

П.В.Боровик<sup>1</sup>, М.Б.Літвінчук<sup>2,3</sup>, А.В.Бентя<sup>3</sup>, С.І.Орисик<sup>1\*</sup>, Ю.Л.Зборовський<sup>3</sup>,  
Н.Ю.Сливка<sup>2</sup>, В.В.Орисик<sup>3</sup>, В.І.Пехньо<sup>1</sup>, М.В.Вовк<sup>3</sup>

## КОМПЛЕКСИ Zn(II) І Ag(I) ІЗ N-АЛІЛТІОАМІДАМИ ПРИМІДИНІЛ(ЦИКЛОГЕКСЕНІЛ)КАРБОНОВИХ КИСЛОТ ТА ПРОДУКТАМИ ЇХ ПРОТОНО- І ЙОДОЦИКЛІЗАЦІЇ

<sup>1</sup> Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України, просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03142, Україна

<sup>2</sup> Східноєвропейський національний університет ім. Лесі Українки, просп. Волі, 13, Луцьк, 43025, Україна

<sup>3</sup> Інститут органічної хімії НАН України, вул. Мурманська, 5, Київ, 02660, Україна

\* e-mail: [s.oryslend@gmail.com](mailto:s.oryslend@gmail.com)

Досліджено процеси комплексоутворення N-алілтїоамідів піримідиніл(циклогексеніл)карбонувих кислот ( $H_2L^1-H_2L^3$ ), а також продуктів їх протоно- та йодоциклїзації  $HL^4$ ,  $HL^5$  з іонами Zn(II) і Ag(I). Показано, що виділені в твердому стані комплексні сполуки Zn(II) та Ag(I) з карботїоамїдами  $H_2L^1-H_2L^3$  відповідають співвідношенню компонентів M:L = 1:1 і 1:2, натомість продукти протоно- та йодоциклїзації алїлзамїснених тїоамїдів  $HL^4$ ,  $HL^5$  утворюють комплекси тїльки у співвідношеннях M:L = 1:2. Методами ІЧ, ЕСП та спектроскопії ЯМР <sup>1</sup>H встановлено спосіб координації лігандів і місце локалізації координаційного зв'язку.

**К л ю ч о в і с л о в а:** йодо(протоно)циклїзація, N-алїлкарботїоамїди, комплексоутворення, полідентатні органічні ліганди, хелатні металоцикли.

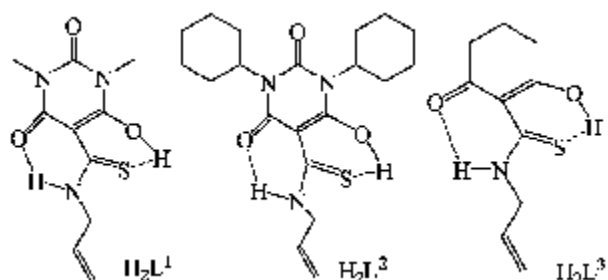
**ВСТУП.** Дослідження комплексоутворення полідентатних N,O,S-донорних карботїоамїдів з іонами перехідних металів є важливим напрямком координаційної хїмії, що знайшло висвітлення в оглядових статтях [1–4]. Вивчення реакцій N-алїлтїоамїдів з біологічно важливими іонами металів сприяє більш глибокому розумінню тих процесів, що стосуються взаємодїї металовмісних ензимів з їх інгібіторами природного або синтетичного походження [3, 5–7]. Завдяки здатності утворювати стїйкі комплексні сполуки у водних розчинах карботїоамїди широко використовуються як аналітичні реагенти для якісного та кількісного визначення перехідних металів в об'єктах природного або синтетичного походження [8–10], а також як екстрагенти в гідрометалургїйних про-

цесах [11, 12]. В останні десятиліття результати широкомасштабних досліджень показали перспективність використання комплексних сполук перехідних металів з біоактивними органічними лігандами, зокрема тїосечовинами, дїтїокарбаматами, тїоамїдами, похідними азот-сірковмісних гетероциклів та іншими, як ефективних фармацевтичних препаратів: протипухлинних, антибактерїальних, антивїрусних і фунгіцидних [13–16]. У даній роботі показана властивість нових похідних N-алїлтїоамїдів та продуктів їх циклізації як хелатувачих агентів у реакціях комплексоутворення з іонами Zn(II) і Ag(I).

**ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.** N-Алїл-6-гїдрокси-1,3-диметил-2,4-дїоксо-1,2,3,4-тетрагїдропїримїдин-5-карботїоамїд ( $H_2L^1$ ), N-алїл-

© П.В.Боровик, М.Б.Літвінчук, А.В.Бентя, С.І.Орисик, Ю.Л.Зборовський, Н.Ю.Сливка, В.В.Орисик, В.І.Пехньо, М.В.Вовк, 2019

1,3-дициклогексил-6-гідрокси-2,4-діоксо-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карботіоамід ( $H_2L^2$ ) та N-аліл-2-гідрокси-6-(оксоциклогекс-1-ен)карботіоамід ( $H_2L^3$ ) є потенційними полідентатними лігандами, що містять 4 нуклеофільні реакційні центри (2 атоми кисню карбонільної і гідроксильної груп та N-,S-атоми тіоамідного фрагмента), які здатні координуватися до іонів металу з реалізацією стійких шестичленних хелатних металоциклів. Молекулярна будова N-алілзаміщених тіоамідів  $H_2L^1-H_2L^3$  наведена нижче:



Отримані в роботі експериментальні дані показали, що, подібно до інших аналогічних реакцій комплексоутворення, значний вплив

на спосіб координації цих лігандів відіграють умови синтезу та природа метала-комплексоутворювача.

Результати елементного аналізу свідчать, що виділені в твердому стані комплексні сполуки Zn(II) і Ag(I) з тіоамідами  $H_2L^1-H_2L^3$  відповідають співвідношенню M:L 1:1 та 1:2, при чому у співвідношенні M:L 1:1 утворюються біядерні або поліядерні координаційні сполуки 1–3 (рис. 1). При комплексоутворенні для іонів як Zn(II), так і Ag(I) характерна схильність до полінуклеації.

Утворення поліядерних комплексів відбувається при взаємодії з лігандами, які містять “жорсткий” донорний центр. У даному випадку — це атоми кисню карбонільної та карбоксильної груп сполук  $H_2L^1-H_2L^3$ , а також ацетат-аніонів вихідної солі Zn(II). З літературних джерел відомо, що наявність у координаційній сфері іона Zn(II) або Ag(I) “жорстких” донорних атомів “робить” їх координаційно ненасиченими, що може приводити до утворення гетеролігандних та поліядерних комплексів [17, 18]. Так, при нагріванні вихідних компонентів

