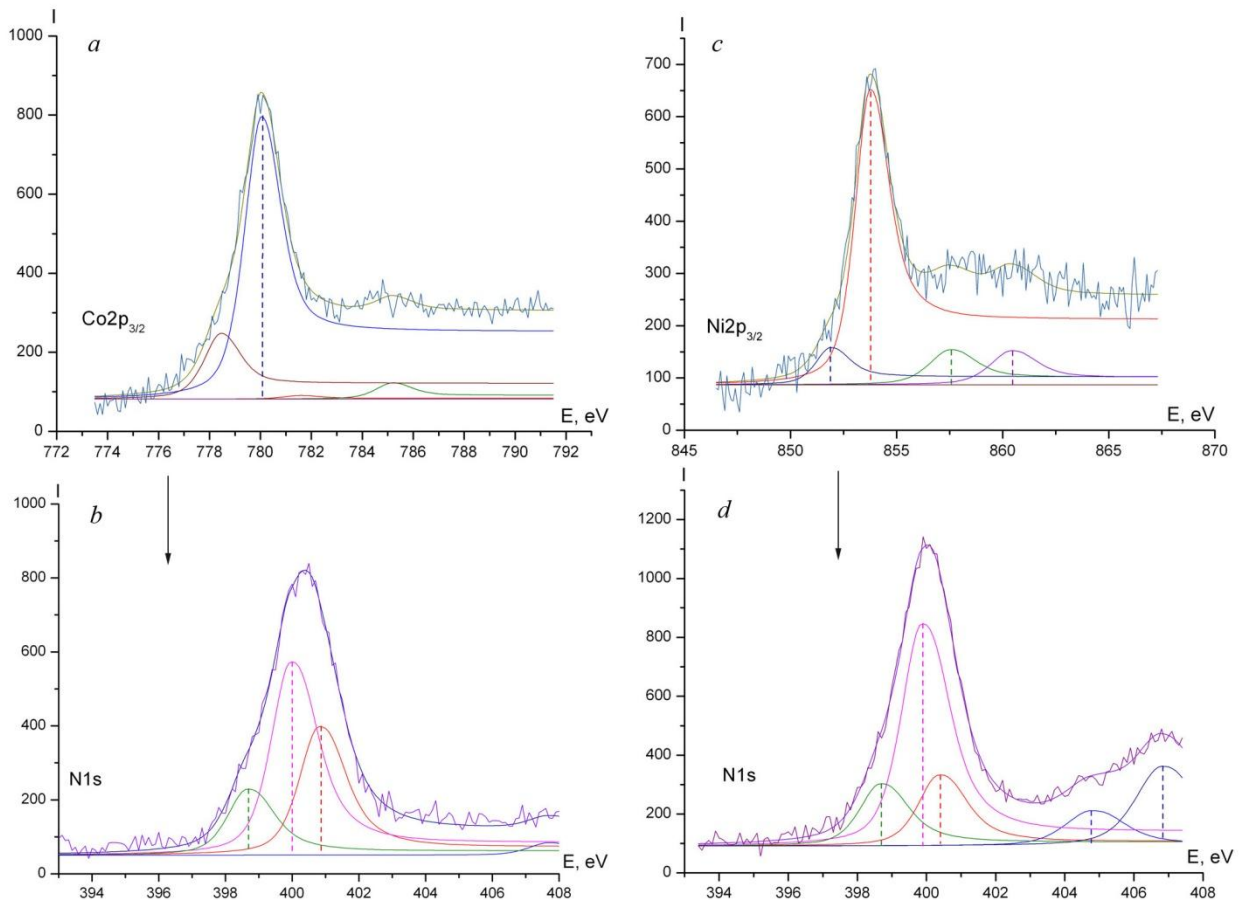


Рисунок 3.62 – РФС спектри комплексів **2.20**, **2.17**: $\text{Co}2p_{3/2}$ (a), $\text{Ni}2p_{3/2}$ (c), N1s комплексу **2.20** (b), та N1s **2.17** (d)

Розклад на Гаусові компоненти N1s лінії показав наявність трьох складових зі значенням енергій зв'язку N1s 399.2, 399.9, 400.7 eV (**2.19**), 398.7, 400.0, 400.86 eV (**2.20**) та 398.7, 399.9, 400.4 eV (**2.17**), які відповідають трьом нееквівалентним атомам нітрогену N^1H , N^2H та $-\text{N}^3=$. При цьому виявилось, що N1s лінії в комплексах **2.17** та **2.19** відрізняються від **2.20** наявністю додаткових максимумів при 404.7, 406.55 (**2.19**) та 404.77, 406.84 eV (**2.17**),

які відповідають зовнішньосферному NO_3^- , рис. 3.62. Енергія зв'язку $\text{Cl}2p$ лінії комплексу **2.20** складає 197.5 eV, що свідчить про зовнішньосферну локалізацію Cl^- аніону [178, 179].

Таблиця 3.11 – Енергія зв'язку ($E_{\text{зв.}}$) в комплексах **2.17**, **2.19** та **2.20**

Комплекс	$E_{\text{зв.}}\text{M}2p_{3/2}$, eV	$E_{\text{зв.}}\text{N} 1s$, eV
2.19	709.9 ($\text{Fe}2p_{3/2}$)	400.2 (399.2, 399.9, 400.7); 406.55. (404.7, 406.55)
2.20	780.1 ($\text{Co}2p_{3/2}$)	400.4 (398.7, 400.0, 400.86)
2.17	854 ($\text{Ni}2p_{3/2}$)	400.0 (398.7, 399.9, 400.4); 406.84 (404.77, 406.84)

3.4.5. ЯМР ^1H (^{13}C) спектральна характеристика комплексів Ni(II) , Co(III) та Ag(I) з H_2L^7 **2.18**, **2.20**, **2.21**.

Характер сигналів протонів ^1H ЯМР спектру **2.20** (рис. 3.63) свідчить про діамагнітний стан комплексу, що також підтверджує результати вищеописаних спектрів РФС.

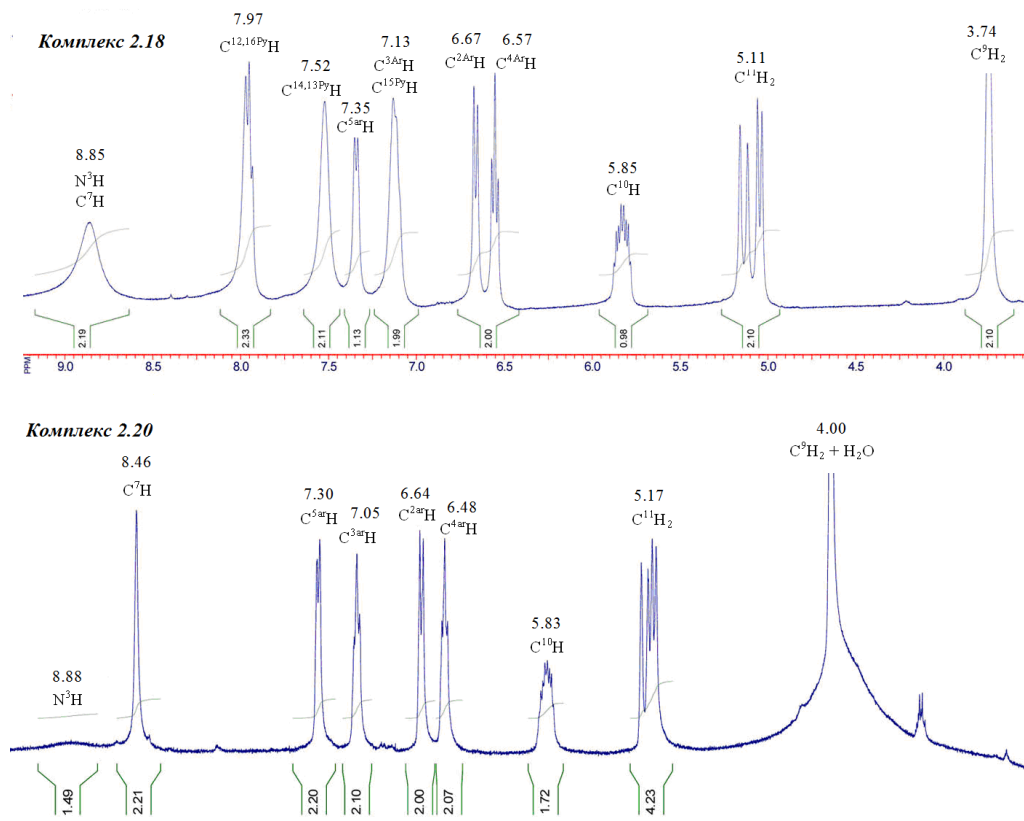


Рисунок 3.63 – ^1H ЯМР спектри комплексів **2.18**, **2.20**

Сигнали протонів ОН групи фенокисьного ядра та N^2H в спектрі даного комплексу відсутні, що свідчить про перехід координованих молекул СГАТСК в тіольну таутомерну форму при розчиненні у ДМСО (рис. 3.64). Крім цього, синглети протонів N^3H , C^7H та дублет C^5H_{Ar} зазнають зсуву в слабке поле на $\Delta\delta = +0.26, +0.06, +0.67$ м.ч. відповідно, в той час як сигнали $C^{3,2,4}H_{Ar}$ зсуваються в сильне поле на $\Delta\delta = -0.18, -0.25, -0.36$ м.ч. в порівнянні з вихідним СГАТСК, табл. 3.12.

Таблиця 3.12 – Хімічні зсуви (δ , м.ч.) 1H ЯМР комплексів **2.18** та **2.20** в ДМСО- d^6

H_2L^7	комплекс 2.18	$\Delta\delta$	комплекс 2.20	$\Delta\delta$	віднесення
11.48; с, 1H	–	–	–	–	N^2H
9.92; с, 1H	–	–	–	–	ОН
8.62; т, j=5.6 Гц, 1H	8.85; с, 2H	–	8.88; с, 2H	0.26	N^3H
8.40; с, 1H			8.46; с, 2H		
–	7.97, м, 2H	–	–	–	$C^{12,16}PyH$
–	7.52, м, 2H	–	–	–	$C^{14,13}PyH$
7.97; д, j=7,6 Гц, 1H	7.35; д, 1H, j=8 Гц	-0.62	7.30; д, 2H, j=7,2 Гц	-0.67	$C^{5Ar}H$
–	7.13; м, 2H		–		
7.23; т, j=8.4 Гц, 1H	–	–	7.05; т, j=8 Гц, 2H	-0.18	$C^{3Ar}H$
6.89; д, j=8,0 Гц, 1H	6.67, д, 1H, J = 8.4 Гц	-0.22	6.64; д, j=8.8 Гц, 2H	-0,25	$C^{2Ar}H$
6.84; т, j=7,4 Гц, 1H	6.57, т, 1H, J = 7.2 Гц	-0.27	6.48, т, J = 7.2 Гц, 2H	-0,36	$C^{4Ar}H$
5.925; м, 1H	5.85; м, 1H	-0.075	5.83; м, 2H	-0.095	$C^{10}H$
5.135; дд, 2H j ^{trans} =17.2 Гц j ^{cis} =10.4 Гц	5.11; дд, 2H j ^{trans} =17.2 Гц j ^{cis} =10 Гц	-0.025	5.17; дд, 4H j ^{trans} =17.2 Гц j ^{cis} =10 Гц	-0.035	$C^{11}H_2$
4.23; м, 2H	3.74; м, 2H	-0.49	4.00; м ($C^9H_2 +$ H_2O)	-0.23	C^9H_2

Аналіз 1H ЯМР спектрів комплексу **2.18** (рис. 3.63) показав, що сигнал протону N^3H хелатно координованої молекули СГАТСК зазнає слабкопольного зсуву і, разом із сигналом протону $=C^7H$, утворюють широкий синглет при 8.5 м.ч. Інші сигнали протонів при C9, C10, C11, C2,

C3, C4, C5 зазнають слабкопольного зсуву на $\Delta\delta = 0.49, 0.08, 0.12, 0.22, 0.1, 0.27, 0.62$ м.ч. (табл. 3.12).

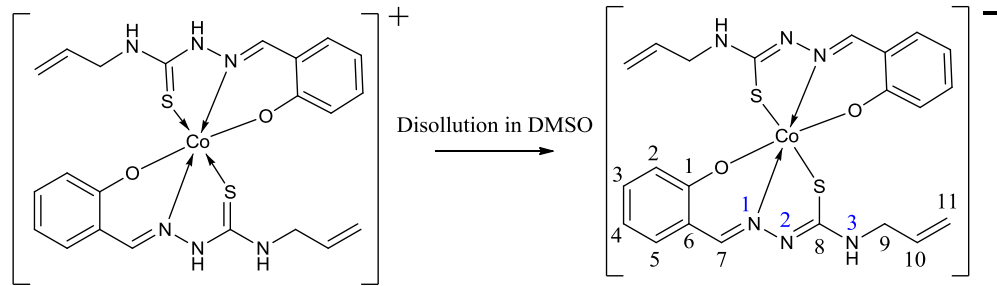


Рисунок 3.64 – Перехід координованих молекул ліганду в тіольну таутомерну форму при розчиненні комплексу **2.20** в ДМСО

Це свідчить про координацію молекули СГАТСК нітрогеном азометинової (C=N), сульфуром (C-S) та киснем (Ar-O) фенокисьного ядра з формуванням відповідних металохелатних циклів. Відсутність синглету N^2H в спектрі комплексу вказує на тіольну форму координованого СГАТСК.

В спектрі ^{13}C ЯМР комплексу **2.18** сигнали карбонів, що знаходяться при кисні, нітрогені та сульфурі зазнають значних зсувів: C8 ($\Delta\delta = -8.07$), C1 ($\Delta\delta = +4.71$), C7 ($\Delta\delta = +12.83$), що опосередковано вказує на формування координаційних зв'язків (Ni-S), (Ni-O) та (Ni-N) (рис. 3.65, табл. 3.13).

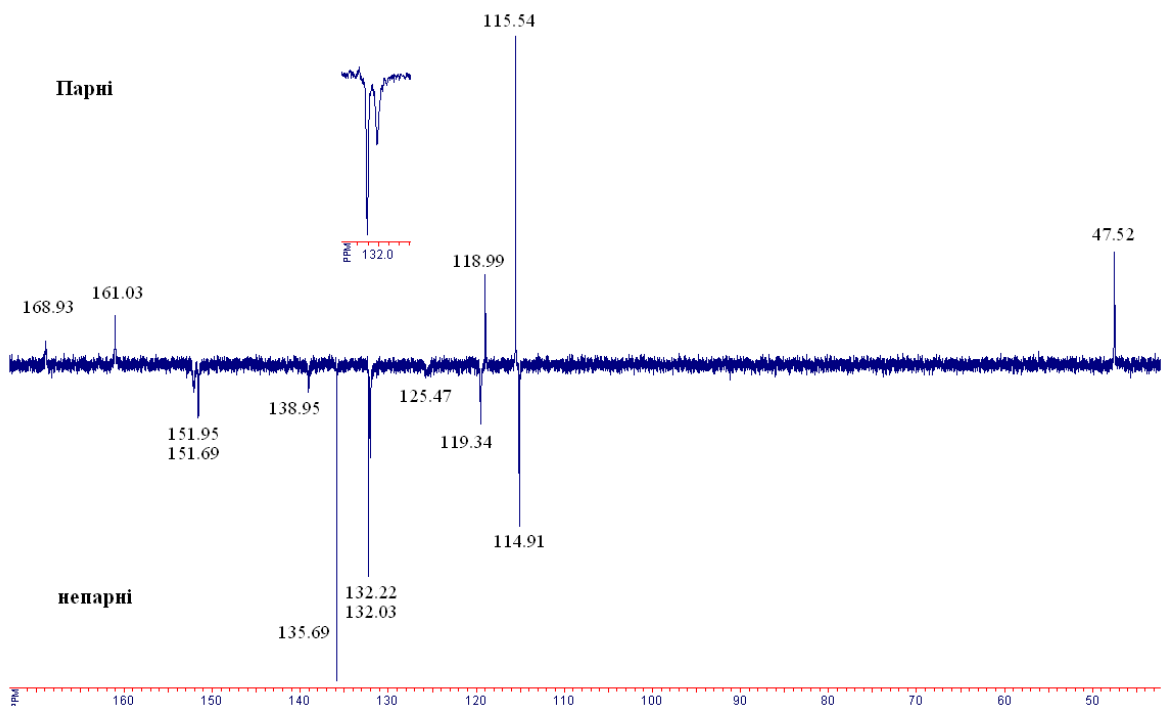


Рисунок 3.65 – ^{13}C ЯМР спектр комплексу **2.18**

Крім цього спостерігається незначний зсув в сильне поле інших карбонів координованої молекули СГАТСК. В спектрі комплексу **2.18** в порівнянні зі спектром вихідного ліганду наявні 3 додаткові сигнали, які відповідають карбонам піридинового ядра, що входить в координаційну сферу комплексу.

Таблиця 3.13 – Хімічні зсуви (δ , м.ч.) ^{13}C ЯМР комплексу **2.18** в ДМСО- d^6

H_2L^6	комплекс 2.18	$\Delta\delta$	віднесення
177.0	168.93, п	-8.07	C^8
156.32	161.03, п	4.71	C^{lar}
139.12	151.95, н	12.83	C^7
134.73	151.69, н	–	C^{ar}
130.77	138.95, н	–	C^{ar}
126.43	135.69, н	–	C^{ar}
120.35	132.22, н	–	C^{ar}
–	132.03, н	–	C^{ar}
–	125.47, н	–	C^{ar}
–	119.34, н	–	C^{ar}
118.92	118.99, п	0.07	$\text{C}^{\text{бар}}$
116.12	115.54, п	-0.58	C^{II}
115.40	114.91, н	-0.49	C^{IO}
46.44	47.52, п	1.08	C^9

Комплекс **2.21** в зв'язку з полімерною будовою є нерозчинним в більшості розчинників, однак, легко розчиняється в ДМСО, що супроводжується руйнуванням полімерних ланцюгів (Ag-S-Ag) (рис. 3.66).

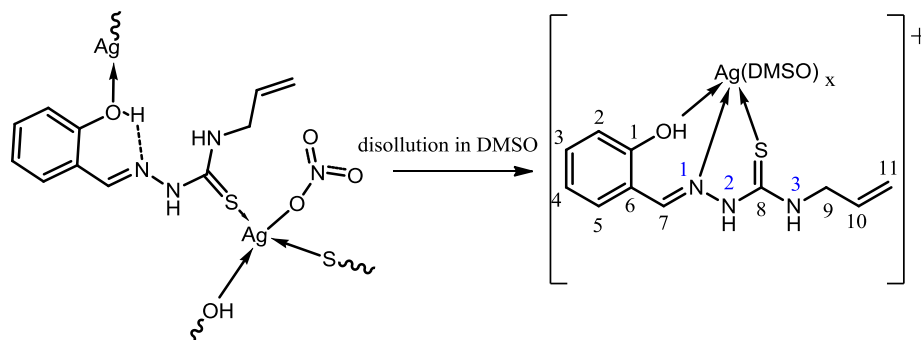


Рисунок 3.66 – Перекоординація комплексу **2.21** молекулами розчинника при розчиненні його в ДМСО

Аналіз ^1H та ^{13}C ЯМР спектрів розчину даного комплексу в ДМСО (рис. 3.67, 3.68) показав, що найбільшого зсуву в слабке поле, в порівнянні з

вихідним лігандом, зазнають сигнали NH протонів карботіоамідної, СН азометинової і ОН фенокисьної груп, а також сигнали атомів карбону С(8) тіосечовинної (-5.02 м.ч.), С(1) фенокисьного ядра (+1.11 м.ч.) та С(7) азометинового фрагменту (+5 м.ч.) (таблиця 3.14). Це свідчить про координацію молекули ліганду за типовим для неї тридентатно хелатним O,N,S-способом через недепротонований кисень фенокисьного ядра, нітроген азометинового і сульфур карботіоамідного фрагментів (рис. 3.66).

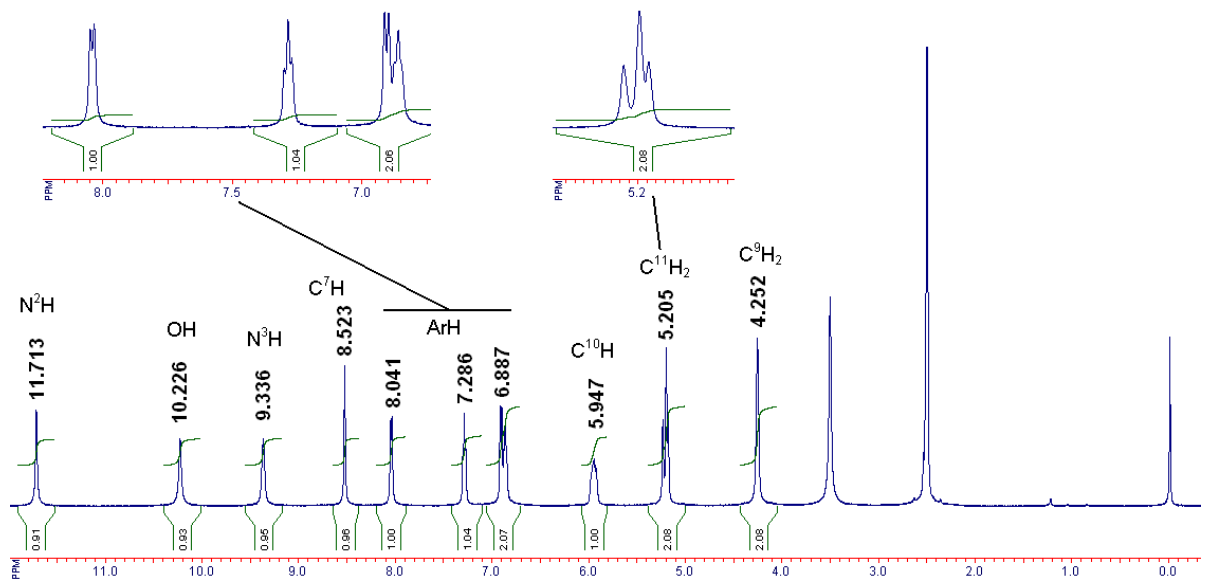


Рисунок 3.67 – ¹H ЯМР спектр комплексу **2.21** в ДМСО-d⁶

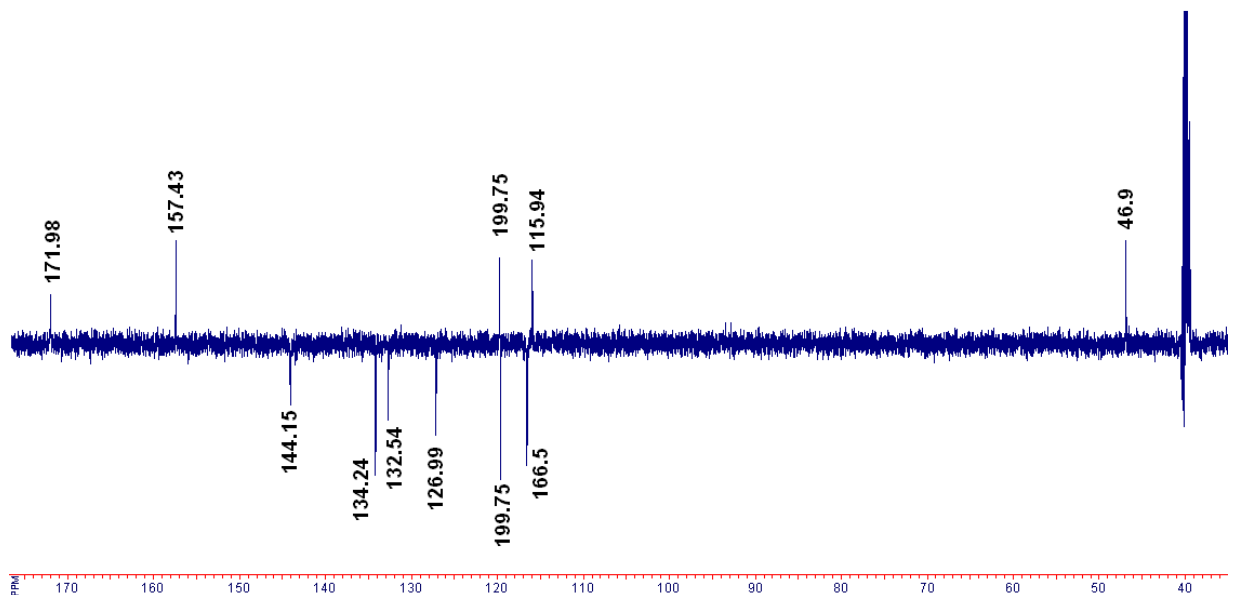


Рисунок 3.68 – ¹³C ЯМР спектр комплексу **2.21** в ДМСО-d⁶

Таблиця 3.14 – Хімічні зсуви (δ , м.ч.) ^1H ЯМР комплексу **2.21** в ДМСО

H_2L^7	комплекс 2.21	$\Delta\delta$	віднесення
11.48; с, 1H	11.713; с, 1H	0.223	N^2H
9.92; с, 1H	10.226; с, 1H	0.306	OH
8.62; т, $j=5.6$ Гц, 1H	9.336; с, 1H	0.716	N^3H
8.40; с, 1H	8.523; с, 1H	0.123	C^7H
7.97; д, $j=7.6$ Гц, 1H	8.041; д, 1H	0.071	$\text{C}^{\text{ar}}\text{H}$
7.23; т, $j=8.4$ Гц, 1H	7.286; т, 1H	0.056	$\text{C}^{\text{ar}}\text{H}$
6.89; д, $j=8.0$ Гц, 1H	6.887; м, 2H	-	$\text{C}^{\text{ar}}\text{H}$
6.84; т, $j=7.4$ Гц, 1H			
5.925; м, 1H	5.947; м, 1H	0.022	C^{10}H
5.135; дд, 2H, $j^{\text{trans}}=17.2$ Гц, $j^{\text{cis}}=10.4$ Гц,	5.205; м, 2H	0.07	C^{11}H_2
4.23; м, 2H	4.252; с, 2H	0.022	C^9H_2

Таблиця 3.15 – Хімічні зсуви (δ , м.ч.) ^{13}C ЯМР комплексу **2.21** в ДМСО

H_2L^7	комплекс 2.21	$\Delta\delta$	віднесення
177.0	171.98 п	-5.02	C8
156.32	157.43 п	1.11	C1
139.12	144.15 н	5.00	C7
134.73	134.24 н	-0.49	C_{ar}
130.77	132.54 н	1.77	C_{ar}
126.43	126.99 н	0.56	C_{ar}
120.35	119.75 п	-0.60	C6
118.92	119.75 н	0.83	C_{ar}
116.12	116.5 н	0.38	C10
115.40	115.94 п	0.54	C11
46.44	46.9 п	0.46	C9

3.4.6. MALDI-TOF мас-спектрометрія комплексів **2.17** та **2.20**.

Аналіз MALDI-мас-спектру комплексу **2.20** (рис. 3.69) показав наявність піку, масою 526.57 m/z , що відповідає молекулярному іону $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{CoO}_2\text{S}_2$ (рис. 3.66). Мас-спектр комплексу **2.17** містить декілька піків, що відповідають фрагментам: 513 $[\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{N}_6\text{NiO}_2\text{S}_2-\text{CH}_2]$, 607 $[\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{N}_6\text{NiO}_2\text{S}_2+\text{NO}_3+\text{H}_2\text{O}]$, 737 $[\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{N}_6\text{NiO}_2\text{S}_2-\text{CH}_2+\text{синапова кислота}]$. Основний молекулярний іон, масою 527 m/z , є слабо вираженим і не може бути ідентифікований однозначно. В умовах проведення MALDI-мас-

спектрів (на матриці, якою слугує синапінова кислота) можуть проходити редокс перетворення та процеси протонного обміну, що не дозволяє однозначно визначити молекулярний іон, який містить протоновану ОН групу. Однак, наявність чітко вираженого іону, масою 607 вказує на запропонований склад (рис. 3.46) комплексу **2.17**.

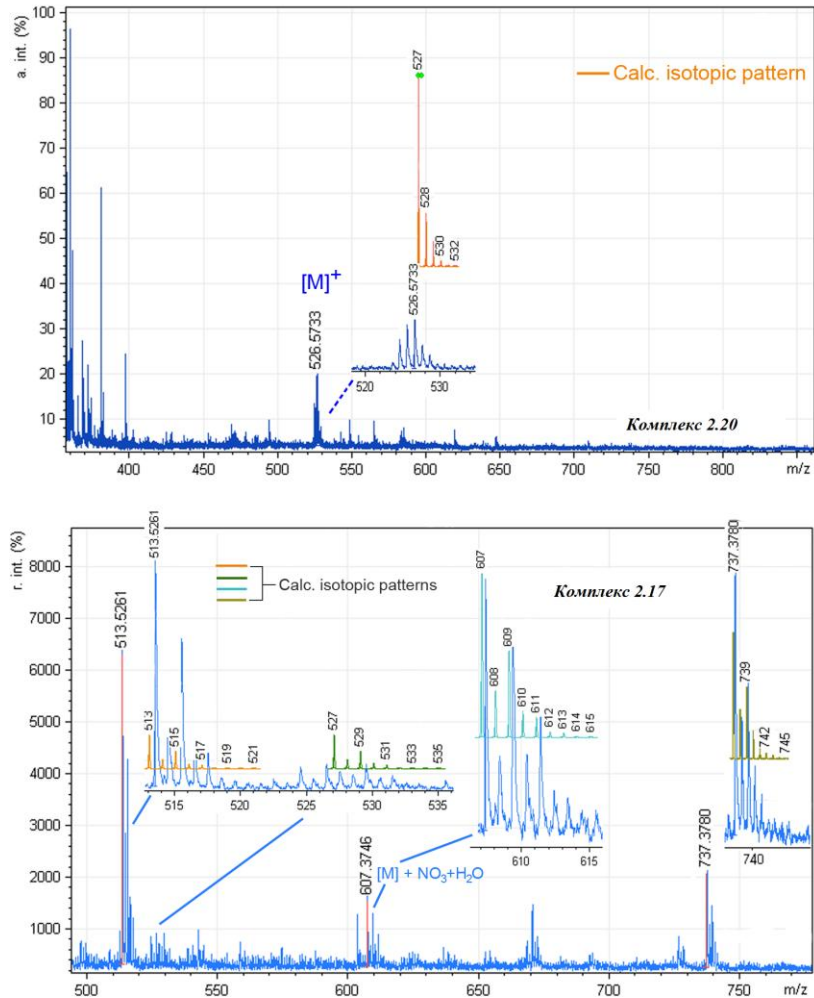


Рисунок 3.69 – MALDI-мас-спектри комплексів **2.20** та **2.17**.

3.5. Молекулярна будова, ІЧ, ЕСП та ЯМР характеристика комплексів Pd(II) з заміщеним тіосемикарбазоном H_2L^8 (2.22, 2.23).

H_2L^8 є складною лігандною системою, яка в своєму складі містить гідразінкарботіоамідне угруповання. Тіон-тіольна таутомерія, а також здатність до таутомерного перегруповання з переносом протону на N^3 атом тієнопіримідинового замісника робить можливим координацію H_2L^8 як бідентатно-хелатно в монодепротонованій тіольній формі атомами нітрогену

і сульфуру гідразінкарботіоамідного фрагменту, так і у формі дианіону з депротонуванням N³ нітрогену гетероциклічного замісника, рис. 3.70.

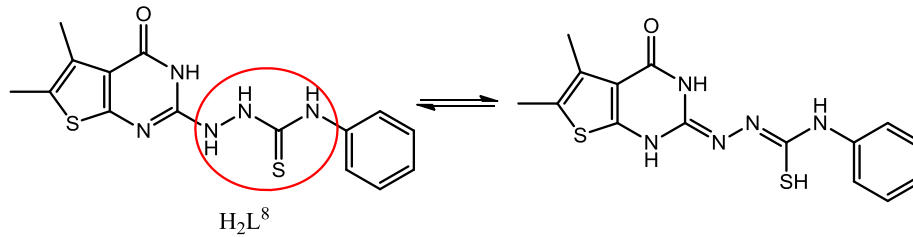


Рисунок 3.70 – Таутомерні перегрупування ліганду H_2L^8

Проте, не відміну від тіосемикарбазону СГАТСК, ряд донорних атомів нітрогену ліганду H_2L^8 розміщені у положеннях, несприятливих для утворення одночасно 5- і 6-членних хелатних металоциклів. Цей факт, а також конформаційна нерухливість ліганду, яка зумовлена наявністю спряженої системи зв'язків, робить можливим участь в координації донорних атомів гетероциклічного замісника тільки при умові місткової їх координації з утворенням поліядерних координаційних сполук. Проте полінуклеація призводить до значного збільшення молекулярної маси утвореного комплексу, що в подальшому, негативно впливає на його розчинність. Тому для синтезу координаційних сполук використано *bis*-трифенілфосфін палладію дихлорид $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$. Комплекси палладію є перспективними для розробки нових потенційно активних протиракових речовин, а об'ємні трифенілфосфінові замісники, входячи до координаційної сфери, створюють стеричні перешкоди для полінуклеації.

Синтез комплексів **2.22**, **2.23** проводили за схемою, приведеною на рис. 3.71. Склад і будову синтезованих сполук в кристалічному стані встановлено методами елементного аналізу та монокристалного РСА. Додатково комплекси охарактеризовано методами ІЧ- та 1H , ^{13}C ЯМР спектроскопії в ДМСО- d^6 . Мономерний комплекс **2.22** отримано в двох поліморфних модифікаціях: моноклінній, представлений голчастими кристалами світло-рожевого кольору, яка з часом переходить в більш стабільну триклінну – призми рубіново-червоного кольору. Разом з тим, при довготривалій

кристалізації та доступі повітря утворюється домішка димерного комплексу **2.23** (приблизно 5% від маси) у вигляді ромбічних кристалів темно-червоного кольору, співкристалізованого з сольватними молекулами розчинника та молекулою трифенілфосфінсульфіду.

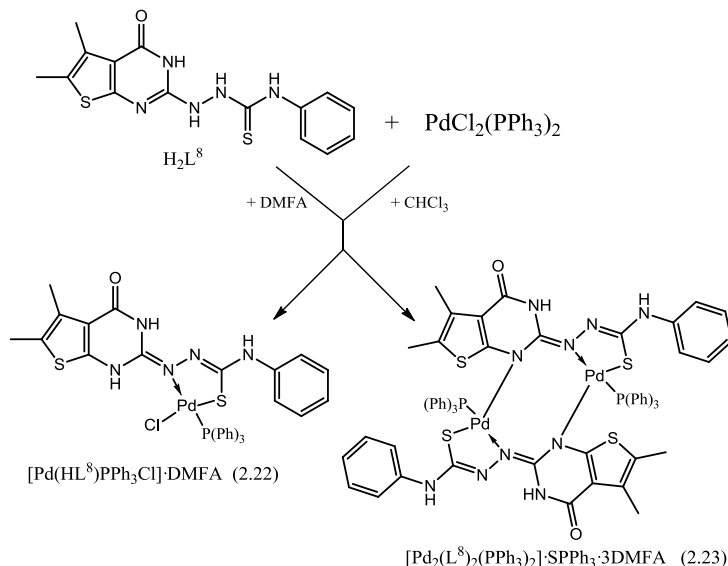


Рисунок 3.71 – Схема синтезу комплексів Pd(II) з ТПГКТА (H_2L^8)

Присутність SPPPh_3 в кристалічній структурі комплексу **2.23** може бути пояснена перебігом побічних реакцій, представлених на рис. 3.72. Вихідний тіосемикарбазон здатний до реакції внутрішньомолекулярної конденсації з утворенням триазольного гетероциклу і елімінацією гідроген сульфід [175]. Так як всі реакції проводилися в аеробних умовах, гідрогенсульфід окиснювався киснем повітря з утворенням елементної сірки, яка кількісно реагує з трифенілфосфіном з утворенням трифенілфосфінсульфіду [200]. Тривалий час, необхідний для утворення сполуки **2.23** робить можливим виділення КС **2.22** в індивідуальному стані, що підтверджується результатами ЯМР-спектроскопії, рис. 3.76.

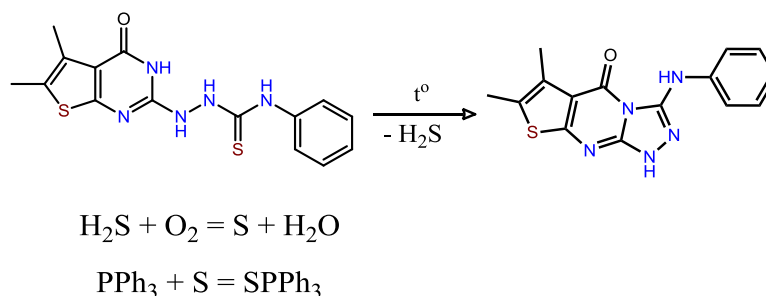


Рисунок 3.72 – Схема утворення SPPPh_3 в умовах синтезу КС **2.22**, **2.23**

3.5.1 Інфрачервона спектроскопія H_2L^8 та комплексу **2.22**.

Дані ІЧ-спектроскопії H_2L^8 , KBr, cm^{-1} : 3330 $\nu(\text{NH})_{\text{хіназ.}}$; 3257, 3153 $\nu(\text{NH})_{\text{тіосеч.}}$; 3057; 2989 $\nu(=\text{CH})_{\text{Ar}}$; 2918 $\nu_{\text{as}}(\text{CH})_{\text{CH}_3}$, 2857 $\nu_{\text{s}}(\text{CH})_{\text{CH}_3}$; 1667, 1643 $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{хіназ.}}$ + $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{хіназ.}}$; 1614, 1590 $\delta(\text{NH})$; 1544 $\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{Ar}}$; 1456, 1442 $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$; 1379, 1367 $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$; 1319, 1294 $\delta(\text{CH})_{\text{CH}_3}$; 1260 $\nu(\text{C}-\text{N})_{\text{ArNH}}$; 1214 (-N-CS-N-); 1176; 1125 $\nu(\text{C}-\text{N})_{\text{N-CS}}$; 1035 площинні $\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{Ar}}$; 895 (C=S); 771, 747, 687 позаплощинні $\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{Ar}}$ + скелетні коливання тіофену; 495; 413 $\delta(\text{C}-\text{C})$.

Дані ІЧ-спектроскопії комплексу **2.22**, KBr, cm^{-1} : 3346 $\nu(\text{NH})_{\text{хіназ.}}$; 3057, 2988 $\nu(\text{CH})_{\text{Ar}}$; 2929 $\nu_{\text{as}}(\text{CH})_{\text{CH}_3}$, 2872 $\nu_{\text{s}}(\text{CH})_{\text{CH}_3}$; 1686 $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{DMF}}$; 1645, 1631 $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{хіназ.}}$ + $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{азометин.}}$; 1603, 1580, 1563 $\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{Ar+PPh}_3}$; 1491 $\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{PPh}_3}$; $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ + 1432 $\nu(\text{P}-\text{C})_{\text{Ar}}$; 1379; 1309, 1294 $\delta(\text{CH})_{\text{CH}_3}$; 1246 $\nu(\text{C}-\text{N})_{\text{ArNH}}$; 1188 (-N-CS-N-); 1096 $\nu(\text{C}-\text{N})_{\text{N-CS}}$; 1047, 1030 площинні $\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{Ar}}$; 745, 687, 653 позаплощинні $\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{Ar}}$ + скелетні; 527; 505 $\delta(\text{C}-\text{C})$; 309 $\nu(\text{Pd}-\text{Cl})$.

Високочастотна область ІЧ-спектру вихідного ліганду містить ряд характеристичних смуг поглинання при 3330, 3257, 3153 cm^{-1} , що відповідають валентним коливанням (NH) хіназолінону та (NH) тіоуреїдного фрагменту {-NH-NH-(CS)-NH-} (рис. 3.73). Крім того, в даній області в діапазоні частот 3057-2817 cm^{-1} розміщені СП валентних коливань $(\text{CH})_{\text{Ar}}$ ароматичного ядра та $(\text{CH})_{\text{CH}_3}$ метильних груп ліганду.

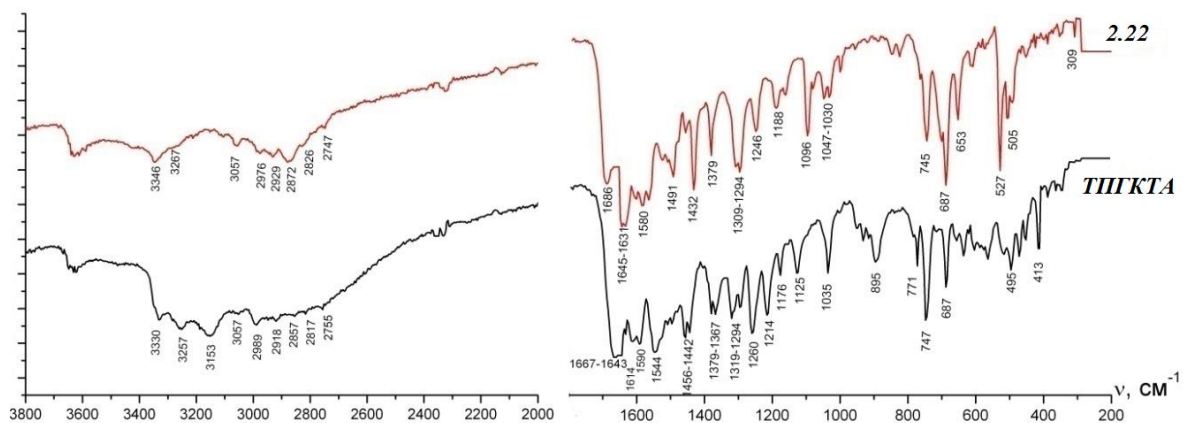


Рисунок 3.73 – ІЧ-спектри вільного ТПГКТА та комплексу **2.22**.

Слід відмітити, що у високочастотній області комплексу, на відміну від тіосечовини, СП, зумовлені валентними коливаннями (NH) тіоуреїдного

фрагменту, є відсутніми, що пов'язано з переходом органічного реагенту в тіольну таутомерну форму та утворенням спряженого зв'язку ($-C=N-N=C-$). Наявність слабо вираженої плечеподібної СП при 3267 см^{-1} відповідає за $\nu(\text{NH})$ фрагменту (NH-Ph). Валентним коливанням (NH) гетероциклу відповідає СП при 3346 см^{-1} . В порівнянні з вихідною тіосечовиною, інтенсивність СП, зумовлених валентними коливаннями $(\text{CH})_{\text{Ag}}$ та $(\text{CH})_{\text{CH}_3}$, мають дещо вищу інтенсивність, що пов'язано з координацією до центрального іона металу ще і молекули трифенілфосфіну та співкристалізацією молекули ДМФА.

Найбільш складною є область спектру $1800\text{-}200\text{ см}^{-1}$, яка містить, крім валентних коливань, ще і ряд СП, зумовлених деформаційними коливаннями функціональних груп. В діапазоні частот $1667\text{-}1544\text{ см}^{-1}$ міститься ряд досить інтенсивних СП, що відповідають $\nu(\text{C=O})_{\text{хіназ.}}$, $\nu(\text{C=N})_{\text{хіназ.}}$, $\delta(\text{NH})$ та $\nu(\text{C-C})_{\text{Ag}}$. Дана область ІЧ-спектру комплексу дещо видозмінена, що викликано наявністю в його складі додаткових молекул трифенілфосфіну з відповідними смугами поглинання при $1580, 1563\text{ см}^{-1}$ ($\nu(\text{C-N})_{\text{хіназ.}}$ і 1432 см^{-1} ($\nu(\text{P-C})_{\text{Ag}}$ та молекул ДМФА з СП $\nu(\text{C=O})_{\text{ДМФ}}$ при 1686 см^{-1} . В нижому діапазоні частот відбувається зсув СП коливань зв'язків $(\text{C-N})_{\text{AgNH}}$ на $\Delta\nu=14\text{ см}^{-1}$, що пов'язано з участю функціональних груп NH фрагменту PhNH в утворенні водневих зв'язків з карбонільною групою ДМФА. Крім того, проходить зміщення валентних коливань $(-\text{N-CS-N-})$ та $\nu(\text{C-N})_{\text{N-CS}}$ в низькочастотну область на 26 та 29 см^{-1} , що пов'язано з участю даного фрагменту карботіоаміду у формуванні координаційного зв'язку [198]. СП валентних коливань зв'язку (Pd-Cl) візуалізується при 309 см^{-1} .

3.5.2 Електронна спектроскопія H_2L^8 та комплексу 2.22.

Дані електронної спектроскопії H_2L^8 , ДМСО, $\nu\text{ см}^{-1}$: 36420 (615), 31860(400), 30200 (292) 27250 (100)

Дані електронної спектроскопії комплексу 2.22, ДМСО, $\nu\text{ см}^{-1}$: 36963 (1260), 35625 (1180), 30100 (755), 28200 (500), 23250 (71), 19500 (51).

Спектр карботіоаміду складається з плечеподібної СП при 36420 см^{-1} (яка відповідає $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ переходам (C=N) хіназолінонового гетероциклу), широкої СП при 31870 , яка включає в себе декілька взаємоперекритих смуг поглинання, зумовлених $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ переходами (C=N) скелетного фрагменту таутомерної форми ліганду та (C=O) хіназолінону, а також малоінтенсивної СП при 27250 см^{-1} , яка відповідає $\pi \rightarrow \pi^*$ (C=S) (рис. 3.74а). Оскільки спектр ЕСП карботіоаміду записано в ДМСО, який поглинає у короткохвильовій області (при $\nu \geq 40000\text{ см}^{-1}$), то смуги поглинання, зумовлені $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ переходами ароматичної системи не візуалізуються із-за їх взаємоперекривання. Крім того, розчинник зумовлює також слабку інтенсивність $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ переходів (C=S), так як в розчині ДМСО переважає тіольна форма карботіоаміду.

СП в спектрі комплексу мають подібну форму та відрізняються зсувом широкої смуги поглинання при 30100 см^{-1} відносно ліганду на 1770 см^{-1} , що зумовлено сукупністю наступних факторів: координацією тіольної форми ліганду (яка містить спряжену систему зв'язків $-\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}-$) та переносом заряду з ліганду на метал). Крім того спектр комплексу містить слабо інтенсивні СП при 23250 та 19500 см^{-1} , зумовлені d-d-переходами в іоні Pd^{2+} [177] (рис. 3.74б).

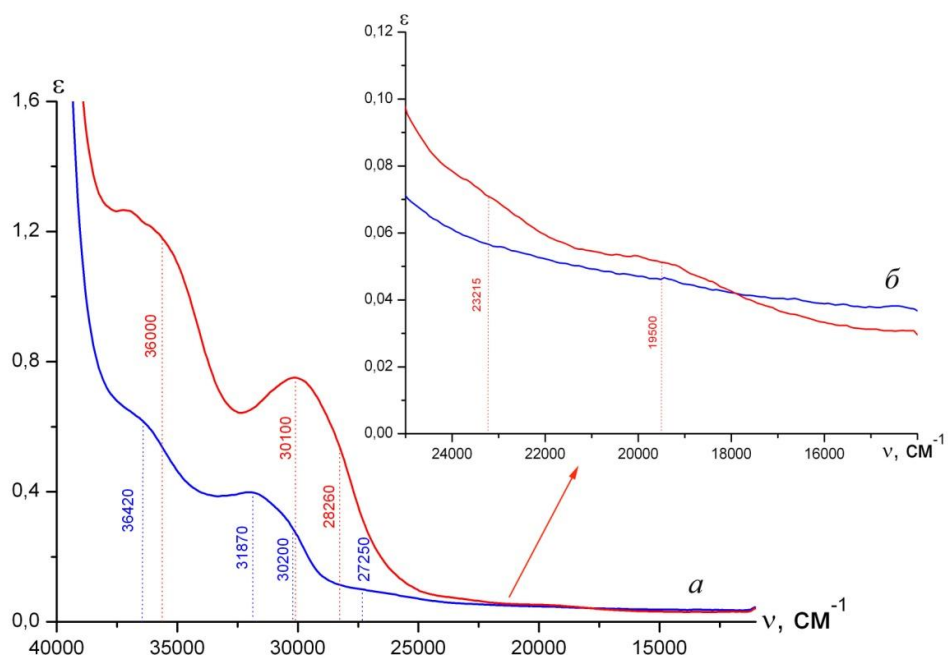


Рисунок 3.74 – Електронні спектри вільного H_2L^8 (а) та комплексу **2.22** (б)

3.5.3 ЯМР ^1H спектроскопія вихідного ТПГКТА та комплексу 2.22.

Аналіз ^1H ЯМР спектру розчинів карботіоаміду H_2L^8 та комплексу 2.22 в ДМСО показав відсутність в спектрі комплексу сигналів протонів біля атомів N(1), N(2), та появу сигналу при 12.141 м.ч., що відповідає протону біля N(3). Це вказує на координацію ліганду в монодепротонованій тіольній таутомерній формі з переносом протону з N(2) на N(3) атом тієнопіримідинового замісника (рис. 3.75, 3.76).

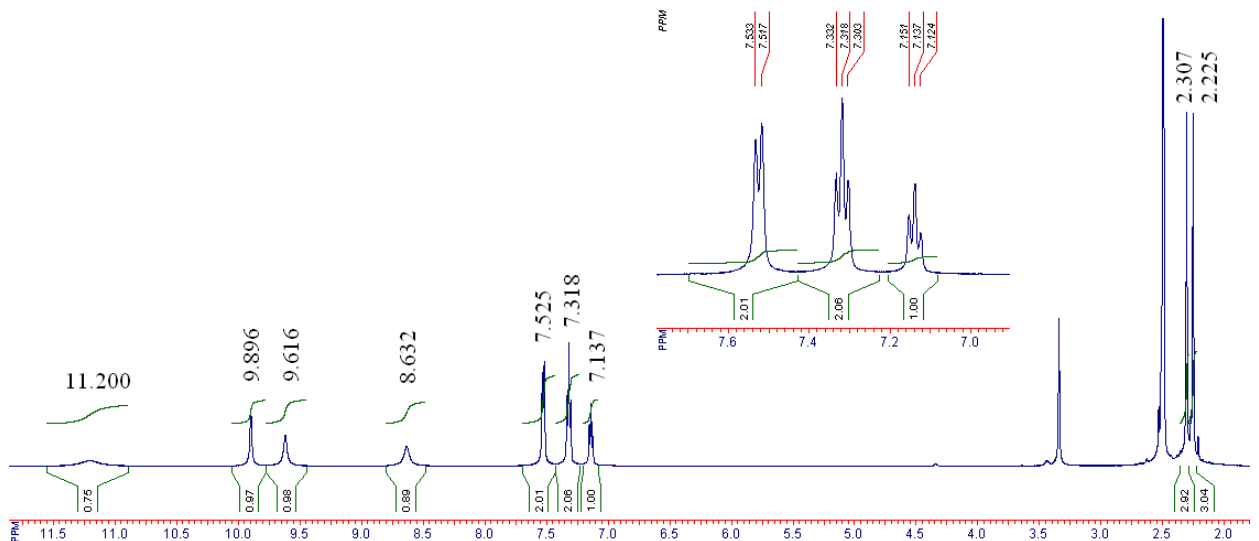


Рисунок 3.75 – ^1H ЯМР спектр вільного карботіоаміду H_2L^8

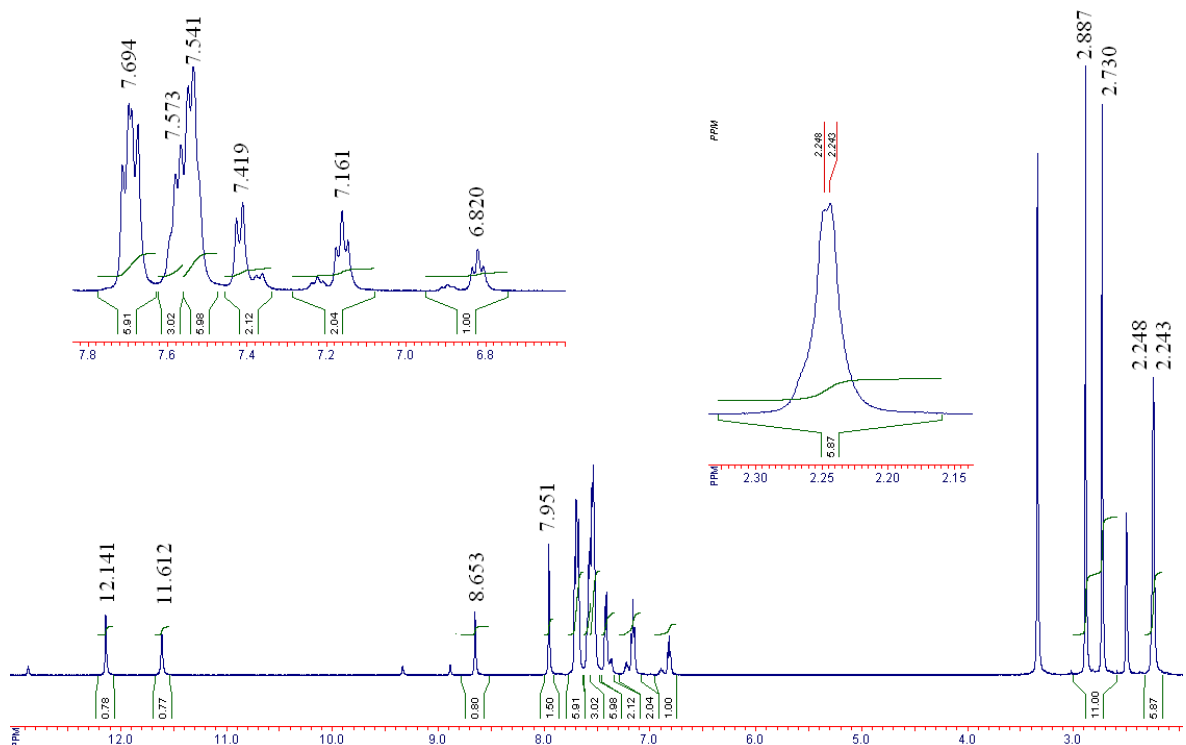


Рисунок 3.76 – ^1H ЯМР спектр комплексу 2.22

Такий сильний слабопольний зсув протону N^3H пов'язаний з його участю в утворенні внутрішньомолекулярного водневого зв'язку $N(3)-H(3)...Cl(1)$ (див. далі). Суттєвого слабопольного зсуву в порівнянні з вихідним H_2L^8 зазнає також сигнал N^4H тієнопіримідинового ядра, а сигнал N^5H протону зсувається незначно (табл. 3.16). Також в спектрі КС 2.22 присутні сигнали сольватних молекул ДМФА (7.951 м.ч. 1.5 Н та 2.887, 2.730 м.ч. 11 Н).

Таблиця 3.16 – Хімічні зсуви (δ , м.ч.) ^{13}N ЯМР H_2L^8 та КС 2.22 в ДМСО

H_2L^8	комплекс 2.22 в ДМСО	$\Delta\delta$	віднесення
–	12.141 с, 1Н	–	N^3H
11.200 с, 1Н	11.612 с, 1Н	0.412	N^4H
9.896 с, 1Н	–	–	N^1H
9.616 с, 1Н	–	–	N^2H
8.632 с, 1Н	8.653 с, 1Н	0.021	N^5H
–	7.951 с, 1Н	–	сольв. ДМФА
–	7.694 дд, 6Н, $j = 11.85$, $j = 7.9$	–	$C^{18,20,24,26,30,32}H$
–	7.573 д, 3Н, $j = 6.8$	–	$C^{19,25,31}H$
–	7.541 д, 6Н, $j = 6.3$	–	$C^{17,21,23,27,29,33}H$
7.525 д, 2Н, $j=8Hz$	7.419 д, 2Н, $j = 8.3$	-0.106	$C^{11,15}H$
7.318 т, 2Н, $j = 7.25$	7.161 т, 2Н, $j = 7.4 Hz$	-0.157	$C^{12,14}H$
7.137 т, 1Н, $j = 6.9$	6.820 т, 1Н, $j = 7.1$	-0.317	$C^{13}H$
2.307 с, 3Н	2.248-2.243 м, 6Н	–	C^8H_3
2.225 с, 3Н			C^9H_3
–	2.887 с, 2.730 с, 11Н	–	сольв. ДМФА

3.5.4. Структура комплексів 2.22 та 2.23 за даними РСА.

Йон паладію Pd(1) комплексу 2.22 формує плоскоквдратний координаційний поліедр з незначним тетраедричним викривленням, вершини якого утворені атомами S(1), N(2) гідразінкарботіоамідного угруповання молекули H_2L^8 , хлорид йоном Cl(1) та P(1) молекули трифенілфосфіну (рис. 3.77). Середнє відхилення від абсолютно пласкої конфігурації становить 0.0864 Å, максимальне відхилення має атом сульфуру S(1) – 0.1152 Å. Значення довжин зв'язків (Pd-S), (Pd-P), (Pd-N) знаходяться в межах типових

для них значень. Проте, зв'язок (Pd-Cl) дещо видовжений, в порівнянні з ізоструктурними комплексами із схожою геометрією координаційного оточення, приведеного в Кембриджській структурній базі (версія 5.31 за листопад 2009 р.), що може бути пояснене участю його у формуванні водневого зв'язку (*див. далі*). Валентні кути навколо Pd(1) знаходяться в межах 83.25(9)–99.26(9), додаток А, табл А43.

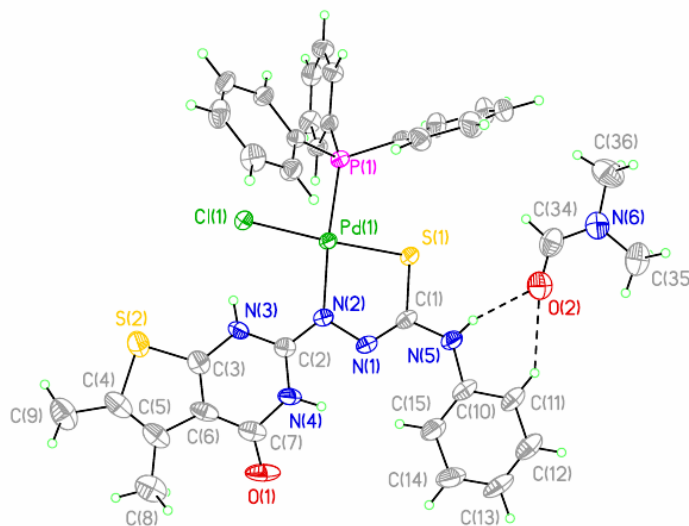


Рисунок 3.77 – Молекулярна структура комплексу **2.22**

Найменшим є кут N(2)–Pd(1)–S(1), що може бути пояснено утворенням 5-членного хелатного металоциклу. Молекула ліганду координована до атому Pd(1) бідентатно тіоамідним атомом S(1) та амінім N(2) з утворенням 5-членного хелатного металоциклу Pd(1)-S(1)-C(1)-N(1)-N(2), який є пласким з середнім відхиленням від абсолютно пласкої конфігурації 0.0456 Å. Значення довжин зв'язків C(1)–S(1) 1.762(4) Å, C(1)–N(1) 1.284(5) Å, разом з відсутністю протону біля нітрогену N(1), вказує на координацію молекули H₂L⁸ в тіольній монодепротонованій таутомерій формі, рис. 3.77.

Водночас з цим, відбувається міграція подвійного зв'язку поза тієнопіримідиновий цикл з переносом протону з N(2) на N(3) під час комплексоутворення. Координована молекула ліганду включає фрагмент C(1)-C(9)/N(1)-N(4)/S(1)/S(2)/O(1) зі спряженою системою подвійних зв'язків, що підтверджується його планарною геометрією (середнє відхилення від абсолютно пласкої конфігурації становить 0.0342 Å).

Двогранний кут між даною площиною та площиною фенольного замісника C(10)-C(15)/N(5) становить $13.45(14)^\circ$. Молекулярна структура комплексу **2.22** містить сильний N(3)–H(3N)...Cl(1) водневий зв'язок, що бере участь в утворенні 6-членного псевдохелатного металоциклу Pd(1)-N(2)-C(2)-N(3)-H(3N)-Cl(1), який додатково стабілізує молекулу комплексу. Асиметрична одиниця КС **2.22** містить молекулу комплексу із співкристалізованою молекулою ДМФА. (рис. 3.77), зв'язаною водневими зв'язками із координованим карботіоамідом. В кристалічній упаковці молекули комплексу **2.22** зв'язані декількома слабкими C–H...O та π ... π і C–H... π взаємодіями (додаток А, табл. А44).

Асиметрична комірка КС **2.23** містить одну молекулу біядерного комплексу, співкристалізовану з молекулою трифенілфосфінсульфіду та трьома сольватними молекулами ДМФА (рис. 3.78). Молекула даного комплексу має димерну структуру із співвідношенням Pd:L = 2:2. Обидва атоми паладію мають плоскочватратне координаційне оточення, сформоване тіоамідним атомом сульфуром та амінним атомом нітрогену однієї молекули ліганду та тієнопіримідиновим атомом нітрогену другої молекули ТПГКТА. Четверте координаційне місце в плоскочватратному полієдрі обох атомів паладію займають координовані молекули трифенілфосфіну.

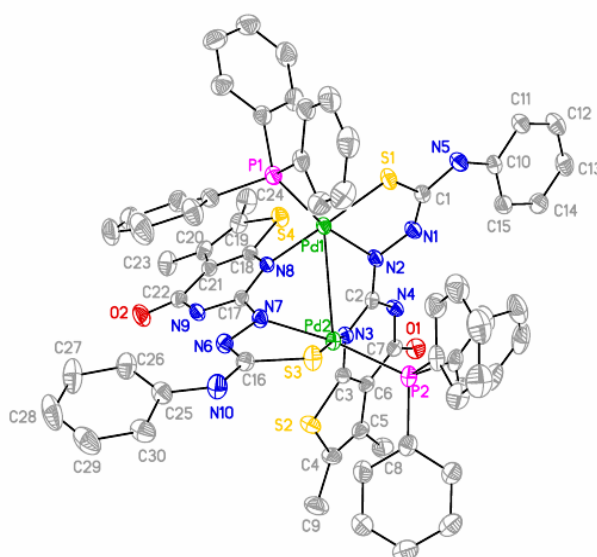


Рисунок 3.78 – Молекулярна структура комплексу **2.23**. Молекули сольвенту та атоми гідрогену прибрані для чистоти малюнку

Плоскоквадратні поліедри Pd²⁺ в **2.23** мають більш правильну форму, ніж **2.22**: середнє відхилення від абсолютно плоскої конфігурації для площин Pd(1)-P(1)-S(1)-N(2)-N(8) та Pd(2)-P(2)-S(3)-N(3)-N(7) становить 0.0364 Å та 0.0431 Å відповідно. Площини не копланарні і утворюють двогранний кут 62.6°. Міжатомна відстань Pd(1)-Pd(2) = 3.2324(3) є дещо меншою, ніж сума Ван-дер-Ваальсових радіусів для двох атомів Pd²⁺ (~3.26 Å), що корелює з відомими димерними сполуками паладію [201]. В сполуці **2.23** ліганди координовані в дианіонній формі бідентатно-хелатно тіоамідним атомом сульфору та гідразидним нітрогеном до одного атому Pd та монодентатно депротонованим тієнопіримідиновим нітрогеном до другої молекули. Значення довжин зв'язків (C-S) та (C-N) вказують на перебування лігандів в тіольній таутомерній формі (додаток А, табл. А45). На противагу комплексу **2.22**, 5-членні металоцикли комплексу **2.23** мають конформацію конверта з двограним кутом 27.66(14)° між площинами S(1)-Pd(1)-N(2), S(1)-C(1)-N(1)-N(2) та 27.73(14)° між площинами S(3)-Pd(2)-N(7), S(3)-C(16)-N(6)-N(7).

В КС **2.23** молекули H₂L⁸ виконують місткову функцію між атомами Pd: Pd(1)/N(2)/C(2)/N(3)/Pd(2) та Pd(1)/N(8)/C(17)/N(7)/Pd(2). Координація тієнопіримідиновими атомами нітрогену призводить до викривлення конформації ліганду. Торсіонні кути N(1)-N(2)-C(2)-N(3) та N(6)-N(7)-C(17)-N(8) мають значення 163.3(2)° та 161.5(2)° відповідно, які значно відрізняються від комплексу **2.22**, N(1)-N(2)-C(2)-N(3) = 178.8(3)°, де координація паладію через N(3) нітроген не відбувається.

Аналіз кристалічної упаковки виявив декілька слабких C-H...O взаємодій, які разом з π...π та C-H...π контактами стабілізують структуру, (додаток А, табл. А46).

3.6 Висновки до розділу 3.

На основі похідних *N*-алілтїосечовин синтезовано та виділено в кристалічному стані сім *n*,*π*-хелатних координаційних сполук Pd²⁺, Pt²⁺ та Ag⁺. Встановлено, що *N*-алілтїосечовини координується до атомів металів

бідентатно-хелатно атомом сульфуру карботіоамідного та подвійним (C=C) зв'язком алільного фрагментів. З йонами Pd²⁺, Pt²⁺ отримано моноядерні КС **2.1-2.4** зі співвідношенням M:L = 1:1 та плоскочватратною будовою координаційних поліедрів, типовою для іонів з 4d⁸, 5d⁸-електронною конфігурацією. Комплексоутворення *N*-алілморфолін-4-карботіоаміду з Ag⁺ (d¹⁰) при M:L = 1:1 призводить до формування 1-D полімерних координаційних сполук **2.5**, **2.6**. Полімеризація відбувається через μ₂-містковий карботіоамідний атом сульфуру, який доповнює координаційне число аргентуму. В кристалічній структурі координаційне число аргентуму доповнюється до 5 (**2.6**) та 4 (**2.5**) за рахунок координаційних взаємодій з асиметрично координованим нітрат-йонем. Комплексоутворення *N*-аліл-*N'*-третбутилтіосечовини з Ag⁺ при M:L = 1:1 замість очікуваного координаційного полімеру призводить до утворення 12 ядерного комплексу **2.7** сферичної будови. Структура його стабілізована сульфат-йонем, розміщеним в центрі сфери, який утворює слабкі додаткові координаційні взаємодії з усіма атомами аргентуму. Утворення таких структур іноді дуже важко передбачити і тому синтез такого комплексу можна віднести до прикладу утворення комплексів «не прогнозованої будови». Дослідження π,π-координаційних сполук методами ¹H та ¹³C ЯМР-спектроскопії показало, що на відміну від координаційних сполук Pd²⁺, Pt²⁺, координаційні сполуки Ag⁺ є нестійкими і зазнають руйнування π-зв'язку при розчиненні в ДМСО за рахунок перекоординації комплексу молекулами розчинника.

З саліциліденгідразоном фенілоцтової кислоти синтезовано 4 нові КС Cu²⁺ (d⁹). У всіх сполуках ліганд проявляє характерний для гідразонів саліцилового альдегіду тридентатно-хелатний O,N,O-спосіб координації. Показано, що в залежності від вихідних сполук Cu²⁺ та умов синтезу, відбувається утворення різних комплексних сполук. Використання як вихідної солі Cu(NO₃)₂ при співвідношенні M:L = 1:2 призводить до утворення нехарактерного для Cu²⁺ (через сильний вплив ефекту Яна-Теллера) тетрагонально-біпірамідального комплексу **2.9**. Особливістю його

будови є різнотипна координація двох молекул ліганду: одна молекула координується в монодепротонованій, а друга – в молекулярній формі, через що комплекс набуває катіонного типу. Заміна вихідного нітрату на хлорид дає, в залежності від розчинника та концентрації реагуючих речовин, два комплекси: плоскоквдратний (**2.10**), $M:L = 1:1$, в якому четверта координаційна позиція в координаційному поліедри купруму зайнята хлорид йоном, та його димер (**2.11**), $M:L = 2:2$, з сильно викривленим тетрагонально-пірамідальним координаційним поліедром. Полімеризація відбувається через μ_2 -містковий феноксильний атом оксигену, який займає аксіальну позицію. Використання для синтезу водно-спиртового розчину і невисоких концентрацій реагентів сприяє утворенню мономерного комплексу, підвищення концентрацій і використання 96% етанолу призводить до утворення димерного продукту. Використання для синтезу спиртово-піридинового розчину призводить до енолізації ліганду і утворення біядерної ВКС **2.12** зі співвідношенням $M:L = 2:2$ та налогічним до попереднього комплексу способом димеризації. Четверту екваторіальну позицію в тетрагонально-пірамідальному координаційному поліедри займає молекула піридину. Дослідження електронних спектрів отриманих сполук показало, що комплекси **2.10** та **2.11** в спиртовому розчині мають однакову будову, що вказує на дисоціацію димерного комплексу **2.11** при розчиненні.

Вперше синтезовано та структурно охарактеризовано три комплекси Ag^+ з саліциліденгідразонами фенілоцтової (СГФОК), нікотинової (СГНК) та ізонікотинової (СГІНК) кислот. Встановлено, що спосіб координації саліциліденгідразонного ліганду залежить від наявності в молекулі ліганду додаткових донорних центрів. Так, комплексоутворення $AgNO_3$ з СГФОК, який не містить додаткових донорних атомів, призводить до утворення сильно викривленого октаедричного комплексу **2.13** з реалізацією стандартного для ГСА тридентатно-хелатного O,N,O-способу координації. А взаємодія Ag^+ з СГНК, який містить β -піридиновий атом N, призводить до утворення складного 3-D полімерного комплексу **2.14**, в якому молекули

СГНК координовані до ЦА одночасно за стандартним тридентатно-хелатним O,N,O-способом та нехелатним, через атом нітрогену піридинового кільця, який виконує місткову функцію, забезпечуючи утворення полімерної координаційної сітки. Особливістю будови комплексу є наявність двох різнотипно координованих атомів Ag, один з яких має N,O,N,O-координаційне оточення, що відповідає сильно деформованому координаційному поліедру, а другий доповнений в аксіальному положенні до викривленої тетрагональної піраміди за допомогою катіон- π -взаємодії з фенільним ядром саліцилового фрагменту молекули ліганду сусіднього координаційного вузла. Комплексоутворення AgNO_3 з СГНК, який містить γ -піридиновий атом N, призводить до утворення комплексу **2.15** з нестандартним способом координації ліганду: тридентатно-хелатне O,N,O-угруповання молекули гідразону саліцилового альдегіду залишається незадіяним в координації, СГНК координований виключно атомами нітрогену піридинового кільця. Координаційний поліедр при цьому сформований двома γ -піридиновими атомами нітрогену двох молекул лігандів та молекулою води. Слід зауважити, що незалежно від середовища синтезу, в комплексах Ag молекули ліганду координовані в молекулярній формі без депротонування.

З саліциліденгідразоном алілтіосемикарбазону (СГАТСК) синтезовано 6 координаційних сполук Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , в яких структура координаційного поліедру визначається електронною будовою йона комплексоутворювача, а ліганд координований за стандартним тридентатно-хелатним O,N,O-способом. З купрум(II) хлоридом відбувається утворення плоскоквадратної ВКС (**2.16**), що є граничним випадком аксіальної деформації координаційного поліедру внаслідок ефекту Яна-Теллера. Четверту позицію в координаційному поліедрі займає хлорид йон. В комплексах Fe^{3+} (d^5) **2.19**, Co^{3+} (d^6) **2.20** реалізується октаедрична будова координаційного поліедру. Особливістю синтезу комплексу кобальту є легке окиснення Co^{2+} до Co^{3+} киснем повітря в умовах синтезу. В комплексах Ni^{2+}

($3d^8$), для якого можлива, в залежності від сили поля лігандів, утворення як октаедричного (парамагнітний, високоспіновий) так і плоскочватратного (діамагнітний, низькоспіновий) координаційних поліедрів спостерігається реалізація обох випадків в залежності від умов синтезу. Комплексоутворення $Ni(NO_3)_2$ з СГАТСК в спиртовому розчині ($pH \approx 5$) призводить до утворення октаедричного біслігандного комплексу **2.17**, з різнотипною координацією двох молекул СГАТСК (в моноанній і молекулярній формі). Використання для синтезу спиртово-піридинового розчину ($pH \approx 8-9$) призводить до енолізації СГАТСК і утворення плоскочватратної ВКС **2.18** з $M:L = 1:1$, четверту координаційну позицію в координаційному поліедри якої займає координувана молекула піридину.

Хоча молекула СГАТСК містить *N*-алілтїосечовинний фрагмент, проте, на відміну від тіосечовин HL^1 , HL^2 , алільний фрагмент не приймає участі в координації з утворенням π -комплекса. На відміну від $3d$ -металів, комплексоутворення СГАТСК з $AgNO_3$ призводить до реалізації нехарактерного для тіосемикарбазонів саліцилового альдегіду (O,S)-нехелатного способу координації з утворенням тривимірного координаційного полімеру **2.21**, $M:L = 1:1$. В кристалічній структурі даного комплексу координаційне число аргентуму доповнюється до 7 за рахунок додаткових координаційних взаємодій з атомами кисню іонів NO_3^- сусідніх координаційних вузлів. Молекула СГАТСК в комплексі **2.21** координувана в молекулярній формі без депротонування.

Взаємодією карботїоаміду H_2L^8 з $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$ отримано плоскочватратні ВКС **2.22** ($M:L = 1:1$) та **2.23** ($M:L = 2:2$). В обох сполуках молекула ліганду координується в тіольній таутомерній формі. Водночас з цим, відбувається міграція подвійного зв'язку поза тієнопіримідиновий цикл з переносом протону з N(2) на N(3) під час комплексоутворення. Координаційний поліедр в комплексі **2.22** сформований N,S атомами бідентатно-хелатно координуваної молекули H_2L^8 , атомом фосфору молекули трифенілфосфіну та хлорид йоном. В комплексі **2.23** хлорид-йон в координаційній сфері замінюється на тієнопіримідиновий N(3) атом другої

молекули карботіоаміду, який відіграє місткову функцію, з'єднуючи два координаційні вузли.

Аналіз координаційних поліедрів синтезованих сполук показав, що для 3d металів форми координаційного поліедру є типовими і визначаються електронною конфігурацією зовнішнього електронного рівня йону металу. Cu^{2+} (d^9) завдяки сильному ефекту Яна-Теллера проявляє широкий спектр геометрії координаційних поліедрів: тетрагональна-біпіраміда (2.9), тетрагональна піраміда (2.8, 2.11, 2.12), плоский квадрат (2.10, 2.16). В комплексах Fe^{3+} (d^5) 2.19, Co^{3+} (d^6) 2.20 реалізується октаедрична форма координаційного поліедру. Для Ni^{2+} ($3d^8$) можливі два граничні випадки: октаедр і плоский квадрат, а ось Pd^{2+} ($4d^8$), Pt^{2+} ($5d^8$) через високе значення енергії розщеплення кристалічним полем завжди формують плоскочватратну геометрію координаційного поліедру. Проте комплекси аргентуму в кристалічній структурі проявляють широкий спектр координаційних чисел та різноманітну, в більшості випадків сильно викривлену, будову координаційних поліедрів центрального атому. Однак, детальний аналіз всіх отриманих структур виявив цікаву закономірність: для йону аргентуму(I), як м'якої кислоти Льюїса, геометричне розміщення координаційних зв'язків з м'якими донорними атомами: C, S, а також N відповідає очікуваним для аргентуму формам координаційних поліедрів: (КЧ 2 (лінійна) – 2.13, 2.14(Ag1), 2.15, 2.21, КЧ 3 (трикутна) 2.5, 2.6, 2.14(Ag2)), і лише у комплексі 2.7, аргентум має КЧ 4, якому відповідає тетраедрична форма координаційного поліедру. Тобто, характерні КЧ для Ag^+ числа можна розглядати тільки для атомів – м'яких основ Льюїса, зв'язок з якими має високу частку ковалентності (основні характеристики ковалентного зв'язку – напрямленість і насичуваність). А зв'язок з «жорсткою основою» Льюїса – киснем – має переважно електростатичну природу і характеризується ненапрямленістю і ненасичуваністю. Таке припущення дозволяє пояснити різну довжину зв'язків Ag-O та наявність «слабких координаційних взаємодій» Ag...O в координаційних сполуках.

РОЗДІЛ 4

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ π -КОМПЛЕКСІВ Pd(II), Pt(II) НА ОСНОВІ N-АЛІЛТІОСЕЧОВИН НА ПУХЛИННІ КЛІТИНИ ЛІНІЇ HELA ТА ДНК ПЛАЗМІДУ pUC19 В УМОВАХ «*IN VITRO*»4.1 Дослідження впливу π -комплексів Pd(II), Pt(II) на основі N-алілтїосечовин на пухлинні клітинні лінії HeLa в умовах «*in vitro*».

Оскільки сполуки Pd(II), Pt(II) з тїосечовинами HL¹, HL² (2.1-2.4) за будовою є аналогами цисплатину, проведено роботи по дослідженню даних комплексів в скринінговій системі культивованих клітин HeLa (рак шийки матки людини). Результати цитостатичного/цитотоксичного скринінгу в МТТ-тесті [202] показали наступні значення IC₅₀ індексу для досліджуваних сполук: комплекс 2.1 – 150 мкМ, комплекс 2.2 – 10 мкМ, комплекс 2.3 – 2 мкМ, комплекс 2.4 – 25 мкМ.

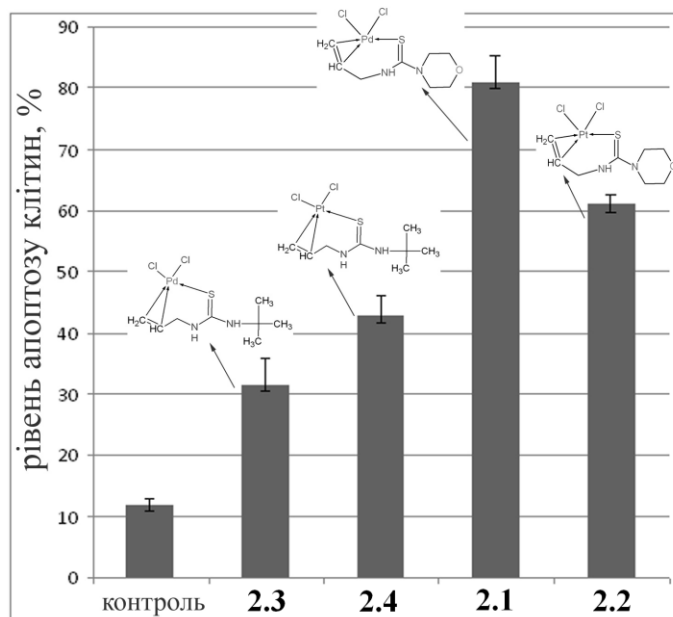


Рисунок 4.1 – Рівень апоптичних клітин під впливом комплексів 2.1-2.4 ($C_{\text{компл}} = IC_{50}/10$)

Рівень апоптичних клітин та розподіл по фазах клітинного циклу оцінювали за допомогою проточної цитофлуориметрії [203], рис. 4.1, табл. 4.1. Досліджувані клітини були інкубовані протягом 48 год. при концентрації комплексів IC₅₀/10. Встановлено, що найбільш виражений проапоптичний вплив в даних умовах виявив комплекс паладію(II) 2.1 на основі N-

алілморфолін-4-карботіоаміду (HL^1), на що вказує семикратне збільшення рівня апоптозу клітин порівняно з контролем. Даний комплекс проявив також найбільший цитостатичний (антипроліферативний) ефект, про що свідчать дані табл. 4.1. Вміст клітин в фазі G_0/G_1 зростає під дією комплексу **2.1** в 1.6 раз порівняно з контролем. Менш виражений ефект характерний для комплексу **2.2**, тоді як дія сполук **2.3**, **2.4** в концентрації $C_{\text{компл}} = IC_{50}/10$ від контролю відрізняється незначно.

Табл. 4.1. Вплив комплексних сполук **2.1–2.4** ($C_{\text{компл}} = IC_{50}/10$) на мітотичний цикл клітин лінії Hela

Речовини	Фази клітинного циклу (%)		
	G_0/G_1	G_2/M	S
Контроль	43.45±1.30	22.28±1.40	34.26±1.80
Комплекс 2.3	48.85±0.22	29.51±1.14	21.64±1.13
Комплекс 2.4	47.90±1.35	32.80±1.83	19.30±1.83
Комплекс 2.1	67.40±1.12	6.67±0.41	25.93±1.29
Комплекс 2.2	60.82±0.14	30.12±1.67	9.07±0.46

Для проведення порівняльної характеристики активності комплексів **2.1–2.4** з іншими паладієвими сполуками, було синтезовано КС **5.1**, **5.2** на основі 4-аміно-3-меркапто-5-метил-1,2,4-триазолом (АМТТ), який, водночас, містить схожі по геометричному розташуванню, але відмінні за хімічними властивостями донорні центри (рис. 4.2).

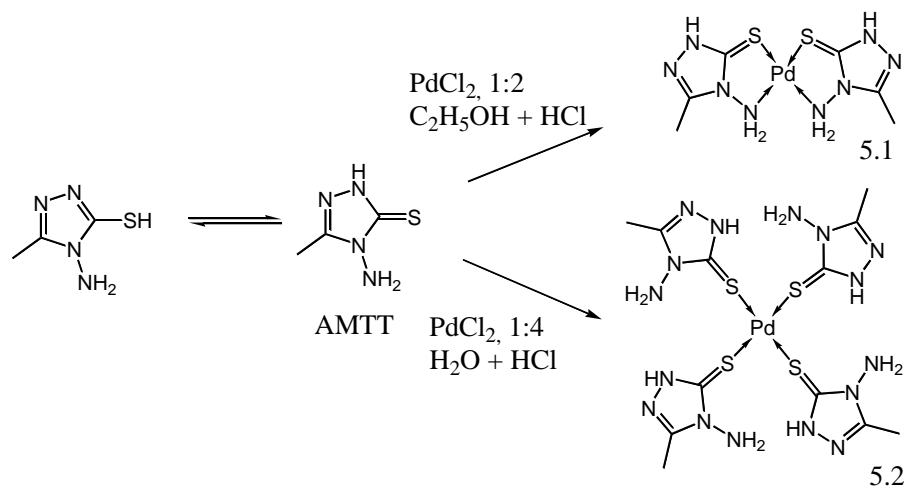


Рисунок 4.2 – Таутомерні перегрупування АМТТ і схема синтезу комплексів **5.1**, **5.2**.

Для меркаптотриазолу АМТТ, як і для тіосечовин HL¹, HL², характерне явище тійон-тіольної таутомерії. Однак, в умовах синтезу утворюються комплекси з координацією тіонного атому сульфуру. Комплекси Pd(II) з АМТТ є відомими [204]. Проте, при проведенні синтезу по відомій методиці нами отримано як відомий комплекс **5.1** (M:L = 1:4), в якому ліганд координований монодентатно лише атомом сульфуру, так і новий продукт КС **5.2** (M:L = 1:2) з N,S-бідентатно-хелатною координацією АМТТ. На відміну від КС **2.1-2.4**, комплекси **5.1** та **5.2** на основі АММТ, як і вихідна сполука паладію K₂[PdCl₄], не виявили цитотоксичного ефекту.

Таблиця 4.2 – Вплив комплексних сполук **5.1–5.2**, АММТ і вихідного комплексу паладію K₂PdCl₄ (0.032 мМ) на мітотичний цикл клітин лінії Hela

Речовини	Фази клітинного циклу (%)			
	G ₀ /G ₁	G ₂ /M	S	G ₂ /M+S
Контроль	37.08±1.9	43.15±2.16	19.78±0.99	62.93±3.14
Комплекс 5.1	45.34±4.02	39.70±3.28	14.97±0.74	54.67±4.02
Комплекс 5.2	45.14±6.06	37.35±7.24	17.52±1.18	54.87±6.06
АММТ	38.84±6.70	39.84±2.00	21.32±8.71	61.16±6.71
K ₂ PdCl ₄	37.66±0.95	40.74±1.07	21.60±2.02	62.34±0.95

Більш того, їх дія була напрямлена на регуляцію клітинного метаболізму. Зокрема, результати МТТ-тесту показали, що сполука **5.1** достовірно підвищує активність мітохондріальних дегідрогеназ в діапазоні концентрацій 0.032 – 0.062 мМ (рис. 4.3). Для сполуки **5.2** спостерігали подібний ефект в концентраціях 0.008, 0.032, 0.062, 0.125 мМ. Однак, залежності між підвищенням/зниженням активності дегідрогеназ та концентрацією досліджуваних сполук не виявлено. АММТ активував мітохондріальні дегідрогенази в діапазоні концентрацій 0.008–0.016 мМ. Для K₂[PdCl₄] цей діапазон становив 0.016–0.032 мМ. Така різниця в активності комплексів **5.1**, **5.2** на основі АМТТ та **2.1-2.4** на основі N-алілтіосечовин обумовлений, очевидно, саме координаційним оточенням паладію, так як а ні вихідні тіосечовини, а ні АМТТ і K₂[PdCl₄], антипроліферативної активності не виявили.

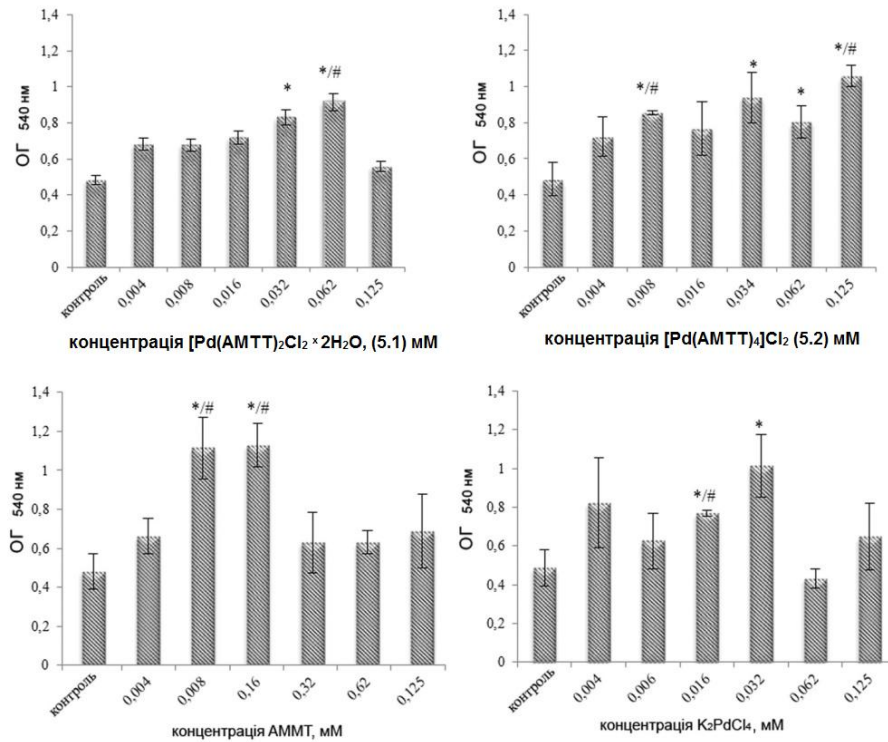


Рисунок 4.3 – Скринінг комплексних сполук **5.1–5.2**, АММТ і вихідної солі палладію $K_2[PdCl_4]$ по відношенню до клітин Hela в МТТ-тесті.

В комплексах АМТТ йон палладію має S/N/S/N (**5.1**) та S/S/S/S (**5.2**) координаційне оточення. Донорні атоми зв'язані з центральним атомом міцними координаційними зв'язками з високим вкладом ковалентної складової (особливо з «м'яким» атомом сульфуру). Такі комплекси термодинамічно стабільні та реакційно інертні і, як наслідок, не виявляють антипроліферативної активності. Тоді як в комплексах **2.1-2.4** в координаційному оточенні центрального атому S/(C=C)/Cl/Cl є два менш міцно зв'язані і більш лабільні хлорид-йони, які можуть бути заміщені на інші донорні атоми. Саме наявність хлорид-йонів в координаційному оточенні і обумовлює реакційну здатність, а відповідно, і антипроліферативну активність сполук.

4.2 Взаємодія ДНК плазмиду pUC19 з комплексами 2.1-2.4.

Відомо, що протиракова активність препаратів на основі перехідних металів, зокрема цисплатину та його аналогів, опосередковується здатністю взаємодіяти з ДНК – їх головною клітинною мішенню [205-207]. Вивчення

взаємодії нових координаційних сполук паладію і платини(II) з ДНК становить значний інтерес для розуміння їх можливого механізму протипухлинної дії, а саме: для визначення схожості чи відмінності в їхній дії на генетичний матеріал клітин в залежності від лігандного оточення та центрального йону металу. З іншої сторони, важливо отримати інформацію про структурні зміни в ДНК, викликані дією таких комплексів.

Цисплатин та багато його аналогів є ДНК-пошкоджуючими агентами. Взаємодія таких комплексів з ДНК призводить до утворення різних типів розривів, а також внутрішньо- та міжланцюгових зшивок, які викликають значні зміни в структурі ДНК [208-210].

Вплив синтезованих координаційних сполук **2.1-2.4** на ДНК плазмиду рUC19 досліджено методом електрофорезу в агарозному гелі [211]. Ступінь розщеплення ДНК комплексами **2.1-2.4** представлений на рис. 4.4.

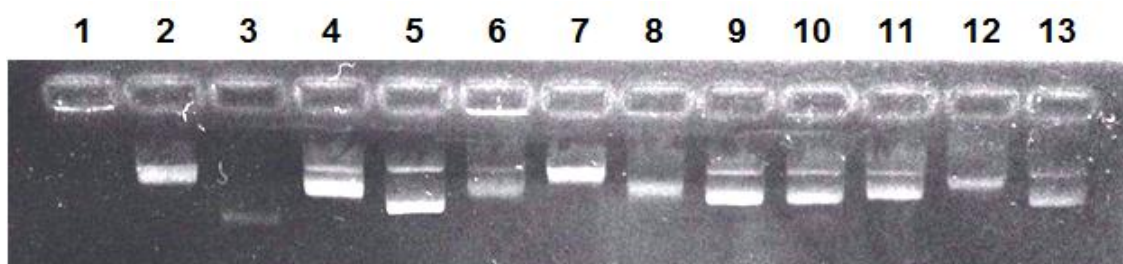


Рисунок 4.4 – Електрофорез в агарозному гелі розщеплення ДНК плазмиду рUC19 комплексами 2.1-2.4: Доріжка 1: ДНК + КС **2.3** (62.50 мкг/мл); доріжка 2: ДНК + КС **2.4** (62.50 мкг/мл); доріжка 3: ДНК + КС **2.1** (62.50 мкг/мл); доріжка 4: ДНК + КС **2.2** (62.50 мкг/мл); доріжка 5: ДНК контроль; доріжка 6: ДНК + КС **2.3** (31.25 мкг/мл); доріжка 7: ДНК + КС **2.4** (31.25 мкг/мл); доріжка 8: ДНК + КС **2.1** (31.25 мкг/мл); доріжка 9: ДНК + КС **2.2** (31.25 мкг/мл); доріжка 10: ДНК + КС **2.3** (15.625 мкг/мл); доріжка 11: ДНК + КС **2.4** (15.625 мкг/мл); доріжка 12: ДНК + КС **2.1** (15.625 мкг/мл); доріжка 13: ДНК + КС **2.2** (15.625 мкг/мл).

В основному плазмід рUC19 представлений суперскрученою (форма I) та невеликою кількістю відкритої кільцевої ДНК (форма II). Взаємодія ДНК плазмиду рUC19 з паладієвими комплексами **2.1**, **2.3** при найвищій концентрації комплексів (62.50 мкг/мл) призводить до майже повного

зникнення ліній флуорисценції ДНК в гелі (рис. 4.4). Проте в доріжці 1 електрофоретичної комірки результат взаємодії рUC19 з паладієвим комплексом **2.3** (третбутильне похідне) спостерігається невелика кількість високомолекулярної ДНК. А обробка ДНК паладієвим комплексом **2.1** (морфолінове похідне) призводить до появи фрагменту ДНК слабкої інтенсивності, що мігрує швидше (доріжка 3), ніж контрольна ДНК плазмиду (доріжка 5).

Феномен майже повного зникнення ліній флуоресценції ДНК, можливо, пов'язане з високим рівнем деструкції ДНК та/або сильним зв'язуванням паладієвих комплексів **2.1**, **2.3** з ДНК. В останньому випадку комплекси **2.1**, **2.3** не можуть бути витіснені з ДНК під час обробки агарозного гелю розчином етидій бромиду (EtBr), тому що комплекси здатні конкурувати з EtBr за сайти зв'язування з ДНК.

Після інкубації ДНК плазмиду з платиновими комплексами **2.2**, **2.4** (рис. 4.4, доріжки 4 та 2 відповідно) в таких самих концентраціях (62.50 мкг/мл) однозначно спостерігається значна зміна рухливості обох форм ДНК (кільцевої та суперскрученої). Обробка ДНК плазмиду платиновим комплексом **2.4** (третбутильне похідне) призводить до перетворення всієї суперскрученої ДНК в геометрично більш ускладнену і менш рухливу конформацію відкритої циклічної форми ДНК (форма II), яка присутня у вигляді яскравої широкої одиничної смуги (доріжка 2). Після інкубації ДНК з платиновим комплексом **2.2** (морфолінове похідне) при найвищій концентрації (62.50 мкг/мл), її суперскручена частина перетворюється в лінійну форму, яка рухається в агарозному гелі між (II) та (I) формами ДНК, в той час як позиція відкритої кільцевої форми ДНК залишається незмінною в порівнянні з контролем (рис. 4.4, доріжка 4).

Двократне зменшення концентрації комплексів **2.1** та **2.3** (31.25 мкг/мл) дозволило виявити їх профіль зв'язування з ДНК (доріжки 8, 6 відповідно). Механізм дії комплексу **2.3**, очевидно, подібний до дії комплексу **2.2**. Але паладієвий комплекс **2.1** викликає повне розщеплення обох типів ДНК (I і II)

з утворенням лише лінійної форми ДНК, яка рухається між I і II формами (доріжка 8). Механізм дії комплексів **2.2** та **2.4** не змінюється.

Наступне двократне зменшення концентрації (15.6 мкг/мл) відображає аналогічну схему розщеплення ДНК комплексами **2.2**, **2.3**, **2.4** (доріжки 13, 10, 11 відповідно), але при тій же концентрації паладієвий комплекс **2.1** (третбутильне похідне) проявляє відмінний механізм з найвищою активністю розщеплення (доріжка 12).

Зі спостережуваних результатів можна зробити висновок, що всі досліджувані комплекси ефективно розщеплюють ДНК, та показують виражену нуклеазну активність. Найвищу активність при розщепленні ДНК виявив паладієвий комплекс **2.1** на основі N-алілморфолін-4-карботіоаміду.

4.3 Висновки до розділу 4.

Встановлено цитотоксичну і цитостатичну активність моноядерних π -комплексів Pd^{2+} і Pt^{2+} . Дані сполуки показали високий цитотоксичний ефект при концентраціях порядку 10^{-6} – 10^{-4} М. Найбільш активним виявився паладієвий комплекс **2.1** на основі N-алілморфолін-4-карботіоаміду, який, хоч і має найвище значення $\text{IC}_{50} = 150$ мкМ серед досліджених сполук, проте при інкубації клітин з концентрацією комплексу $\text{IC}_{50}/10$ він призводить до найвищого рівня (81%) апоптичних пухлинних клітин в порівнянні з контролем 12%. Даний комплекс проявив також найбільший цитостатичний (антипроліферативний) ефект. Вміст клітин в фазі G_0/G_1 зростає під дією комплексу **2.1** в 1.6 раз порівняно з контролем.

Всі досліджувані комплекси ефективно зв'язують і розщеплюють ДНК та проявляють виражену нуклеазну активність. Проте, найвищу активність при розщепленні ДНК виявив також паладієвий комплекс **2.1** на основі N-алілморфолін-4-карботіоаміду. Висока спорідненість комплексів **2.1-2.4** до ДНК корелює зі значеннями проявленого цитостатичного і проапоптичного ефектів та опосередковано свідчить про механізм антипроліферативної дії комплексів саме за рахунок пошкодження генетичного апарату клітин.

ВИСНОВКИ

1. Вперше синтезовано та виділено в індивідуальному стані двадцять три комплексні сполуки перехідних металів (Fe, Co, Ni, Cu, Pd, Pt, Ag) з похідними тіосечовин, тіосемикарбазонів та гідразонів. Склад та структуру всіх отриманих сполук встановлено методом елементного аналізу та монокристалльного РСА та додатково охарактеризовано методами ІЧ, ЕСП, РФС, ЯМР ^1H , ^{13}C спектроскопії MALDI-TOF масспектрометрії.

2. Отримано шість π,π -хелатних комплексів Pd^{2+} , Pt^{2+} , Ag^+ з N -алілтіосечовинами HL^1 , HL^2 . Встановлено, що у всіх комплексах ліганди координовані тіосечовинними атомами сульфуру та подвійним ($\text{C}=\text{C}$) зв'язком алільного фрагменту. При цьому π -комплекси аргентуму відрізняються від моноядерних сполук $\text{Pd}(\text{II})$ та $\text{Pt}(\text{II})$ 1D-полімерною будовою завдяки утворенню полімерних ланцюгів (Ag-S-Ag). На основі N -аліл- N' -третбутил тіосечовини (HL^2) отримано 12-ядерний комплекс $\text{Ag}(\text{I})$, сферична структура якого стабілізована сульфат-аніоном, розміщеним в центрі сфери. Останній утворює слабкі додаткові координаційні зв'язки з кожним атомом аргентуму. За даними ЯМР-спектроскопії встановлено, що на відміну від моноядерних π -комплексів $\text{Pd}(\text{II})$ та $\text{Pt}(\text{II})$, полімерні комплекси $\text{Ag}(\text{I})$ є не стійкими при розчиненні в ДМСО і зазнають руйнування зв'язку метал-олефін за рахунок перекоординації центрального атому молекулами розчинника.

3. На основі саліциліденгідразону фенілоцтової кислоти (СГФОК) синтезовано чотири координаційні сполуки Cu^{2+} зі стандартною (O,N,O) тридентатно-хелатною координацією ліганду. Показано вплив вихідної солі $\text{Cu}(\text{II})$, концентрації реагентів, розчинника, рН та присутності гетеролігандів на структуру утворених комплексних сполук. Встановлено, що використання $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ призводить до формування біслігандного комплексу з тетрагонально-біпірамідальною формою координаційного поліедру, в той час як CuCl_2 (в залежності від розчинника і концентрації вихідних реагентів) сприяє утворенню двох ВКС з плоскочвадратною будовою координаційного

вузла (CuO_2NCl при M:L 1:1) та тетрагонально-пірамідальним координаційним оточенням купруму (CuO_3NCl при M:L 2:2). Використання ж $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в спиртово-піридиновому розчині призводить до утворення біядерної ВКС з квадратно-пірамідальною формою координаційного вузла (CuO_3N_2 при M:L 2:2), в якому четверту екваторіальну позицію займає координувана молекула піридину. При цьому піридинове середовище сприяє координації гідразону в імідольній таутомерій формі.

4. На основі саліциліденгідразону алілтїосемикарбазону (СГАТСК) синтезовано шість комплексних сполук Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ з реалізацією стандартного тридентатно-хелатного O,N,S способу координації ліганду (за винятком сполуки Ag^+ , в якій нетипова для даного ліганду (S,O) бідентатна координація нехелатним способом призводить до формування 3D-полімерної структури). Показано вплив таутомерної форми координованого ліганду на будову координаційного поліедру в комплексах Ni^{2+} : тіонна таутомерна форма сприяє формуванню октаедричного координаційного поліедру ($\text{M:L} = 1:2$), а тіольна – плоскоквдратного ($\text{M:L} = 1:1$).

5. Вперше синтезовано та структурно охарактеризовано три комплекси Ag^+ з тридентатно-хелатною O,N,O-координацією молекул ацилгідрозонів саліцилового альдегіду. Встановлено, що, незалежно від умов синтезу комплексів, молекули лігандів координовані в молекулярній формі без депротонування. Показано вплив додаткових донорних центрів молекул лігандів на спосіб їх координації в утворених комплексах. Взаємодія Ag^+ з СГФОК (M:L 1:2), який не містить додаткових донорних центрів, призводить до утворення октаедричного комплексу з O,N,O-координацією ліганду, в той час як з саліциленгідразоном нікотинової кислоти (СГНК) (який містить β -піридиновий атом N) утворюється складний 3-D полімерний комплекс (M:L 1:1), в якому молекули ліганду координовані до центрального атому одночасно хелатним (O,N,O-) та нехелатним способом через атом нітрогену піридинового кільця. Комплексоутворення Ag^+ з саліциленгідразоном ізонікотинової кислоти (СГІНК) (який містить γ -піридиновий атом N)

призводить до утворення комплексу з нестандартним способом координації ліганду виключно через атоми нітрогену піридинового кільця.

6. Для синтезу координаційних сполук на основі полідентатного тієнопіридинілгідразинкарботіоаміду (ТПГКТА) використано $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$, оскільки об'ємні трифенілфосфінові замісники, входячи до координаційної сфери, створюють стеричні перешкоди для полінуклеації іонів металу. В результаті отримано дві ВКС (M:L 1:1, 1:2) з плоскочватратною формою координаційного поліедру та координацією ліганду в тіольній формі з міграцією подвійного зв'язку поза тієнопіримідиновий цикл. При цьому в біядерному комплексі тієнопіримідиновий N(3) атом другої молекули ліганду відіграє місткову функцію, з'єднуючи два координаційні вузли.

7. Встановлено цитотоксичну і цитостатичну активність моноядерних n,π -комплексів Pd(II) і Pt(II). Дані сполуки показали високий цитотоксичний ефект при концентраціях порядку 10^{-6} - 10^{-4} М. Найбільш ефективним виявився комплекс Pd(II) **2.1** на основі N-алілморфолін-4-карботіоаміду (HL¹), який проявляє найвище значення $IC_{50} = 150$ мкМ серед досліджених сполук. Проте при інкубації клітин з концентрацією комплексу $IC_{50}/10$ досягається найвищий рівень (81%) апоптичних пухлинних клітин в порівнянні з контролем (12%). Водночас з цим, даний комплекс має найбільш виражений цитостатичний (антипроліферативний) ефект. Всі досліджувані комплекси ефективно зв'язуються і розщеплюють ДНК, при цьому найвищу активність проявляє паладієвий комплекс **2.1**.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Китаев Ю.П. Гидразоны / Ю.П.Китаев, Б.И. Бузыкин – М.: Наука -1974.
2. Rollas S. Biological Activities of Hydrazone Derivatives / S. Rollas, S. G. Kucukguzel // *Molecules* – 2007. – V.12, – P. 1910–1939.
3. Anbazhagan R. Design, synthesis, computational calculation and biological evaluation of some novel 2-thiazolyl hydrazones / R. Anbazhagan, K.R. Sankaran // *Spectrochim. Acta Part A: Mol. and Biomol. Spectr.* – 2015 – V. 135, – P. 984–993.
4. Synthesis and anticancer activity of (*E*)-2-benzothiazole hydrazones / E.B.Lindgren, M.A.de Brito, T. R.Vasconcelos [et al.] // *Eur. J. Med. Chem.* – 2014. – V. 86, – P. 12–16.
5. Backes G.L. Synthesis and antifungal activity of substituted salicylaldehyde hydrazones, hydrazides and sulfohydrazides / G.L. Backes, D.M.Neumanna, B.S. Jursic // *Bioorg. Med. Chem.* – 2014. – V. 22, – P.4629–4636.
6. Synthesis, structure and biological activities of Pd(II) and Pt(II) complexes with 2-(diphenylphosphino)benzaldehyde 1-adamantoylhydrazone / M.M.Đorđević, D.A.Jeremić, M.V.Rodić [et al.] // *Polyhedron.* – 2014. –V. 68, – P. 234–240.
7. Mukherjee S. Complexation behavior of imidazoline hydrazones towards Cu^{2+} and Hg^{2+} : Structure, sensing and DNA binding studies / S. Mukherjee, P. Mal, H. Stoeckli-Evans // *Polyhedron.* – 2014. – V. 73, – P.87–97.
8. Complexation of 2-acetylpyridine- and 2-benzoylpyridine-derived hydrazones to copper(II) as an effective strategy for antimicrobial activity improvement / A.A. Recio Despaigne, F.B. Da Costa, O.E. Piro [et al.] // *Polyhedron.* – 2012. –V. 38, – P. 285–290.
9. Pillai M.V. Stereoselective synthesis, spectral and antimicrobial studies of some cyanoacetyl hydrazones of 3-alkyl-2,6-diarylpiperidin-4-ones / M.V. Pillai, K.Rajeswari, T. Vidhyasagar // *J. Mol. Structure.* – 2014. –V. 1076, – P. 174–182.
10. Kocyigit Kaymakcioglu B. Synthesis, characterization and evaluation of antituberculosis activity of some hydrazones / B. Kocyigit Kaymakcioglu, S.Rollas, // *Farmaco.* – 2002. –V. 57, – P. 595–599.
11. Hydrazones of 1,2-benzisothiazole hydrazides: synthesis, antimicrobial

- activity and QSAR investigations / P.Vicini, F. Zani, P.Cozzini, I. Doytchinova // *Eur. J. Med. Chem.* – 2002. – V. 37, – P. 553–564.
12. Iron(III) aroylhydrazone complexes: Structure, electrochemical studies and catalytic activity in oxidation of olefins / H.H.Monfared, S. Sadighian, M.-A. Kamyabia, P. Mayer // *J. Mol. Cata.* – 2009. –V. 304, – P. 139–146.
 13. Series of *O,N,O*-Tridentate Ligands Zinc(II) Complexes with High Solid-State Photoluminescence Quantum Yield / F. Borbone, U.Caruso, M. Causa [et al.] // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2014. – P. 2695-2703.
 14. 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 [et al.] // *Dalton Trans.* -2013. – V. 42, – P. 7781-7794.
 15. Современные представления о строении координационных соединений металлов с органическими производными гидразина / В.А. Коган, В.В. Зеленцов, Н.В. Гербэлэу, В.В. Луков // *Журн. неорган. химии.* – 1986. – Т. 31, № 11. – С. 2831–2843.
 16. Allen F.H. The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising / F.H. Allen // *Acta Cryst.* – 2002. –V. B58, – P. 380.
 17. Polynuclear Fe_n Complexes (n = 1, 2, 4, 5) of Polytopic Hydrazone Ligands with Fe(II), Fe(III) and Mixed Oxidation State Combinations / M.U.Anwar, K.V. Shuvaev, L.N. Dawe, L.K. Thompson // *Inorg. Chem.* – 2011. –V. 50, – P. 12141–12154.
 18. 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 // *J. Mol. Struct.* – 2014. – V. 1065-1066, – P. 179–185.
 19. Novel homobinuclear lanthanide(III) complexes with isonicotinoyl hydrazone: synthesis and coordination chemistry / X.-H. Bu, M. Du, L. Zhang [et al.] // *Inorg. Chim. Acta.* – 2000. – V. 308, – P. 143–149.
 20. Decorating the lanthanide terminus of self-assembled heterodinuclear lanthanum(III)/gallium(III) helicates / M. Albrecht, I. Latorre, G. Mehmeti // *Dalton Trans.* – 2011. – V. 40, – P. 12067.
 21. Antitumour copper (II) salicylaldehyde benzoylhydrazone (H₂sb) complexes:

- physicochemical properties and the single-crystal X-ray structures of $[\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{sb})(\text{CCl}_3\text{CO}_2)_2\}_2]$ and $[\{\text{Cu}(\text{Hsb})(\text{ClO}_4)(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})\}_2]$ and the related salicylaldehyde acetylhydrazone (H_2sa) complex, $[\text{Cu}(\text{Has})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ / E.W. Ainscough, A.M. Brodie, A.J. Dobbs [et al.] // *Inorg. Chim. Acta.* – 1998. – V. 267, – P. 27–38.
22. Das S. Copper(II) complexes with tridentate N-(benzoyl)-N'-(salicylidine)-hydrazine and monodentate N-heterocycles: Investigations of intermolecular interactions in the solid state / S. Das, S. Pal // *J. Mol. Struct.* – 2005. – V. 753, – P. 68–79.
23. Iron(III) Complexes with a Biologically Relevant Aroylhydrazone: Crystallographic Evidence for Coordination Versatility / D. Matoga, J. Szklarzewicz, K. Stadnicka, M. S. Shongwe // *Inorg. Chem.* – 2007. – V. 46, – P. 9042–9044.
24. Molecule Cleft and Squares with Binicotinic Bishydrazone Ligand: Crystal Structures, Spectroscopic Properties, and Calculation / B. Wu, C. Liu, D. Yuan [et al.] // *Crystal Growth & Design*, – 2008. – V. 8, № 10, – P. 3791–3802.
25. 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 [et al.] // *Crystal Growth & Design* – 2009. – V. 9, № 1, – P. 28–31.
26. 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 [et al.] // *Inorg. Chem.* – 2011. V. – 50, – P. 8326–8339.
27. Synthesis and Crystal Structures of Nickel(II) and Cobalt(II) Complexes with 3-Methoxysalicylaldehyde Benzoylhydrazide / L.-F. Zou, X.-Y. Yang, D.-X. Wang [et al.] // *Asian Journal of Chemistry*; – 2012. – V. 24, № 7, – P. 2909–2912.
28. Synthesis, spectral studies, crystal structures and TDDFT studies of the rhenium(I) complexes of 2,4-dihydroxy-N'-(4-hydroxybenzilidene) benzohydrazide / M. Sanchez-Lozano, E. M. Vazquez-Lopez, J. M. Hermida-

- Ramon, C. M. Estevez // *Polyhedron* – 2011. – V. 30, – P. 953–962.
29. DMSO containing ruthenium(II) hydrazone complexes: in vitro evaluation of biomolecular interaction and anticancer activity / M. Alagesan, P. Sathyadevi, P. Krishnamoorthy [et al.] // *Dalton Trans.* – 2014. – V. 43, – P. 15829-15840.
 30. Ali H. Bis{2'-[1-(2-hydroxy-5-chlorophenyl)ethylidene]-benzohydrazido- $k^2O, N^{2'}$ }bis(pyridine- kN)zinc(II) / H. Ali, N. A. Khamis, B. M. Yamin // *Acta Cryst.* – 2004. – V. E60, – P. m1311–m1313.
 31. Modulation of fluorescence emission of 1-(2-pyridyl) pyrazole derived Schiff base ligands by exploiting their metal ion sensitive binding modes / S. Gupta, B. K. Paul, A. K. Barik [et al.] // *Polyhedron* – 2009. – V. 28, – P. 3577–3585.
 32. Synthesis and structural characterization of copper (II) and vanadium (V) complexes of pyridyl/pyrimidyl–pyrazole derived Schiff base ligands – Metal specific adjustment of ligand binding mode / T. N. Mandal, S. Roy, A. K. Barik // *Polyhedron* – 2008. – V.27, – P. 3267–3274.
 33. 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.
 34. Bis(μ -5-chloro-2-hydroxyacetophenone 4-nitrobenzoylhydrazonato) bis [dipyridinecadmium(II)] / H.M. Ali, N.F.K. Aripin, S. Weng // *Acta Cryst.* – 2005. – V. E61, – P. m433–m434.
 35. 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 [et al.] // *Polyhedron* – 2009. – V. 28, – P. 819–825.
 36. 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 [et al.] // *Dalton Trans.* – 2013. – V. 42, – P. 16578-16587.
 37. Synthesis, structural characterization, and magnetic properties of the metallamacrocycle $[Fe_6(C_{11}H_{11}N_2O_3)_6(C_4H_9NO)_6]$ / K.-W. Lei, H.-M. Feng, J.-L. Wen, T.-P. Shu // *Monatsh Chem* – 2010. – V. 141, – P. 743–747.
 38. Catalytic oxidation of 3,5-di-tert-butylcatechol by a manganese(III)18-

- azametallacrown-6 compound: Synthesis, crystal structure, fluorescence, magnetic and kinetic investigation / A. Majumder, S. Goswami, S. R. Batten [et al.] // *Inorganica Chimica Acta* – 2006. – V. 359, – P. 2375–2382.
39. Supramolecular architectures based on di-, tri- and tetrameric complexes with N,N'-diacylhydrazide ligands / D. Li, S. Wang, H. Xu [et al.] // *Inorganica Chimica Acta* – 2011. – V. 365, – P. 85–95.
40. Bis [μ -N'-acetyl-1-oxidonaphthalene-2-carbohydrazidato(3-)] tetrapyridine tricopper(II) / J.-P. Gao, W. Zhang, X.-F. Shi, D.-C. Li // *Acta Cryst.* – 2009. – V. E65, – P. m1455.
41. A hexanuclear mixed-valence oxovanadium(IV,V) complex as a highly efficient alkane oxidation catalyst / M. Sutradhar, M. V. Kirillova, M. Fátima C. [et al.] // *Inorg. Chem.* – 2012. – V. 51, № 21, – P. 11229–11231.
42. 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.
43. Comparative study of two new grid complexes: synthesis, X-ray structure characterization, thermogravimetric, and spectroscopic properties / Y. Wang, Z. Liu, Y. Wang [et al.] // *Journal of Coordination Chemistry* – 2011. – V. 64, № 24, – P. 4357 – 4372.
44. 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.
45. A 1D zinc(II) polymer with W-like pentanuclear secondary building blocks constructed by 2,6-pyridine-diacylhydrazone ligand / S. Qin, H. Huang, Z. Chen, F. Liang // *Struct. Chem.* – 2011. – V. 22, – P. 559–565.
46. One-dimensional copper polymers with pentadentate diazine ligands / Y. Bai, D. Dang, X. Cao [et al.] // *Inorganic Chemistry Communications* – 2006. – V. 9, – P. 86–89.
47. Dioxo and oxo-peroxo molybdenum(VI) complexes bearing salicylidene 2-picoloyl hydrazone: Structures and catalytic performances / M. Bagherzadeh, M. Zare, V. Amani [et al.] // *Polyhedron* – 2013. – V. 53, – P. 223–229.
48. Dance J. M. Synthesis and Characterization of Copper(II) Complexes with a

- Tridentate Schiff Base Ligand Derived from 5-Chloro-2-hydroxyacetophenone and Salicylhydrazide. X-ray Structure of Copper(II) (5-Chloro-2-hydroxyacetophenone-salicylhydrazide)Dimethylformamide / J. M. Dance // *Inorganica Chimica Acta*, – 1989. – V. 162. – P. 239-244.
49. Synthesis, spectral and X-ray structural characterization of [cis-MoO₂(L)(solv)] (L=salicylidene salicyloyl hydrazine) and its use as catalytic oxidant / S. N. Rao, K.N. Munshia, N. N. Rao [et al.] // *Polyhedron* – 1999. – V. 18, – P. 2491–2497.
50. Bis[2-hydroxy-N'-(2-methoxybenzylidene)-benzohydrazidato]zinc(II) / Z.-X. Yu, J.-S. Qi, K.-Z. Lianga, Y.-X. Sunb // *Acta Cryst.* – 2006. – V. E62, – P. m3284–m3286.
51. Nickel and zinc complexes with a monodentate heterocycle and tridentate Schiff base ligands: self-assembly to one- and two-dimensional supramolecular networks via hydrogen bonding / X.-H. Chen, Q.-J. Wu, Z.-Y. Liang [et al.] // *Acta Cryst.* – 2009. – V. C65, – P. m190–m194.
52. Solution study of a structurally characterized monoalkoxo-bound monooxo-vanadium(V) complex: spontaneous generation of the corresponding oxobridged divanadium(V,V) complex and its electroreduction to a mixed-valence species in solution / R. Dinda, P. Sengupta, M. Sutradhar [et al.] // *Inorg. Chem* – 2008. – V. 47, – P. 5634 – 5640.
53. Synthesis, Characterization, and Properties of Four Metal Complexes with Multidentate N-Acyl-Salicylhydrazide Ligands / D. Liu, Z. Chen, S. Qin [et al.] // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2011. – V. 637, – P. 1401–1408.
54. Synthesis, structure, characterization and study of antiproliferative activity of dimeric and tetrameric oxidomolybdenum(VI) complexes of N,N'-disalicyloylhydrazine / S. Pasayat, S. P. Dash, S. Majumder [et al.] // *Polyhedron* – 2014. – V. 80, – P. 198–205.
55. [μ -1,2-Disalicyloylhydrazine(2-)-k³N,O,O':k³N',O'',O'''] bis[tripyridinenickel (II)] pyridine disolvate / Y.-T. Chen, J.-M. Dou, D.-C. Li [et al.] // – 2007. *Acta Cryst.* – V. E63, – P. m2118.
56. (1,2-Disalicyloylhydrazine)hexakis-(pyridine)dinickel(II) 1,2-disalicyloylhydrazinesolvate / Y.-T. Chen, J.-M. Dou, D.-C. Li [et al.] // – 2007. *Acta Cryst.* – V. E63, – P. m2503–m2504.

57. Wang Z.-Y. [μ -1,2-Bis(salicyloyl)hydrazine(4-)]-bis[(ethylenediamine)zinc(II)] dimethylformamide disolvate dehydrate / Z.-Y. Wang, S.-X. Liu // *Acta Cryst.* – 2007. – V. E63, – P. m3105–m3106.
58. Structural, magnetic and optical properties of an Fe^{III} dimer bridged by the meridional planar divergent N,N'-bis(salicyl)hydrazide and its photo- and electro-chemistry in solution / K. Cheaib, D. Martel, N. Clément [et al.] // *Dalton Trans.* – 2013. – V. 42, – P. 1406–1416.
59. (Methanol-kO)(methanolato-kO)oxido{N'-[1-(2-oxidonaphthalen-1-yl-kO)-ethylidene]nicotinohydrazidato-k²N',O'}-vanadium(V) / C.Y. Wang, J.-J. Hu, H.-Y. Tu [et al.] // *Acta Cryst.* – 2011. – V. E67, – P. m1475–m1476.
60. Wang Z.-Y. (Acetylacetonato-k²O,O')aqua[salicylaldehyde nicotinoylhydrazonato(2-)-k³O,N,O']manganese(III) / Z.-Y. Wang, S.-X. Liu, Z.-W. Fu // *Acta Cryst.* – 2008. – V. E64, – P. m371–m372.
61. Synthesis and Crystal Structure of a Fe(III) Complex with an Isonicotinyl Hydrazone Ligand, [Fe(N-Isonicotinamidosalicylaldimine)Cl₂] / J.-X. Wang, X.-Z. Li, L.-N. Zhu [et al.] // *J. Chem. Crystallogr.* – 2010. – V. 40, – P. 726–730.
62. Cis-Dioxido[N'-(2-oxidobenzylidene)pyridinium-4-carbohydrazidato-k³O,N',O']-vanadium(V) / G. H. Shahverdizadeh, S. W. Ng, E. R.T. Tiekink, B. Mirtamizdoust // *Acta Cryst.* – 2012. – V. E68, – P. m236.
63. Syntheses, structures and magnetic properties of azido- and phenoxobridged complexes of manganese containing tridentate aroylhydrazonebased ligands / H. Hosseini-Monfared, R. Bikas, J. Sanchiz [et al.] // *Polyhedron* – 2013. – V. 61, – P. 45–55.
64. Xu W.-X. Syntheses, crystal structures, and catalysis by polymeric dioxomolybdenum(VI) complexes with similar (iso)nicotinohydrazones / W.-X. Xu, Y.-M. Yuan, W.-H. Li // *Journal of Coordination Chemistry* – 2013. – V. 66, №. 15, – P. 2726–2735.
65. Synthesis, characterisation and computational studies on a novel one-dimensional arrangement of Schiff-base Mn₃ single-molecule magnet / P.-H. Lin, S. Gorelsky, D. Savard [et al.] // *Dalton Trans.* – 2010. – V. 39, – P. 7650–7658.
66. Zigzag Chain, Square Tetranuclear, and Polyoxometalate-Based Inorganic-

- Organic Hybrid Compounds - Molybdenum vs Tungsten / V. Vrdoljak, B. Prugovecki, D. Matkovic-Calogovic [et al.] // *Cryst. Growth Des.* – 2010. – V. 10, № 3, – P. 1373–1382.
67. Supramolecular Hexagon and Chain Coordination Polymer Containing the MoO_2^{2+} Core: Structural Transformation in the Solid State / V. Vrdoljak, B. Prugovecki, D. Matkovic-Calogovic [et al.] // *Cryst. Growth Des.* – 2011. – V. 11, – P. 1244–1252.
68. A novel 2D vanadium(V)-isonicotinohydrazide coordination polymer, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{AgN}_4\text{O}_8\text{V}$: Synthesis, structure, catalytic activity and DFT calculation / H. H. Monfared, S. Alavi, A. Farrokhi [et al.] *Polyhedron* – 2011. – V. 30, – P. 1842–1848.
69. Wang Y. Dichlorido[N' -(3,5-dichloro-2-hydroxybenzylidene)pyridine-4-carbohydrazide- kN](1,10-phenanthroline- $\text{k}^2\text{N},\text{N}'$)-cobalt(II) methanol monosolvate / Y. Wang, Z. Liu, B. Liu // *Acta Cryst.* – 2009. – V. E65, – P. m1594.
70. 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 // *Cryst. Growth Des.* – 2004. – V. 4, № 4, – P. 813–822.
71. Блэк Д. С. Подбор и синтез лигандов / Д. Ст. Блэк, А. Дж. Хартшорн // *Успехи химии.* –1975. – Т. XLIV, №2. – С. 260–305.
72. 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 // *Z. Kristallogr. NCS.* – 2010. – V. 225, – P. 79-80.
73. 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 // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 1991. – V. 30, No. 2, – P. 193 – 194.
74. Fe^{III} in a low-spin state in caesium bis[3-ethoxysalicylaldehyde 4-methylthiosemicarbazonato(2-)- $\text{k}^3\text{O}^2,\text{N}^1,\text{S}$]-ferrate(III) methanol monosolvate / R. E. Powell, C. H. Schwalbe, G. J. Tizzard, P. J. van Koningsbruggen // *Acta Cryst.* – 2014. – V. C70, – P. 595–598.
75. The crystallographic phase transition for a ferric thiosemicarbazone spin crossover complex studied by X-ray powder diffraction / S. Floquet, N. Guillou,

- P. Negrier [et al.] // *New J. Chem.* – 2006. – V. 30, – P. 1621–1627.
76. 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.
77. Xue L.-W. Synthesis, crystal structure, and antimicrobial activity of a novel trinuclear cadmium(II) complex derived from 2-ethoxysalicylaldehydethiosemicarbazone / L.-W. Xue, X. Wang, G.-Q. Zhao // *Synth. React. Inorg., Met.-Org., Nano-Met.Chem.* – 2012. – V. 42, – P. 1334–1338.
78. Nickel(II) complexes of polyhydroxybenzaldehyde N4-thiosemicarbazones: synthesis, structural characterization and antimicrobial activities / H. B. Shawish, M. Paydar, C.Y. Looi [et al.] // *Transition Met. Chem.* – 2014. – V. 39, – P. 81–94.
79. Light-Induced Bistability in Iron (III) Spin-Transition Compounds of 5 X-Salicylaldehyde Thiosemicarbazone (X=H, Cl, Br) / E.W.T. Yemeli, G.R. Blake, A.P. Douvalis [et al.] // *Chem. Eur. J.* 2010 DOI: 10.1002/chem.201002100
80. A neutral Fe(III) compound exhibiting a two-step spin transition and dielectric anomalies / Z.-Y. Li, J.-W. Dai, K.J. Gagnon [et al.] // *Dalton Trans.* – 2013. – V. 42, – P. 14685–14688.
81. Structural and spectral studies of a new copper(II) complex with a tridentate thiosemicarbazone ligand / S. Sen, S. Shit, S. Mitra, S.R. Batten // *Struct. Chem.* – 2008. – V. 19, – P. 137–142.
82. Chloride Complexation with Thiosemicarbazone Metal Complexes. A Solid State Study / P. X. Garcia-Reynaldos, S. Hernandez-Ortega, R. A. Toscano, J. Valdes-Martinez // *Supramolecular Chemistry.* – 2007. – V. 19, No. 8, – P. 613–619.
83. Bon V.V. The first square-planar copper(II) 1:2 complex with differently coordinated 2-hydroxybenzaldehyde 4-allylthiosemicarbazone ligands / V.V. Bon // *Acta Cryst.* – 2010. – V.C66, – P. m300–m302.
84. Novel Pd(II) coordination compounds involving 2-[(2-hydroxyphenyl)methylene]hydrazine-N-(2-propenyl)-carbothioamide as a ligand or pro-

- ligand: Synthesis, crystal structures and analytical application / S.I. Orsyk, V.V. Bon, O.O. Zholob [et al.] // *Polyhedron* – 2013. – V. 51, – P. 211–221.
85. Palladium(II) and platinum(II) complexes of 2-hydroxy acetophenone N(4)-ethylthiosemicarbazone – crystal structure and description of bonding properties / L. Papathanasis, M.A. Demertzis, P.N. Yadav [et al.] // *Inorg. Chim. Acta.* –2004. – V. 357, – P. 4113–4120.
86. Copper(II) and nickel(II) complexes of 5-methyl-2-hydroxyacetophenone N(4)-substituted thiosemicarbazones / E. Labisbal, K.D. Haslow, A. Sousa-Pedrares [et al.] // *Polyhedron* – 2003. – V. 22, – P. 2831–2837.
87. A trinuclear Palladium(II) complex with bridging 2-hydroxyacetophenone N4-ethylthiosemicarbazone ligands – an unusual dimethylformamide promoted deprotonation and aggregation / D. Kovala-Demertzi, N. Kourkoumelisa, D.X. West [et al.] // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 1998. – P. 861–863.
88. Latheef L. Synthesis, spectral and structural studies of novel binuclear Ni(II) complex of salicylaldehyde 3-azacyclothiosemicarbazone / L. Latheef, E.B. Seená, M.R.P. Kurup // *Inorg. Chim. Acta* – 2009. – V. 362, – P. 2515–2518.
89. Synthesis, structural and spectral characterization of Zn(II) complexes, derived from thiourea and thiosemicarbazide / S.I. Orsyk, V.V. Bon, O.O. Obolentseva [et al.] // *Inorg. Chim. Acta* – 2012. – V. 382, – P. 127–138.
90. Specificity of salicylaldehyde S-alkylisothiosemicarbazones coordination in palladium(II) complexes // M. Revenco, P. Bulmaga, E. Jora [et al.] // – 2014. – V. 80, – P. 250–255.
91. Iron(III) and nickel(II) complexes of O,N,N,O-chelating benzophenone thiosemicarbazone: Electrochemistry and in situ spectroelectrochemistry / Y. Kurt, A. Koca, M. Akkurt, B. Ülküseven // *Inorg. Chim. Acta* – 2012. – V. 388, – P. 148–156.
92. Syntheses, electronic structures, and EPR/UV-Vis-NIR spectroelectrochemistry of Nickel(II), Copper(II), and Zinc(II) complexes with a tetradentate ligand based on S-methylisothiosemicarbazide / V.B. Arion, P. Rapta, J. Telser [et al.] // *Inorg. Chem.* – 2011. – V. 50, – P. 2918–2931.
93. *Zh. Neorg. Khim. (Russ.) (Russ. J. Inorg. Chem.)* (2009), 54, 756

94. New template reactions of salicylaldehyde S-methyl-isothiosemicarbazone with 2-formylpyridine promoted by Ni(II) or Cu(II) metal ions / M.D. Revenco, O.V. Palamarciuc, P.N. Bourosh [et al.] // *Inorg. Chim. Acta.* – 2011. – V. 368, – P. 157–164.
95. Basuli F. Steric control of the coordination mode of the salicylaldehyde thiosemicarbazone ligand. Syntheses, structures, and redox properties of Ruthenium and Osmium complexes / F. Basuli, S.-M. Peng, S. Bhattacharya // *Inorg. Chem.* – 1997. – V. 36, – P. 5645-5647.
96. Variable coordination modes of benzaldehyde thiosemicarbazones – synthesis, structure, and electrochemical properties of some Ruthenium complexes / S. Dutta, F. Basuli, A. Castineiras [et al.] // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2008. – P. 4538–4546.
97. Lobana T.S. Synthesis of $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Cu}^{\text{II}}$ trinuclear complexes via redox reaction of Copper(I) across thiosemicarbazones coordinated to Ruthenium(II) / T.S. Lobana, G. Bawa, R.J. Butcher // *Inorg. Chem.* – 2008. – V. 47, – P. 1488 – 1495.
98. Thiosemicarbazones of ruthenium(II): Crystal structures of [bis(diphenylphosphino)butane]-[bis(pyridine-2-carbaldehydethiosemicarbazonato)] ruthenium(II) and [bis(triphenylphosphine)] [bis(benzaldehydethiosemicarbazonato)] ruthenium(II) / T.S. Lobana, G. Bawa, R.J. Butcher [et al.] // *Polyhedron* – 2006. – V. 25, – P. 2897–2903.
99. Structural and spectroscopic properties of Ru(II) complexes of 4-(aryl)thiosemicarbazones of thiophen-2-carbaldehyde / S. Naskar, S. Naskar, M.G.B. Drew [et al.] // *Polyhedron* – 2009. – V. 28, – P. 4101–4109.
100. First example of pyrrole-2-carbaldehyde thiosemicarbazone as tridentate dianion in $[\text{Pd}(\eta^3\text{-N}^4, \text{N}^3, \text{S-ptsc})(\text{PPh}_3)]$ complex / T. S. Lobana, G. Bawa, A. Castineiras, R. J. Butcher // *Inorg. Chem. Comm.* – 2007. – V.10, – P. 506–509
101. Synthesis and structural studies on di-oxovanadium(V) complexes of N(4)-substituted pyrazole based thiosemicarbazones / A. Hazra, A.K. Barik, S. Pal [et al.] // *Polyhedron* – 2007. – V. 26, – P. 773–781.
102. Wei L.-J. A New 2-((Z)-Thiosemicarbazidomethyl)-Quinolin-8-YL Acetate

- Ligand and its Cu(II) Complex: Syntheses, Structures and Characterizations / L.-J. Wei, H.-L. Gao, J.-Z. Cui // Phosphorus, Sulfur, and Silicon. – 2012. – V. 187, – P. 1101–1108.
103. The crystal and molecular structure of monothiosemicarbazidesilver(I) chloride / G.F. Gasparri, A. Mangia, A. Musatti, M. Nardelli // Acta Cryst. – 1968. – V. B24, – P. 367–374.
104. Habarurema G. Coordination of a Schiff base as an iminium-thiolate zwitterion to rhenium(I) / G. Habarurema, E.C. Hosten, R. Betz, T.I.A. Gerber // Inorg. Chem. Comm. – 2014. – V. 47, – P. 159–161.
105. Preparation and characterization of rhenium(I) complexes with thiosemicarbazone ligands derived from resorcinol / A. Núñez-Montenegro, R. Carballo, U. Abram, E.M. Vázquez-López // Polyhedron – 2013. – V. 65, – P. 221–228.
106. Gold complexes with thiosemicarbazones: reactions of bi- and tridentate thiosemicarbazones with dichloro[2-(dimethylaminomethyl) phenyl-C¹,N]gold(III), [Au(damp-C¹,N)Cl₂] / U. Abram, K. Ortner, R. Gust, K. Sommer // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 2000. – P. 735–744.
107. Synthesis, structure and biological evaluation of bis salicylaldehyde-4(N)-ethylthiosemicarbazone ruthenium(III) triphenylphosphine / R. Prabhakaran, P. Kalaivani, R. Jayakumar [et al.] // Metallomics. – 2011. – V. 3, – P. 42–48.
108. Synthesis, characterization and binding affinities of rhenium(I) thiosemicarbazone complexes for the estrogen receptor (α/β) / A. Núñez-Montenegro, R. Carballo, E.M. Vázquez-López // Journal of Inorganic Biochemistry – 2014. – V. 140, – P. 53–63.
109. Synthesis, crystal structures and luminescent properties of phenylmercury(II) complexes with thiohydrazone ligands having weak Hg...p and Hg...Hg interactions / S. Biswas, G. Mostafa, I.M. Steele [et al] // Polyhedron – 2009. – V. 28, – P. 1010–1016.
110. Functionalized Thiosemicarbazone Clusters of Copper(I) and Silver(I) / L.J. Ashfield, A.R. Cowley, J.R. Dilworth, P.S. Donnelly // Inorg. Chem. – 2004. – V. 43, – P. 4121–4123.
111. Sun Q. Hexakis(μ_3 -2-hydroxynaphthalene-1-carboxaldehyde thiosemicarbazonato k³N²:S:S)hexasilver(I) N,N-dimethylformamide tetrasolvate / Q.

- Sun, L. Chai, H. Liu, J. Wang // *Acta Cryst.* – 2013. – V. E69, – P. m50–m51.
112. Coinage metal derivatives of salicylaldehyde thiosemicarbazones: Synthesis, structures, bond isomerism and H-bonded networks / T.S. Lobana, S.Khanna, G. Hundal [et al.] // *Polyhedron* – 2009. – V. 28, – P. 1583–1593.
113. Coinage (Cu, Ag) metal derivatives of salicylaldehyde N-ethylthiosemicarbazone: synthesis, spectroscopy, and structures / T.S. Lobana, P. Kumari, I. Kaur [et al.] // *Journal of Coordination Chemistry* – 2012. – V. 65, – P. 1750–1764.
114. V.V. Bon $[\text{Cu}_3(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{OS})_3(\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{OS})]\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, a trinuclear heteroleptic copper(II) complex with N-allyl-N'-salicylidenethiosemicarbazone and its cyclization product: Synthesis and X-ray diffraction study / Bon V.V., Orysyk S.I., Pekhno V.I. // *Koord. Khim. (Russ.)* -2011. - 37, -P. 149-152.
115. Zeise W.C. Eine besondere Platinverbindung / W.C. Zeise // *Pogg. Ann. Phys. Chem.* – 1827. – V. 6, – P. 632.
116. Zeise W.C. Von der Wirkung zwischen Platinchlorid und Alkohol, und von den dabei entstehenden neuen Substanzen / W.C. Zeise // – 1831. – V. 21, – P. 497-541.
117. Doyle J.R. Platinum Olefin Coördination Compounds. I. The Structure of Dicyclopentadienedichloroplatinum(II) / J.R. Doyle, H.B. Jonassen // *J. Am. Chem. Soc.* – 1956. – V. 78, – P. 3965–3967.
118. Dewar M.J.S. A review of π complex theory / M.J.S Dewar // *Bull. Soc. Chim. France.* – 1951. – V. 18, – P. 71-79.
119. Chatt J. Olefin co-ordination compounds. Part III. Infra-red spectra and structure: attempted preparation of acetylene complexes / J. Chatt, L. A. Duncanson // *J. Chem. Soc.* – 1953. – P. 2939-2947.
120. Alderman P. R.H. The Crystal Structure of the Ethylene Complex $\text{trans}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{NH}(\text{CH}_3)_2)_2\text{C}_1\text{C}_2]$ / P. R.H. Alderman, P.G. Owston, J.M. Rowe // *Acta Cryst.* – 1960. – V. 13, – P.149.
121. Chatt J. Olefin co-ordination compounds. Part V. Some diene complexes of palladium(II) and their alkoxy-derivatives / J. Chatt, L.M. Vallarino, L. M. Venanzi // *J. Chem. Soc.* – 1957. – P. 3413-3416.
122. Calvin G. Organopalladium compounds / G. Calvin, G. E. Coates // *J. Chem.*

Soc. – 1960. – P. 2008-2016.

123. Baenziger N. C. The crystal structure of norbornadiene-dichloropalladium II / N. C. Baenziger, J. R. Doyle, C. Carpenter // Acta Cryst. – 1961. – V. 14, – P. 303-308.
124. Iber J.A. Crystal structure of the dimer of rhodium chloride 1,5-cyclooctadiene / J.A. Iber, R.G. Snyder // Acta Cryst. –1962. – V. 15, – P. 923-930.
125. Van den Hende J. H. The Structure of the Cuprous Chloride-Cycloöctadiene-1,5 Complex / J. H. van den Hende, William C. Baird // J. Am. Chem. Soc. – 1963. – V. 85, – P. 1009–1010.
126. Baenziger N. C. Metal-Olefin Compounds. VII. The Crystal and Molecular Structure of Cyclo-tetra- μ -chloro-tetrakis[bicyclo[2.2.1.]hepta-2 π ,5-dienecopper(I)] / N. C. Baenziger, H.L. Haight, J.R. Doyle // Inorg. Chem. – 1964. – V. 3, – P. 1535–1541.
127. Baenziger N. C. Metal-Olefin Compounds. VI. The Crystal Structure of Catena- μ -chloro-(cyclooctatetraene)copper(I) // N. C. Baenziger, H.L. Haight, J.R. Doyle // Inorg. Chem. – 1964. – V. 3, – P. 1529–1535.
128. Гельман А. Д. Комплексные соединения платины с ненасыщенными молекулами / А. Д. Гельман // Изд. АН СССР, М. – 1945. – С. 85.
129. Chatt J. The co-ordinate link in chemistry / J. Chatt // Nature. – 1950. – V. 165, – P. 637–638.
130. Рыбинская М. И. Металлорганические хелатные комплексы π - π - и π - n типов / М. И.Рыбинская, В. В.Кривых // Успехи химии. – 1984. – Т. LIII, №5. – С. 825–852.
131. Garrou P.E. Molybdenum carbonyl complexes of unsaturated tertiary phosphines / P.E. Garrou, G.E. Hartwell // J. Organometal. Chem. – 1973. – V. 55, No. 2, – P. 331–341.
132. Jensen K.A. Platinum Compounds of Alkadienes (Diolefins) / K.A. Jensen // Acta Chem. Scand. – 1953. – V. 7, – P. 866.
133. Heaton B.T. Olefin isomerisation by group via metals / B.T. Heaton, D.J.A. McCaffrey // J. Organometal. Chem. – 1974. – V. 66, No. 2, – P. C46–C48.
134. Atkinson L.K. Rhodium, palladium, and platinum complexes formed from 2,2,4-trimethylpent-3-en-1-ol / L.K. Atkinson, D.C. Smith // J. Chem. Soc. A.

- 1971. – P. 3592–3595.
135. Goodall D.C. Metal complexes of unsaturated sulphides. Part I. Complexes of ligands containing the but-3-enyl and pent-4-enyl groups / D.C. Goodall // *J. Chem. Soc. A.* – 1968. – P. 887-890.
136. Шульпин Г. Б. Ферроценофаны / Г. Б. Шульпин, М. И. Рыбинская // *Успехи химии.* – 1974. – Т. 43, – С. 1524–1554.
137. М.И. Рыбинская, В.В. Кривых, О.В. Гусев, Е.С. Ильминская // *Изв. АН СССР, Сер. хим.* – 1981, – С. 2839.
138. Лобач М.И. π -аллильные комплексы переходных металлов / М.И. Лобач, Б.Д. Бабицкий и В.А. Кормер // *Успехи химии.* – 1974. – Т. 36, – С. 1158–1199.
139. Dibenzo[a,d]cycloheptenyl dibenzophosphole palladium dichloride: Synthesis, X-ray-crystal structure and application in the Suzuki–Miyaura coupling / C. Thoumazet, L. Ricard, H. Grutzmacherb, P. Le Floch // *Chem. Commun.* – 2005. – P. 1592–1594.
140. Chiral Diene as the Ligand for the Synthesis of Axially Chiral Compounds via Palladium-Catalyzed Suzuki-Miyaura Coupling Reaction / S.-S. Zhang, Z.-Q. Wang, M.-H. Xu, G.-Q. Lin // *Org. Lett.* – 2010. – V. 12, No. 21, – P. 5546–5549.
141. Nilsson P. Highly Regioselective, Sequential, and Multiple Palladium-Catalyzed Arylations of Vinyl Ethers Carrying a Coordinating Auxiliary: An Example of a Heck Triarylation Process / P. Nilsson, M. Larhed, A. Hallberg // *J. Am. Chem. Soc.* – 2001. – V. 123, – P. 8217–8225.
142. Synthesis, crystal structure, studies in solution and cytotoxicity of two new fluorescent Platinum(II) compounds containing anthracene derivatives as a carrier ligand / P. Marques-Gallego, H. den Dulk, J. Brouwer [et al.] // *Inorg. Chem.* – 2008. – V. 47, No. 23, – P. 11171–11179.
143. Cluster self-assembly of centered cubes of copper(I) with dialkyldithiophosphate ligands. X-ray structures of $[\text{Cu}_8(\text{DDP})_6(\mu_8\text{-X})]\text{PF}_6$ (DDP = $\text{S}_2\text{P}(\text{OiPr})_2$; X = Cl or Br) and their relationship to oxide and sulfide centered zinc(II) dialkyldithiophosphates, $[\text{Zn}_4(\text{DDP})_6(\mu_4\text{-S or O})]$ / C.W. Liu, M.D. Irwin, A.A. Mohamed, J.P. Fackler // *Inorg. Chim. Acta.* – 2004. – V. 357, – P. 3950–3956.

144. Anion-templated syntheses of octanuclear silver clusters from a silver dithiophosphate chain / C.W. Liu, H.-W. Chang, C.-S. Fang [et al.] // *Chem. Commun.* – 2010. – V. 46, – P. 4571–4573.
145. Synthesis and X-ray structures of octanuclear silver(I) cluster $[\text{Ag}_8(\mu_6\text{-S})\{\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\}_6]$ and its copper(I) analogue $[\text{Cu}_8(\mu_8\text{-S})\{\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\}_6]$ / K. Matsumoto, R. Tanaka, R. Shimomura, Y. Nakao // *Inorg. Chim. Acta.* – 2000. – V. 304 – P. 293–296.
146. Functionalised Silver Chalcogenide Clusters / R. Langer, B. Breitung, L. Wünsche [et al.] // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2011. – V. 637, – P. 995–1006.
147. Unexpected 1D self-assembly of carbonate-templated sandwich-like macrocycle-based $\text{Ag}_{20}\text{S}_{10}$ luminescent nanoclusters / K. Zhou, C. Qin, X.-L. Wang [et al.] // *Cryst. Eng. Comm.* – 2014. – V. 16, – P. 7860–7864.
148. A temperature-sensitive luminescent Ag_{20} nanocluster templated by carbonate in situ generated from atmospheric CO_2 fixation / S. Yuan, Y.-K. Deng, X.-P. Wang, D. Sun // *New J. Chem.* – 2013. – V. 37, – P. 2973–2977.
149. Tetrahedral-shaped anions as a template in the synthesis of high-nuclearity Silver(I) dithiophosphate clusters / J.-H. Liao, H.-W. Chang, H.-C. You [et al.] // *Inorg. Chem.* – 2011. – V. 50, – P. 2070–2072.
150. Polyoxometalate clusters, nanostructures and materials: From self-assembly to designer materials and devices / D. L. Long, E. Burkholder, L. Cronin // *Chem. Soc. Rev.* – 2007, – V. 36, – P. 105-121.
151. Assembly of a luminescent core–shell nanocluster featuring a $\text{Ag}_{34}\text{S}_{26}$ shell and a $\text{W}_6\text{O}_{21}^{6-}$ polyoxoanion core / K. Zhou, C. Qin, H.-B. Li [et al.] // *Chem. Commun.* – 2012. – V. 48, – P. 5844–5846.
152. 3d–4f Clusters with large spin ground states and SMM behaviour / V. Baskar, K. Gopal, M. Helliwell [et al.] // *Dalton Trans.* – 2010. – V. 39, – P. 4747–4750.
153. Two 3d–4f nanomagnets formed via a two-step in situ reaction of picolinaldehyde / J.-L. Liu, Y.-C. Chen, Q.-W. Li [et al.] // *Chem. Commun.* – 2013. – V. 49, – P. 6549–6551.
154. Platinum compounds: a new class of potent antitumor agents / B. Rosenberg, L. VanCamp, J.E. Trosko, V.H Mansour // *Nature* – 1969. – V. 222, – P. 385–686.

155. Martindale: The Complete Drug Reference / S.C. Sweetman (editor). – Pharmaceutical Press, London, 2009.
156. 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 [et al.] // Br. J. Cancer. – 1993. – V. 68, – P. 789–792.
157. Cisplatin neuropathy: clinical, electrophysiologic, morphologic, and toxicologic studies / S.W. Thompson, L.E. Davis, M. Kornfeld [et al.] // Cancer. – 1984. – V. 54, – P. 1269–1275.
158. Daugaard G. Cisplatin nephrotoxicity / G. Daugaard, U. Abildgaard // Cancer Chemoter. Pharmacol. – 1989. – V. 25, – P. 1–9.
159. Ravi R. Mechanism of cisplatin ototoxicity: antioxidant system / R. Ravi, S.M. Somani, L. Rybak // Pharmacology & Toxicology – 1995. – V. 76, – P. 386–394.
160. Kelland L. The resurgence of platinum-based cancer chemotherapy / L. Kelland // Nature Reviews Cancer – 2007. – V. 7, – P. 573–584.
161. The status of platinum anticancer drugs in the clinic and in clinical trials / N.J. Wheate, S. Walker, G.E. Craig, R. Oun // Dalton Trans. – 2010. – V. 39, – P. 8113–8127.
162. The structure of the antitumor complex cis-(diammino) (1,1-cyclobutanedicarboxylato)-Pt(II): X ray and nmr studies / S. Neidle, I.M. Ismail, P. J. Sadler // J. Inorg. Biochem. – 1980. – V. 13, – P. 205–212.
163. Ring-opening reactions of the anticancer drug carboplatin: NMR characterization of cis-[Pt(NH₃)₂(CBDCA-O)(5'-GMP-N7)] in solution / U. Frey, J.D. Ranford, P.J. Sadler // Inorg. Chem. – 1993. – V. 32, – P. 1333–1340.
164. Mechanism of cytotoxicity of anticancer platinum drugs: evidence that cis-diamminedichloroplatinum(II) and cisdiammine-(1,1-cyclobutanedicarboxylato) platinum(II) differ only in the kinetics of their interaction with DNA / R.J.Knox, F. Friedlos, D.A. Lydall, J.J. Roberts // Cancer Res. – 1986. – V. 46, – P. 1972–1979.
165. 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. 104, – P. 165–178.
166. Gielen M. *Metallotherapeutic Drugs and Metal-Based Diagnostic Agents: The Use of Metals in Medicine* / M. Gielen (Editor), E.R.T. Tiekink (Editor) – John Wiley & Sons, 2005. – P. 399.
167. Palladium coordination compounds as anti-viral, anti-fungal, anti-microbial and anti-tumor agents / A. Garoufis, S.K. Hadjikakou, N. Hadjiliadis // *Coord. Chem. Reviews.* – 2009. – V. 253, – P. 1384–1397.
168. 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.] // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1991. – P. 195-201.
169. In vitro cytostatic activity of palladium(II) and platinum(II) halide complexes with thiocarbamic esters / A. Furlani, V. Scarcia, G. Faraglia [et al.] // *Inorg. Chim. Acta.* – 1983. – V. 79, – P. 300–301.
170. In vitro effect of Pt and Pd mercaptopyridine complexes / M. Carrara, T. Berti, S. D'Ancona [et al.] // *Anticancer Res.* – 1997. – V. 17, – P. 975–980.
171. Kjaer A. Paper chromatography of thioureas / A. Kjaer, K. Rubinstein // *Acta Chem. Scand.* – 1953. – V. 7, No 3. – P. 528–536.
172. Henry R.A. Miscellaneous derivatives of morpholine / R .A. Henry, W. M. Dehn // *J. Am. Chem. Soc.* – 1950. – V. 72, No 6. – P. 2806–2807.
173. Бонь В.В. Синтез, будова, властивості координаційних сполук Rh(III) та Pd(II) з ароматичними похідними саліцилальдімінів та карботіоамідів: дис. на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук: спец. 02.00.01 «Неорганічна хімія» / В.В. Бонь. – К., 2007. – 50 с.
174. Орисик С.І. Синтез, будова, властивості та використання координаційних сполук Rh(III) з гідразонами саліцилового альдегіду: дис. на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук: спец. 02.00.01 «Неорганічна хімія» / С.І. Орисик. – К., 2002. – 32 с.
175. Synthesis of Triazolothienopyrimidine Derivatives / S. M. Khripak, R. I. Vas'kevich, Yu. L. Zborovskii, V. I. Staninets // *Russ. Journ. Org. Chem.* – 2000. – V. 36, No. 3. – P. 430-432.
176. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических

- соединений / В. А Климова– М. Химия, 1967.-С.19-55, 101-107.
177. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений / Э. Ливер; [пер. с. англ.]; в 2-х частях. – М.: Мир, 1987. –493 с.
178. Нефедов В.И. Применение рентгеноэлектронной спектроскопии для исследования координационных соединений / В.И. Нефедов // Координац. химия. –1975. – Т. 1, №3. –С. 291–318.
179. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений / В.И. Нефедов // М.: Химия. –1984. –256 с.
180. 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 // Укр. хим. журн.– 2008. – т. 72, № 10. – С.65–77.
181. Формирование хлораквакомплексов 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 [и др.] // М.:Наука, Журн. неорган. химии 2010. – Т. 55, № 7. –С. 1145–1152.
182. Статистические методы в экспериментальной физике / Под ред. А.А. Тяпкина, [пер. с. англ.]; М.:Атомиздат. – 1976. –335 с.
183. Bruker. SAINT. Bruker AXS Inc. // Madison, Wisconsin, USA, 2002.
184. Sheldrick G.M. SADABS. // University of Gottingen, Germany, 2003.
185. Bruker. SHELXTL. Bruker AXS Inc. // Madison, Wisconsin, USA, 2001.
186. A.L. Spek, PLATON, University of Utrecht, The Netherlands, 2002.
187. Фишер Э. π-комплексы металлов / Э. Фишер, Г. Вернер, – Мир, Москва, 1968.
188. Pearson R. G. Antisymbiosis and the Trans Effect / R. G. Pearson // Inorg. Chem. – 1973. – V. 12, No. 3. – P. 712-713.
189. Hartley F. R. The cis- and trans-Effects of Ligands / F. R. Hartley // Chem. Soc. Rev. –1973. – V.2, – P. 163-179.
190. Bondi A. Van der Waals Volumes and Radii / A. Bondi // J. Phys. Chem. – 1964. – V. 68, – P. 441–451.
191. 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 [et al.] // *Polyhedron* – 2007. – V. 26, – P. 2935–2941.
192. 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 [et al.] // *Polyhedron* – 2012. – V. 38, – P. 15–25.
193. 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 // *J. Phys. Chem. A* – 2006. . – V. 110, – P. 2396–2410.
194. 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 [et al.] //, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1984. – P. 1349–1356.
195. Майофис Л. С. Технология химико-фармацевтических препаратов / Майофис Л.С. – Л. МЕДГИЗ, 1968. 539 с.
196. Dicopper complex of *p*-tert-butylcalix8arene bearing acylhydrazone pendant domains / C.-G. Yan, J. Han, L. Li, D.-M. Liu // *Journal of Coordination Chemistry* – 2009. – V. 62, – P. 825–832.
197. Synthesis and Structure of a New Tetrakis(pentafluorophenyl)borate Salt of the Silver(I) Cation with Novel Trigonal Planar Tris(benzene) Coordination / K. Ogawa, T. Kitagawa, S. Ishida, K. Komatsu // *Organomet.* – 2005. – V. 24, No. 20, – P. 4842–4844.
198. Казицына Л.А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР- спектроскопии в органической химии / Л.А. Казицына, Н.Б. Куплетская; – М.: Высш. шк., 1971. – 264 с.
199. Burgi H.-B. Structure correlation H.-B. Burgi, J. D. Dunitz / – VCH Publishers, Inc. New York, (USA), 1994. – V. 1, appendix A.
200. Barlett P.D. Reactions of elemental sulfur. I. The uncatalyzed reaction of sulfur with triarylphosphines / P.D. Barlett, G. Meguerian // *J. Am. Chem. Soc.* – 1956. – V. 78 – P. 3710–3715.
201. Solution self-assembly, spontaneous deprotonation, and crystal structures of bipyrazolate-bridged metallomacrocycles with dimetal centers / S.-Y. Yu, H.-

- P. Huang, S-H. Li [et. al.] // *Inorg. Chem.* – 2005. – V. 44, – P. 9471–9488.
202. Mosmann T. Rapid colorimetric assay for cellular growth and survival: application to proliferation and cytotoxic assays / T. Mosmann // *J Immunol Methods* -1983. –V. 65, N 1-2. -P. 55-63.
203. Nicoletti I. A rapid and simple method for measuring thymocyte apoptosis by propidium iodide staining and flow cytometry / I. Nicoletti, G. Migliorati, M.C. Pagliacci // *J. Immunol. Methods.* – 1991. –V. 139, N 2. -P. 271-280.
204. Синтез, спектральные свойства и структура комплексов палладия(II) с 3-метил-4-амино-1,2,4-триазол-2-ин-5-тионом С. П. Грап, А. П. Курбакова, Л. Г. Кузьмина, И. А. Ефименко [и др.]// *Коорд. хим.* 1995. – Т. **21**, №10 – С. 803–811.
205. Development of organometallic (organo-transition metal) pharmaceuticals / C. S. Allardyce, A. Dorcier, C. Scolaro, P. J. Dyson // *Applied Organometallic Chemistry* – 2005. –V. 19, No. 1, –P. 1–10.
206. Dyson P. J. Metal-based antitumour drugs in the post genomic era / P. J. Dyson, G. Sava // *Dalton Transactions* – 2006. – V. 16, – P. 1929–1933.
207. Transition metal based anticancer drugs / K. B. Garbutcheon-Singh, M. P. Grant, B. W. Harper [et al] // *Current Topics in Medicinal Chemistry* – 2011. –V. 11, –P. 521–542.
208. X-ray structure of the major adduct of the anticancer drug cisplatin with DNA: cis-[Pt(NH₃)₂ {d(pGpG)}] / S. E. Sherman, D. Gibson, H.-J. Wang, S. J. Lippard // *Science* – 1985. –V. 230, no. 4724, –P. 412–417.
209. Eastman A. The formation, isolation and characterization of DNA adducts produced by anticancer platinum complexes / A. Eastman // *Pharmacology and Therapeutics* –V. 34, no. 2, –P. 155–166.
210. Sedletska Y. Cisplatin is a DNA-damaging antitumour compound triggering multifactorial biochemical responses in cancer cells: importance of apoptotic pathways / Y. Sedletska, M.-J. Giraud-Panis, J.-M. Malinge // *Current Medicinal Chemistry: Anti-Cancer Agents* – 2005. –V. 5, no. 3, –P. 251–265.
211. Cell-Based Assays for Identification of Novel Double-Strand Break-Inducing Agents / Heather M. Dunstan, Catherine Ludlow, Sondra Goehle [et al.] // *Journal of the National Cancer Institute* – 2002. – V. 94, – P. 88-94.

Додаток А

Таблиця А1а – дані рентгеноструктурного експерименту.

Сполука	2.1	2.2	2.3
Емпірична формула	$C_8H_{16}N_2O_2SCl_2Pd$	$C_8H_{14}N_2OSCl_2Pt$	$C_8H_{16}N_2SCl_2Pd$
Молекулярна маса	381.59	452.26	349.59
Крист. система, просторова група	Орторомбічна, $Pna2_1$	Орторомбічна, $Pbcn$	Моноклінна, $P2_1/n$
Параметри елементарної комірки (Å)	a = 10.2619(12) b = 15.2343(18) c = 8.5003(10)	a = 14.0929(11) b = 14.4712(11) c = 12.3842(9)	a = 11.6260(7) b = 9.0171(6) c = 13.1012(8) $\beta = 107.823(3)$
Об'єм елементарної комірки, Å ³	1328.9(3)	2525.6(3)	1307.52(14)
Z, розрахована густина мг/мм ³	4, 1.907	8, 2.379	4, 1.776
Коефіцієнт поглинання, мм ⁻¹	1.943	11.676	1.955
F(000)	760.0	1696.0	696.0
Розмір кристалу, мм*мм*мм	0.813 × 0.054 × 0.047	0.506 × 0.087 × 0.058	0.167 × 0.13 × 0.061
Діапазон θ для колекції даних, °	2.39 – 26.36	2.02 – 25	2.05 – 26.5
Обмеження індексів	$-12 \leq h \leq 12,$ $-19 \leq k \leq 13,$ $-10 \leq l \leq 10$	$-16 \leq h \leq 16,$ $-17 \leq k \leq 17,$ $-14 \leq l \leq 14$	$-12 \leq h \leq 14,$ $-10 \leq k \leq 11,$ $-16 \leq l \leq 15$
Накопичені відбиття / унікальні	7282 / 2522 $R_{int} = 0.0302$	33349 / 2216 $R_{int} = 0.1018$	10030 / 2695 $R_{int} =$ 0.0492
Завершеність до θ_{max} , %	0.998	0.995	0.993
Макс/мін пропускання	0.9142 / 0.3011	0.5508 / 0.0667	0.8901 / 0.7361
Дані / обмеження / параметри	2522/1/145	2216/0/136	2695/0/130
Критерій узгодження F^2	1.047	1.016	1.013
Кінцевий R індекс [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0262,$ $wR_2 =$ 0.0476	$R_1 = 0.0576,$ $wR_2 = 0.1360$	$R_1 = 0.0361,$ $wR_2 = 0.0556$
Індекс R (всі дані)	$R_1 = 0.0325,$ $wR_2 =$ 0.0490	$R_1 = 0.0891,$ $wR_2 = 0.1544$	$R_1 = 0.0678,$ $wR_2 = 0.0644$
Найб. та найм. дифракційні піки, e.Å ⁻³	0.42/-0.41	4.77/-2.24	0.47/-0.49

Таблиця А1б – дані рентгеноструктурного експерименту.

Сполука	2.4	2.5	2.6
Емпірична формула	$C_8H_{16}N_2SCl_2Pt$	$C_8H_{14}AgN_3O_4S$	$C_8H_{18.50}AgN_3O_{6.25}S$
Молекулярна маса	438.28	356.15	396.69
Крист. система, просторова група	Моноклінна, $P2_1/n$	Моноклінна, $P 2_1/n$	Моноклінна $C 2/c$
Параметри елементарної комірки (Å)	a = 11.6113(6) b = 8.8952(5) c = 12.9939(7) $\beta = 107.373(3)$	a = 9.9371(8) b = 8.0707(6) c = 15.8743(16) $\beta = 102.247(5)$	a = 27.7342(9) b = 7.4503(2) c = 14.6365(5) $\beta = 110.6960(10)$
Об'єм елементарної комірки, Å ³	1280.85(12)	1244.14(19)	2829.15(15)
Z, розрахована густина мг/мм ³	4, 2.273	4, 1.901	8, 1.863
Коефіцієнт поглинання, мм ⁻¹	11.501	1.795	1.600
F(000)	824.0	712	1604
Розмір кристалу, мм*мм*мм	0.114 × 0.107 × 0.091	0.38×0.07×0.03	0.67×0.12×0.11
Діапазон θ для колекції даних, °	2.07 – 26.51	2.23 – 26.00	1.57 – 27.50
Обмеження індексів	$-14 \leq h \leq 14,$ $-7 \leq k \leq 10,$ $-16 \leq l \leq 16$	$-11 \leq h \leq 12,$ $-9 \leq k \leq 9,$ $-19 \leq l \leq 17$	$-27 \leq h \leq 36,$ $-9 \leq k \leq 9,$ $-18 \leq l \leq 19$
Накопичені відбиття / унікальні	10351 / 2623 $R_{int} = 0.0561$	8551 / 2420	13106 / 3246
Завершеність до θ_{max} , %	0.984	0.993	0.997
Макс/мін пропускання	0.4209 / 0.3539	0.9481 / 0.5488	0.8475 / 0.4137
Дані / обмеження / параметри	2623/0/115	2420/0/154	3246 / 0 / 183
Критерій узгодження F^2	1.011	1.019	1.108
Кінцевий R індекс [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0345, wR_2 =$ 0.0631	$R_1 = 0.0423,$ $wR_2 = 0.0883$	$R_1 = 0.0285, wR_2 =$ 0.0319
Індекс R (всі дані)	$R_1 = 0.0548, wR_2 =$ 0.0670	$R_1 = 0.0885,$ $wR_2 = 0.1015$	$R_1 = 0.0885, wR_2 =$ 0.0593
Найб. та найм. дифракційні піки, e.Å ⁻³	2.10/-0.99	0.451 / -0.819	1.128 / -0.805

Таблиця А1в – дані рентгеноструктурного експерименту.

Сполука	2.7	2.8	2.9
Емпірична формула	$C_{96}H_{192}Ag_{12}N_{24}S_{12}$	$C_{20}H_{26}Cl_2CuN_6O_4$	$C_{122}H_{122}Cu_4N_{20}O_{34}$
Молекулярна маса	4438.29	548.91	2666.55
Крист. система, просторова група	Моноклінна P 2/n	Триклінна, P-1	Триклінна P 1
Параметри елементарної комірки (Å)	a = 18.7522(4) b = 21.9758(5) c = 23.1003(5) $\beta = 91.5070(10)$	a = 9.0851(13) b = 11.1133(14) c = 12.5800(16) $\alpha = 74.909(7)$ $\beta = 83.263(7)$ $\gamma = 87.060(7)$	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	9516.2(4)	1217.6(3)	3031.28(16)
Z, розрахована густина мг/мм ³	2, 1.782	2, 1.497	1, 1.461
Коефіцієнт поглинання, мм ⁻¹	1.726	1.155	0.782
F(000)	4480	566	1382
Розмір кристалу, мм*мм*мм	0.2 × 0.15 × 0.1	0.3 × 0.12 × 0.1	0.641 × 0.094 × 0.034
Діапазон θ для колекції даних, °	0.93 – 26.00	1.69 – 26.00	1.535 – 28.708
Обмеження індексів	$-23 \leq h \leq 23,$ $-27 \leq k \leq 27,$ $-28 \leq l \leq 23$	$-11 \leq h \leq 8,$ $-13 \leq k \leq 13,$ $-15 \leq l \leq 15$	$-17 \leq h \leq 17,$ $-18 \leq k \leq 17,$ $-23 \leq l \leq 18$
Накопичені відбиття / унікальні	114884 / 18713	18375 / 4746	48526 / 22845
Завершеність до θ_{\max} , %	1.000	0.992	0.997
Макс/мін пропускання	0.8464 / 0.7241	0.8933 / 0.7233	0.974 / 0.634
Дані / обмеження / параметри	18713 / 88 / 986	4746 / 0 / 298	22845 / 45 / 1629
Критерій узгодження F ²	1.175	1.070	1.071
Кінцевий R індекс [I > 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0769, wR ₂ = 0.2155	R ₁ = 0.1102, wR ₂ = 0.3426	R ₁ = 0.0447, wR ₂ = 0.1012
Індекс R (всі дані)	R ₁ = 0.1113, wR ₂ = 0.2347	R ₁ = 0.1471, wR ₂ = 0.3280	R ₁ = 0.0665, wR ₂ = 0.1086
Найб. та найм. дифракційні піки, e.Å ⁻³	2.811 / -3.145	2.798 / -1.085	0.791 / -0.733

Таблиця А1Г – дані рентгеноструктурного експерименту.

Сполука	2.10	2.11	2.12
Емпірична формула	$C_{30}H_{30}Cl_2Cu_2N_4O_6$	$C_{30}H_{26}Cl_2Cu_2N_4O_4$	$C_{40}H_{35}Cu_2N_6O_5$
Молекулярна маса	740.56	704.53	806.82
Крист. система, просторова група	Моноклінна P2(1)/c	Моноклінна P2(1)/c	Моноклінна C 2/c
Параметри елементарної комірки (Å)	a = 8.4107(3) b = 15.0354(5) c = 24.4909(8) β = 94.696(2)	a = 11.3687(5) b = 13.2373(5) c = 10.0177(5) β = 99.034(2)	a = 25.3080(8) b = 7.3162(2) c = 19.0803(5) β = 92.376(3)
Об'єм елементарної комірки, Å ³	3086.68(18)	1488.87(11)	3529.84(17)
Z, розрахована густина мг/мм ³	4, 1.594	2, 1.572	4, 1.518
Коефіцієнт поглинання, мм ⁻¹	1.601	1.650	1.260
F(000)	1512	716	1660
Розмір кристалу, мм*мм*мм	0.42×0.34×0.14	0.62×0.17×0.06	0.84×0.11×0.05
Діапазон θ для колекції даних, °	1.67 – 26.00	2.38 – 25.99	1.61 – 26.00
Обмеження індексів	-10 ≤ h ≤ 10, -18 ≤ k ≤ 18, -29 ≤ l ≤ 30	-14 ≤ h ≤ 13, -15 ≤ k ≤ 16, -12 ≤ l ≤ 12	-31 ≤ h ≤ 31, -8 ≤ k ≤ 9, -23 ≤ l ≤ 23
Накопичені відбиття / унікальні	43867 / 6075	19565 / 2923	24722 / 3451
Завершеність до θ_{max} , %	0.999	0.999	0.999
Макс/мін пропускання	0.8069 / 0.5522	0.9017 / 0.4296	0.9374 / 0.4160
Дані / обмеження / параметри	6075 / 4 / 501	2923 / 190 / 0	3451 / 240 / 0
Критерій узгодження F ²	1.078	1.020	1.045
Кінцевий R індекс [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0251, wR ₂ = 0.0653	R ₁ = 0.0418, wR ₂ = 0.0755	R ₁ = 0.0421, wR ₂ = 0.0832
Індекс R (всі дані)	R ₁ = 0.0333, wR ₂ = 0.0680	R ₁ = 0.0745, wR ₂ = 0.0827	R ₁ = 0.0884, wR ₂ = 0.0653
Найб. та найм. дифракційні піки, e.Å ⁻³	0.370 / -0.301	0.263 / -0.521	0.541 / -0.680

Таблиця А1д – дані рентгеноструктурного експерименту.

Сполука	2.13	2.14	2.15
Емпірична формула	$C_{30}H_{28}AgN_5O_7$	$C_{26}H_{24}Ag_2N_8O_{11}$	$C_{26}H_{24}AgN_7O_8$
Молекулярна маса	678.44	840.27	670.39
Крист. система, просторова група	Моноклінна, C2	Триклінна P -1	Моноклінна P 2 ₁ /c
Параметри елементарної комірки (Å)	a = 23.0446(11) b = 5.5249(3) c = 23.7492(11) β = 112.355(3)	a = 7.02650(10) b = 10.7991(2) c = 19.1181(4) α = 81.0980(10) β = 85.3950(10) γ = 85.3390(10)	a = 11.9586(4) b = 12.7964(4) c = 18.5221(5) β = 105.473(2)
Об'єм елементарної комірки, Å ³	2796.5(2)	1425.08(4)	2731.65(15)
Z, розрахована густина мг/мм ³	4, 1.611	2, 1.958	4, 1.630
Коефіцієнт поглинання, мм ⁻¹	0.779	1.452	0.801
F(000)	1384	836	1360
Розмір кристалу, мм*мм*мм	0.61 × 0.07 × 0.06	0.37 × 0.16 × 0.05	0.52 × 0.16 × 0.14
Діапазон θ для колекції даних, °	1.78 – 26.40	1.91 – 26.50	1.77 – 26.43
Обмеження індексів	-28 ≤ h ≤ 28, -6 ≤ k ≤ 6, -28 ≤ l ≤ 29	-8 ≤ h ≤ 8, -12 ≤ k ≤ 13, -23 ≤ l ≤ 23	-14 ≤ h ≤ 14, -15 ≤ k ≤ 15, -23 ≤ l ≤ 23
Накопичені відбиття / унікальні	22025 / 5605	20732 / 5888	22170 / 5580
Завершеність до θ _{max} , %	0.997	0.995	
Макс/мін пропускання	0.9562 / 0.6483	0.9362 / 0.6148	0.8989 / 0.6826
Дані / обмеження / параметри	5605 / 1 / 377	5888 / 58 / 469	5580 / 4 / 395
Критерій узгодження F ²	0.976	1.020	1.005
Кінцевий R індекс [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0432, wR ₂ = 0.0636	R ₁ = 0.0365, wR ₂ = 0.0675	R ₁ = 0.0365, wR ₂ = 0.0803
Індекс R (всі дані)	R ₁ = 0.0579 wR ₂ = 0.0796	R ₁ = 0.0532, wR ₂ = 0.0716	R ₁ = 0.0795, wR ₂ = 0.0917
Найб. та найм. дифракційні піки, e.Å ⁻³	0.788 / -0.824	1.144 / -1.069	0.409 / -0.497

Таблиця А1е – дані рентгеноструктурного експерименту.

Сполука	2.16	2.17	2.18
Емпірична формула	$C_{11}H_{14}ClCuN_3O_2S$	$C_{44}H_{48}N_{14}Ni_2O_{12}S_4$	$C_{16}H_{16}N_4NiOS$
Молекулярна маса	351.30	1210.62	371.10
Крист. система, просторова група	Триклінна P -1	Триклінна P 2 ₁ /c	Моноклінна P2 ₁ /c
Параметри елементарної комірки (Å)	a = 8.5533(4) b = 8.9987(4) c = 9.5524(4) α = 92.292(2) β = 108.810(2) γ = 98.182(2)	a = 10.5933(17) b = 27.332(3) c = 20.177(3) α = 90.00 β = 103.770(12) γ = 90.00	a = 4.9771(4) b = 14.8027(9) c = 21.2724(17) β = 93.893(3)
Об'єм елементарної комірки, Å ³	685.98(5)	5674.1(14)	1563.6(2)
Z, розрахована густина мг/мм ³	2, 1.701	4, 1.417	4, 1.576
Коефіцієнт поглинання, мм ⁻¹	1.939	0.879	1.383
F(000)	358	2504	768
Розмір кристалу, мм*мм*мм	0.47×0.13×0.09	0.1 × 0.02 × 0.01	0.63×0.15×0.14
Діапазон θ для колекції даних, °	2.26 – 30.00	2.86 – 20.00	1.68 – 25.00
Обмеження індексів	-12 ≤ h ≤ 12, -12 ≤ k ≤ 12, -13 ≤ l ≤ 13	-10 ≤ h ≤ 10, -26 ≤ k ≤ 26, -19 ≤ l ≤ 19	-5 ≤ h ≤ 5, -17 ≤ k ≤ 16, -25 ≤ l ≤ 24
Накопичені відбиття / унікальні	14013 / 3929	34742 / 5282	11363 / 2742
Завершеність до θ_{\max} , %	0.982	0.997	0.999
Макс/мін пропускання	0.8449 / 0.4627	0.9913/ 0.9172	0.8299 / 0.4737
Дані / обмеження / параметри	3929 / 0 / 172	5282 / 22 / 689	2742 / 18 / 263
Критерій узгодження F ²	1.031	0.957	1.059
Кінцевий R індекс [I>2 σ (I)]	R ₁ = 0.0414, wR ₂ = 0.0777	R ₁ = 0.0810, wR ₂ = 0.1475	R ₁ = 0.0238, wR ₂ = 0.0574
Індекс R (всі дані)	R ₁ = 0.0738, wR ₂ = 0.0840	R ₁ = 0.1992, wR ₂ = 0.1817	R ₁ = 0.0315, wR ₂ = 0.0600
Найб. та найм. дифракційні піки, e.Å ⁻³	0.396 / -0.363	0.446 / -0.351	0.347 / -0.314

Таблиця А1ж – дані рентгеноструктурного експерименту.

Сполука	2.19	2.20	2.21
Емпірична формула	$C_{22}H_{24}FeN_7O_5S_2$	$C_{24}H_{30}ClCoN_6O_3S_2$	$C_{11}H_{13}AgN_4O_4S$
Молекулярна маса	586.45	609.04	405.18
Крист. система, просторова група	Триклінна P-1	Триклінна P-1	Тригональна R 3 c
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) $\alpha = 87.543(4)$ $\beta = 82.371(5)$ $\gamma = 86.872(5)$	a = 30.0852(10) b = 30.0852(10) c = 9.0538(3)
Об'єм елементарної комірки, Å ³	1302.3(2)	1322.6(5)	7096.9(5)
Z, розрахована густина мг/мм ³	2, 1.496	2, 1.529	18, 1.706
Коефіцієнт поглинання, мм ⁻¹	0.787	0.947	1.429
F(000)	606	632	3636
Розмір кристалу, мм*мм*мм	0.07×0.046×0.02	0.5×0.4×0.3	0.274×0.071×0.070
Діапазон θ для колекції даних, °	1.83 – 25.24	1.65 – 27.50	3.056 – 26.594
Обмеження індексів	$-12 \leq h \leq 12,$ $-12 \leq k \leq 15,$ $-16 \leq l \leq 16$	$-11 \leq h \leq 11,$ $-15 \leq k \leq 15,$ $-16 \leq l \leq 16$	$-37 \leq h \leq 37,$ $-37 \leq k \leq 37,$ $-11 \leq l \leq 11$
Накопичені відбиття / унікальні	15458 / 6433	14249 / 6058	36385 / 3270
Завершеність до θ_{\max} , %	0.994	0.998	0.990
Макс/мін пропускання	0.984 / 0.947	0.769 / 0.658	0.907 / 0.695
Дані / обмеження / параметри	6433 / 20 / 324	6058 / 7 / 337	3270 / 2 / 191
Критерій узгодження F^2	1.094	0.860	1.063
Кінцевий R індекс [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.1317,$ $wR_2 = 0.3340$	$R_1 = 0.0708,$ $wR_2 = 0.1219$	$R_1 = 0.0357$ $wR_2 = 0.0745$
Індекс R (всі дані)	$R_1 = 0.2932,$ $wR_2 = 0.4262$	$R_1 = 0.0708,$ $wR_2 = 0.1219$	$R_1 = 0.0505,$ $wR_2 = 0.0793$
Найб. та найм. дифракційні піки, e.Å ⁻³	2.56 / -0.81	0.828 / -0.860	0.685 / -0.522

Таблиця А13 – дані рентгеноструктурного експерименту.

Сполука	2.22	2.23
Емпірична формула	$C_{36}H_{36}ClN_6O_2PPdS_2$	$C_{93}H_{92}N_{13}O_5P_3Pd_2S_5$
Молекулярна маса	821.65	1937.81
Крист. система, просторова група	Триклінна P-1	Триклінна P-1
Параметри елементарної комірки (Å)	a = 11.3872(2) b = 12.1121(2) c = 13.6362(2) α = 82.1410(10) β = 83.5410(10) γ = 81.6520(10)	a = 13.9563(2) b = 17.9075(2) c = 19.6143(2) α = 73.8550(10) β = 73.5510(10) γ = 75.1160(10)
Об'єм елементарної комірки, Å ³	1835.09(5)	4430.79(9)
Z, розрахована густина мг/мм ³	2, 1.487	2, 1.452
Коефіцієнт поглинання, мм ⁻¹	0.777	0.639
F(000)	840	1996
Розмір кристалу, мм*мм*мм	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	$-14 \leq h \leq 14$ $-14 \leq k \leq 15$ $-17 \leq l \leq 16$	$-17 \leq h \leq 17$ $-22 \leq k \leq 21$ $-24 \leq l \leq 23$
Накопичені відбиття / унікальні	21229 / 7423	58595 / 18372
Завершеність до θ_{\max} , %	0.986	0.995
Макс/мін пропускання	0.7454 / 0.6410	0.9330 / 0.8092
Дані / обмеження / параметри	7423 / 0 / 455	18372 / 0 / 1112
Критерій узгодження F ²	1.026	1.018
Кінцевий R індекс [I > 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0425 wR ₂ = 0.0875	R ₁ = 0.0379, wR ₂ = 0.0796
Індекс R (всі дані)	R ₁ = 0.0622, wR ₂ = 0.0963	R ₁ = 0.0602, wR ₂ = 0.0928
Найб. та найм. дифракційні піки, e.Å ⁻³	-0.671 / 1.789	-0.711 / 0.768

Таблиця А2 – Вибрані довжини зв'язків та значення кутів для комплексу **2.1**

Зв'язок	довжина, Å	Кут	Значення, град
Pd(1)-C(1)	2.155(4)	C(1)-Pd(1)-C(2)	37.03(16)
Pd(1)-C(2)	2.159(4)	C(1)-Pd(1)-S(1)	94.95(11)
Pd(1)-S(1)	2.2977(10)	C(2)-Pd(1)-S(1)	94.55(11)
Pd(1)-Cl(2)	2.3223(10)	C(1)-Pd(1)-Cl(2)	160.29(12)
Pd(1)-Cl(1)	2.3290(11)	C(2)-Pd(1)-Cl(2)	162.66(13)
S(1)-C(4)	1.740(4)	S(1)-Pd(1)-Cl(2)	85.59(3)
N(1)-C(4)	1.337(4)	C(1)-Pd(1)-Cl(1)	89.61(11)
N(1)-C(3)	1.453(4)	C(2)-Pd(1)-Cl(1)	88.38(11)
N(2)-C(4)	1.335(5)	S(1)-Pd(1)-Cl(1)	175.29(4)
C(1)-C(2)	1.370(6)	Cl(2)-Pd(1)-Cl(1)	90.52(4)

Таблиця А3 – Водневі зв'язки для комплексу **2.1**

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(2)-H(2B)...Cl(1)#1	0.86	2.45	3.278(3)	161.2
O(2)-H(2B)...Cl(2)#1	0.86	2.82	3.350(3)	121.5
N(1)-H(1)...O(2)#2	0.88	1.94	2.759(4)	153.9
O(2)-H(2A)...O(1)	0.85	2.08	2.897(4)	161.2

#1 x+1,y,z-1 #2 x,y,z+1

Таблиця А4 – Вибрані довжини зв'язків та значення кутів для комплексу **2.2**

Зв'язок	довжина, Å	Кут	Значення, град
Pt(1)-C(2)	2.124(14)	C(2)-Pt(1)-C(1)	39.0(6)
Pt(1)-C(1)	2.124(14)	C(2)-Pt(1)-S(1)	95.1(4)
Pt(1)-S(1)	2.274(4)	C(1)-Pt(1)-S(1)	95.3(4)
Pt(1)-Cl(2)	2.320(4)	C(2)-Pt(1)-Cl(2)	162.4(4)
Pt(1)-Cl(1)	2.326(4)	C(1)-Pt(1)-Cl(2)	158.6(5)
S(1)-C(4)	1.728(14)	S(1)-Pt(1)-Cl(2)	84.49(13)
C(1)-C(2)	1.42(2)	C(2)-Pt(1)-Cl(1)	88.0(4)
C(3)-N(1)	1.458(17)	C(1)-Pt(1)-Cl(1)	89.4(4)
C(4)-N(2)	1.330(17)	S(1)-Pt(1)-Cl(1)	175.20(15)
C(4)-N(1)	1.331(17)	Cl(2)-Pt(1)-Cl(1)	91.42(13)

Таблиця А5 – Водневі зв'язки для комплексу **2.2**

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(1)-H(1)...Cl(1)#1	0.86	2.42	3.227(12)	157.5

#1-x+1/2,y-1/2,z

Таблиця А6 – Вибрані довжини зв'язків та значення кутів для комплексу **2.3**

Зв'язок	довжина, Å	Кут	Значення, град
Pd(1)-C(1)	2.175(4)	C(1)-Pd(1)-C(2)	36.26(14)
Pd(1)-C(2)	2.193(4)	C(1)-Pd(1)-S(1)	98.25(11)
Pd(1)-S(1)	2.2736(11)	C(2)-Pd(1)-S(1)	93.40(11)
Pd(1)-Cl(2)	2.3132(11)	C(1)-Pd(1)-Cl(2)	168.01(11)
Pd(1)-Cl(1)	2.3589(11)	C(2)-Pd(1)-Cl(2)	155.70(11)
S(1)-C(4)	1.736(4)	S(1)-Pd(1)-Cl(2)	82.36(4)
C(1)-C(2)	1.359(5)	C(1)-Pd(1)-Cl(1)	86.65(11)
C(3)-N(1)	1.443(5)	C(2)-Pd(1)-Cl(1)	91.93(11)
C(4)-N(2)	1.319(4)	S(1)-Pd(1)-Cl(1)	174.58(4)
C(4)-N(1)	1.326(5)	Cl(2)-Pd(1)-Cl(1)	92.36(4)

Таблиця А7 – Водневі зв'язки для комплексу **2.3**

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(2)-H(2A)...Cl(1)#1	0.86	2.57	3.355(3)	152.0
N(1)-H(1)...Cl(1)#2	0.86	2.47	3.202(3)	143.1

#1 x+1,y,z-1 #2 x,y,z+1

Таблиця А8 – Вибрані довжини зв'язків та значення кутів для комплексу **2.4**

Зв'язок	довжина, Å	Кут	Значення, град
Pt(1)-C(2)	2.143(7)	C(2)-Pt(1)-C(1)	37.9(3)
Pt(1)-C(1)	2.150(6)	C(2)-Pt(1)-S(1)	93.9(2)
Pt(1)-S(1)	2.2734(17)	C(1)-Pt(1)-S(1)	98.5(2)
Pt(1)-Cl(2)	2.3158(17)	C(2)-Pt(1)-Cl(2)	156.8(2)
Pt(1)-Cl(1)	2.3557(17)	C(1)-Pt(1)-Cl(2)	165.34(19)
S(1)-C(4)	1.734(7)	S(1)-Pt(1)-Cl(2)	83.25(6)
C(1)-C(2)	1.393(10)	C(2)-Pt(1)-Cl(1)	92.0(2)
C(3)-N(1)	1.441(8)	C(1)-Pt(1)-Cl(1)	86.5(2)
C(4)-N(2)	1.318(9)	S(1)-Pt(1)-Cl(1)	174.05(6)
C(4)-N(1)	1.356(8)	Cl(2)-Pt(1)-Cl(1)	91.06(6)

Таблиця А9 – Водневі зв'язки для комплексу **2.4**

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(2)-H(1)...Cl(1)#1	0.88	2.56	3.342(6)	149.3
N(1)-H(2A)...Cl(1)#2	0.88	2.42	3.175(6)	144.8

#1 -x,-y+2,-z #2 -x+1/2,y-1/2,-z+1/2

Таблиця А10 – Вибрані довжини зв'язків та значення кутів для комплексу **2.5**

Зв'язок	довжина, Å	Кут	Значення, град
1	2	3	4
Ag(1)-S(1)#1	2.4894(16)	S(1)#1-Ag(1)-S(1)	128.23(4)
Ag(1)-S(1)	2.5183(16)	S(1)#1-Ag(1)-O(2)	111.49(16)
Ag(1)-O(2)	2.519(5)	S(1)-Ag(1)-O(2)	110.41(16)

Продовження таблиці А10

Ag(1)-C(1)	2.609(6)	S(1)#1-Ag(1)-C(1)	88.13(16)
Ag(1)-C(2)	2.758(7)	S(1)-Ag(1)-C(1)	96.70(16)
S(1)-Ag(1)#2	2.4894(15)	O(2)-Ag(1)-C(1)	119.4(2)
S(1)-C(4)	1.726(5)	S(1)#1-Ag(1)-C(2)	114.67(16)
O(2)-N(3)	1.224(6)	S(1)-Ag(1)-C(2)	86.65(15)
O(3)-N(3)	1.215(7)	O(2)-Ag(1)-C(2)	99.27(18)
O(4)-N(3)	1.238(6)	C(1)-Ag(1)-C(2)	28.0(2)
N(1)-C(4)	1.333(6)	C(4)-S(1)-Ag(1)#2	106.85(17)
N(1)-C(3)	1.454(6)	C(4)-S(1)-Ag(1)	110.82(19)
C(1)-C(2)	1.306(9)	Ag(1)#2-S(1)-Ag(1)	129.64(6)

#1 -x+3/2,y+1/2,-z+3/2 #2 -x+3/2,y-1/2,-z+3/2

Таблиця А11 – Водневі зв'язки для комплексу 2.5

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(1)-H(1A)...O(4)#3	0.86	2.18	2.913(6)	143.5

#3 x-1,y,z

Таблиця А12 – Вибрані довжини зв'язків та значення кутів для комплексу 2.6

Зв'язок	довжина, Å	Кут	Значення, град
Ag(1)-S(1)#1	2.4708(7)	S(1)#1-Ag(1)-S(1)	136.283(14)
Ag(1)-S(1)	2.5301(7)	S(1)#1-Ag(1)-C(1)	115.24(7)
Ag(1)-C(1)	2.584(3)	S(1)-Ag(1)-C(1)	96.50(7)
Ag(1)-O(2)	2.597(2)	S(1)#1-Ag(1)-O(2)	100.79(5)
Ag(1)-C(2)	2.623(3)	S(1)-Ag(1)-O(2)	104.44(5)
O(2)-N(3)	1.244(3)	C(1)-Ag(1)-O(2)	97.00(8)
O(3)-N(3)	1.255(3)	S(1)#1-Ag(1)-C(2)	132.56(6)
O(4)-N(3)	1.252(3)	S(1)-Ag(1)-C(2)	89.66(6)
N(1)-C(4)	1.335(3)	C(1)-Ag(1)-C(2)	29.52(9)
N(2)-C(4)	1.325(3)	O(2)-Ag(1)-C(2)	70.93(7)
N(2)-C(3)	1.456(3)	Ag(1)#2-S(1)-Ag(1)	111.43(2)
C(1)-C(2)	1.327(4)		
S(1)-C(4)	1.752(3)		

#1 -x-1/2,y+1/2,-z+1/2 #2 -x-1/2,y-1/2,-z+1/2

Таблиця А13 – Водневі зв'язки для комплексу 2.6

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(2)-H(2)...O(7)#3	0.86	2.01	2.804(4)	152.3
O(7)-H(7C)...O(3)	0.85	2.01	2.801(4)	154.4
O(5)-H(5D)...O(4)	0.85	2.13	2.945(3)	161.1
O(5)-H(5C)...O(1)#4	0.85	2.01	2.856(3)	173.6
O(6)-H(6O)...O(7)	0.85	1.62	2.470(5)	179.4

#3 -x-1/2,-y+1/2,-z+1 #4 x+1/2,-y+1/2,z+1/2

Таблиця А14 – Вибрані довжини зв'язків та значення кутів для комплексу 2.7

Зв'язок	довжина, Å	Кут	Значення, град
Ag(1)-S(2)	2.527(2)	S(2)-Ag(1)-S(6)	132.43(9)
Ag(1)-S(6)	2.536(2)	S(2)-Ag(1)-C(1)	102.1(3)
Ag(1)-C(1)	2.564(11)	S(6)-Ag(1)-C(1)	122.0(3)
Ag(1)-C(2)	2.584(10)	S(2)-Ag(1)-C(2)	131.1(2)
Ag(1)-S(1)	2.857(2)	S(6)-Ag(1)-C(2)	95.3(2)
C(1)-C(2)	1.311(15)	C(1)-Ag(1)-C(2)	29.5(3)
C(3)-N(2)	1.454(12)	S(2)-Ag(1)-S(1)	92.04(7)
C(4)-N(3)	1.315(11)	S(6)-Ag(1)-S(1)	105.01(7)
C(4)-N(2)	1.339(11)	C(1)-Ag(1)-S(1)	88.5(3)
C(4)-S(1)	1.755(8)	C(2)-Ag(1)-S(1)	83.2(2)
C(5)-N(3)	1.493(11)		

Таблиця А15 – Вибрані довжини зв'язків та значення кутів для комплексу 2.8

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 А16 – Водневі зв'язки для комплексу 2.8

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 А17 – Вибрані довжини зв'язків та значення кутів для комплексу 2.9

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)

1	2	3	4
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)
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)

Продовження таблиці А17

1	2	3	4
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 А18 – Водневі зв'язки для комплексу 2.9

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
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 А19 – Вибрані довжини зв'язків та значення кутів для КС 2.10

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 А20 – Водневі зв'язки для комплексу 2.10

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 А21 – Вибрані довжини зв'язків та значення кутів для комплексу 2.11

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)
		O(1)#1-Cu(1)-Cl(1)	102.67(6)

#1 -x+1,-y+1,-z+1

Таблиця А22 – Водневі зв'язки для комплексу 2.11

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 А23 – Вибрані довжини зв'язків та значення кутів для КС 2.12

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 А24 – Водневі зв'язки для комплексу 2.12

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 А25 – Вибрані довжини зв'язків та значення кутів для КС 2.13

Зв'язок	довжина, Å	Кут	Значення, град
Ag(1A)-O(1A)	2.478(3)	O(2B)-Ag(1B)-O(1B)	135.01(9)
Ag(1A)-O(2A)	2.420(3)	N(1B)-Ag(1B)-O(1B)	70.94(11)
Ag(1A)-N(1A)	2.470(3)	O(2B)-Ag(1B)-N(1B)	68.20(11)
Ag(1B)-O(1B)	2.524(3)	O(1B)-Ag(1B)-O(1B)#1	79.03(13)
Ag(1B)-O(2B)	2.490(3)	O(2B)-Ag(1B)-O(2B)#1	94.88(14)
Ag(1B)-N(1B)	2.385(3)	N(1B)-Ag(1B)-O(2B)#1	99.31(10)
O(2A)-C(8A)	1.232(5)	N(1B)-Ag(1B)-N(1B)#1	162.17(17)
O(2B)-C(8B)	1.251(5)	N(1B)-Ag(1B)-O(1B)#1	124.44(10)
N(2A)-C(8A)	1.342(5)	O(2B)-Ag(1B)-O(1B)#1	109.66(10)
N(2B)-C(8B)	1.330(5)	O(2A)-Ag(1A)-O(1A)	135.02(9)
N(1A)-C(7A)	1.287(5)	N(1A)-Ag(1A)-O(1A)	69.65(12)
N(1B)-C(7B)	1.280(5)	O(2A)-Ag(1A)-N(1A)	67.56(11)
N(1A)-N(2A)	1.397(5)	O(1A)-Ag(1A)-O(1A)#2	77.32(13)
N(1B)-N(2B)	1.396(4)	O(2A)-Ag(1A)-O(2A)#2	89.24(14)
O(1A)-C(1A)	1.366(5)	N(1A)-Ag(1A)-O(2A)#2	103.55(11)
O(1B)-C(1B)	1.365(5)	N(1A)-Ag(1A)-N(1A)#2	168.1(2)
		N(1A)-Ag(1A)-O(1A)#2	120.64(11)
		O(2A)-Ag(1A)-O(1A)#2	113.85(10)

#1 -x+1,y,-z+2 #2 -x+1,y,-z+1

Таблиця А26 – Водневі зв'язки для комплексу 2.13

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(2A)-H(2NA)...O(4)	0.86	1.98	2.836(5)	171.9
N(2B)-H(2NB)...O(5)	0.86	2.08	2.812(5)	142.2
O(1A)-H(1A)...O(2A)#3	0.82	1.83	2.637(4)	167.6
O(1B)-H(1B)...O(2B)#4	0.82	1.87	2.683(4)	169.5

#3 -x+1,y+1,-z+1 #4 -x+1,y+1,-z+2

Таблиця А27 – Вибрані довжини зв'язків та значення кутів для КС 2.15

Зв'язок	довжина, Å	Зв'язок	довжина, Å
Ag(1)-N(6)	2.152(2)	N(6)-C(24)	1.335(4)
Ag(1)-N(3)	2.164(2)	N(6)-C(25)	1.342(4)
N(1)-C(7)	1.282(4)	N(7)-O(6)	1.174(3)
N(1)-N(2)	1.362(3)	N(7)-O(7)	1.232(3)
N(2)-C(8)	1.354(3)	N(7)-O(5)	1.233(3)
N(4)-C(20)	1.279(3)	O(1)-C(1)	1.358(4)
N(4)-N(5)	1.353(3)	O(2)-C(8)	1.213(3)
N(5)-C(21)	1.361(3)	O(3)-C(14)	1.368(3)
N(3)-C(11)	1.331(3)	O(4)-C(21)	1.207(3)
N(3)-C(12)	1.341(4)		
Кут	Значення, град		
N(6)-Ag(1)-N(3)	172.08(9)		

Таблиця А28 – Водневі зв'язки для комплексу 2.15

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(3)-H(3O)...N(4)	0.980(5)	1.700(19)	2.563(3)	145(3)
O(1)-H(1O)...N(1)	0.978(5)	1.74(2)	2.597(3)	145(3)
N(5)-H(4A)...O(7)	0.86	2.12	2.933(3)	157.1
O(8)-H(1W)...O(3)#1	0.983(5)	1.875(14)	2.834(3)	164(4)
O(8)-H(2W)...O(5)#2	0.982(5)	1.969(17)	2.901(3)	158(4)
N(2)-H(2A)...O(5)#3	0.86	2.05	2.877(3)	161.6

#1 -x+1,-y+1,-z+1 #2 -x+1,y+1/2,-z+3/2 #3 x+1,-y+1/2,z+1/2

Таблиця А29 – Вибрані довжини зв'язків та значення кутів для КС 2.14

Зв'язок	довжина, Å	Кут	Значення, град
1	2	3	4
Ag(1)-N(6)	2.230(3)	N(6)-Ag(1)-N(1)	157.82(10)
Ag(1)-N(1)	2.305(3)	N(6)-Ag(1)-O(1)	124.42(9)
Ag(1)-O(1)	2.495(2)	N(1)-Ag(1)-O(1)	74.99(8)
Ag(1)-O(2)	2.497(2)	N(6)-Ag(1)-O(2)	92.07(9)
Ag(2)-N(3)#1	2.219(3)	N(1)-Ag(1)-O(2)	69.78(8)
Ag(2)-N(4)	2.315(3)	O(1)-Ag(1)-O(2)	143.45(8)
Ag(2)-O(3)	2.447(2)	N(3)#1-Ag(2)-N(4)	142.00(10)
Ag(2)-O(4)	2.486(2)	N(3)#1-Ag(2)-O(3)	113.22(9)

Продовження таблиці А29

1	2	3	4
Ag(2)-C(3)#2	2.653(4)	N(4)-Ag(2)-O(3)	74.97(9)
O(1)-C(1)	1.345(4)	N(3)#1-Ag(2)-O(4)	92.53(9)
O(2)-C(8)	1.229(4)	N(4)-Ag(2)-O(4)	68.98(9)
O(3)-C(14)	1.356(4)	O(3)-Ag(2)-O(4)	143.49(8)
O(4)-C(21)	1.227(4)	N(3)#1-Ag(2)-C(3)#2	102.84(11)
O(5)-N(7)	1.253(4)	N(4)-Ag(2)-C(3)#2	109.47(11)
O(6)-N(7)	1.264(4)	O(3)-Ag(2)-C(3)#2	108.51(10)
O(7)-N(7)	1.231(4)	O(4)-Ag(2)-C(3)#2	89.13(11)
N(1)-C(7)	1.285(4)		
N(1)-N(2)	1.386(4)		
N(2)-C(8)	1.354(4)		
N(3)-C(13)	1.333(4)		
N(3)-C(12)	1.341(5)		
N(3)-Ag(2)#1	2.219(3)		
N(4)-C(20)	1.287(4)		
N(4)-N(5)	1.388(4)		
N(5)-C(21)	1.350(4)		
N(6)-C(26)	1.339(4)		
N(6)-C(25)	1.343(4)		

#1 -x+1,-y+2,-z+1 #2 -x,-y+1,-z+1

Таблиця А30 – Водневі зв'язки для комплексу 2.14

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(11)-H(11A)...O(6)#3	0.802(19)	1.90(2)	2.703(5)	174(5)
O(11)-H(11B)...O(11)#4	0.80(2)	2.08(3)	2.872(9)	170(9)
N(5)-H(5N)...O(10A)	0.86	2.19	3.008(5)	159.6
N(5)-H(5N)...O(10B)	0.86	2.23	3.044(6)	158.2
O(1)-H(1A)...O(8A)	1.00	1.77	2.69(2)	149.0
O(1)-H(1A)...O(8B)	1.00	1.69	2.63(3)	153.4
O(3)-H(3A)...O(11)	0.93	1.74	2.635(4)	162.8

#1 -x+1,-y+2,-z+1 #2 -x,-y+1,-z+1 #3 x-1,y,z+1 #4 -x,-y+1,-z+2

Таблиця А31 – Вибрані довжини зв'язків та значення кутів для КС 2.16

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 А32 – Водневі зв'язки для комплексу 2.16

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

Таблиця А33 – Вибрані довжини зв'язків та значення кутів для КС 2.17

Зв'язок	довжина, Å	Кут	Значення, град
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)

Таблиця А34 – Водневі зв'язки для комплексу 2.17

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
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

Таблиця А35 – Вибрані довжини зв'язків та значення кутів для КС 2.18

Зв'язок	довжина, Å	Кут	Значення, град
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)
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 А36 – Водневі зв'язки для комплексу 2.18

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(3)-H(3B)...N(2)#1	0.88	2.23	3.055(2)	155.0

#1 -x,-y,-z

Таблиця А37 – Вибрані довжини зв'язків та значення кутів для КС 2.19

Зв'язок	довжина, Å	Кут	Значення, град
1	2	3	4
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)

Продовження таблиці А37

1	2	3	4
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)		

Таблиця А38 – Водневі зв'язки для комплексу 2.19

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
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

Таблиця А39 – Вибрані довжини зв'язків та значення кутів для КС 2.20

Зв'язок	довжина, Å	Кут	Значення, град
1	2	3	4
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)

Продовження таблиці А39

1	2	3	4
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(4)-(C)18	1.306(6)		
N(5)-(C)19	1.338(7)		
N(6)-(C)19	1.329(7)		
N(6)-(C)20	1.447(6)		

Таблиця А40 – Водневі зв'язки для комплексу 2.20

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
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

Таблиця А41 – Вибрані довжини зв'язків та значення кутів для комплексу 2.21

Зв'язок	довжина, Å	Кут	Значення, град
Ag(1)-S(1)	2.4702(14)	S(1)-Ag(1)-S(1)#1	173.24(5)
Ag(1)-S(1)#1	2.4768(13)	C(8)-S(1)-Ag(1)	109.84(18)
S(1)-C(8)	1.731(5)	C(8)-S(1)-Ag(1)#2	98.25(16)
S(1)-Ag(1)#2	2.4769(13)	Ag(1)-S(1)-Ag(1)#2	95.97(5)
N(2)-C(8)	1.318(6)		
N(2)-N(1)	1.412(6)		
N(1)-C(7)	1.292(7)		
N(3)-C(8)	1.322(6)		
N(3)-C(9)	1.459(7)		
O(1)-C(1)	1.382(6)		

#1 -x+y+2/3,-x+1/3,z+1/3 #2 -y+1/3,x-y-1/3,z-1/3

Таблиця А42 – Водневі зв'язки для комплексу 2.21

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(3)-H(3)...O(3)#3	0.86	2.13	2.895(6)	147.9
O(1)-H(1)...N(1)	0.82	1.98	2.700(6)	145.6
N(2)-H(2)...O(2)#1	0.86	1.97	2.820(6)	168.5

#1 -x+y+2/3,-x+1/3,z+1/3 #2 -y+1/3,x-y-1/3,z-1/3 #3 -x+y+1/3,y-1/3,z+1/6

Таблиця А43 – Вибрані довжини зв'язків та значення кутів для КС 2.22

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 А44 – Водневі зв'язки π - π та C-H... π взаємодії для комплексу 2.22

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 А45 – Вибрані довжини зв'язків та значення кутів для КС 2.23

Зв'язок	довжина, Å	Кут	Значення, град
1	2	3	4
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)

Продовження таблиці А49

1	2	3	4
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 А46 – Водневі зв'язки π - π та C-H... π взаємодії для комплексу 2.23

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(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