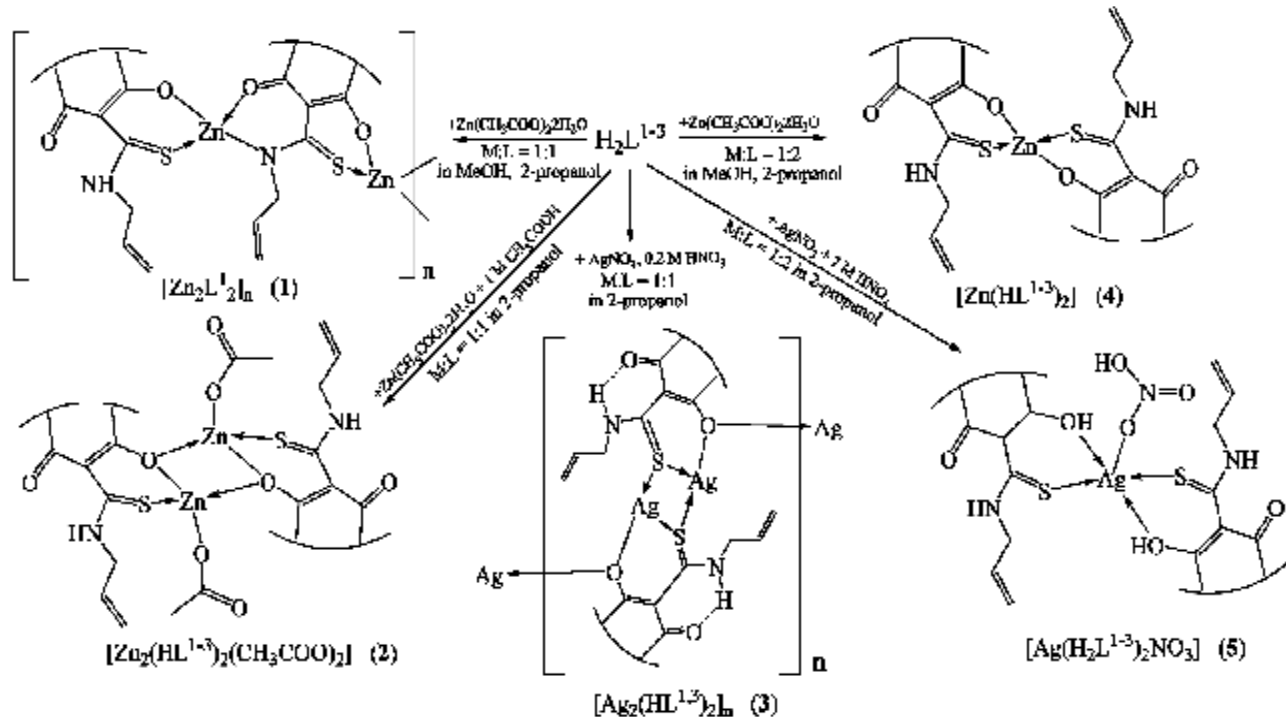


Рис. 1. Схема синтезу комплексних сполук Zn(II) та Ag(I) з тіоамідами  $H_2L^1-H_2L^3$ .

( $t = 50\text{--}80\text{ }^\circ\text{C}$ ) у співвідношенні M:L 1:1 у середовищі ізопропанолу проходить миттєва реакція ацетату цинку з тіоамідом  $\text{H}_2\text{L}^1$  з утворенням полімерного комплексу **1**, який виділяється з реакційної суміші у вигляді об'ємного гелеподібного сніжно-білого осаду. Після фільтрування під вакуумом осад набуває стану пресованої вати, що розчиняється тільки в ДМСО. Як показали дані елементного хімічного аналізу та спектроскопії ЯМР  $^1\text{H}$ , ацетат-аніони вихідної солі металу повністю заміщуються на молекули ліганда. При цьому тіоамід координований до іона металу всіма нуклеофільними центрами, що підтверджено спектрами ІЧ, ЯМР  $^1\text{H}$ .

В аналогічних умовах синтезу реакція іонів Zn(II) з  $\text{H}_2\text{L}^3$  протікає подібним чином. При взаємодії солі цинку з  $\text{H}_2\text{L}^2$  полімеризації не спостерігається і, незалежно від співвідношення компонентів, утворюється комплекс **4**, що, ймовірно, обумовлено наявністю більш об'ємного замісника в гетероциклі.

Додавання до реакційного середовища 1 M розчину оцтової кислоти при співвідношенні M:L 1:1 приводить до утворення біядерного комплексу **2** з координацією до іонів цинку додатково ще і ацетат-аніонів, що підтверджується як даними елементного хімічного аналізу, так і методами ІЧ та ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопії. В комплексах **1**, **2**, **4** іони цинку формують координаційний поліедр у формі тетраедру аналогічно до синтезованих нами раніше сполук Zn(II) на основі N-(2-піридиніл)морфолін-4-карботіоаміду, описаних в роботі [19].

Оскільки іони Ag(I) схильні до полінуклеації та швидкого відновлення з виділенням чорного осаду, для уникнення такого процесу до реакційного середовища додавали декілька крапель 0.2 н. або 2 н. азотної кислоти. В цих умовах при еквімолярному співвідношенні вихідних компонентів утворюється полімер **3** аналогічно комплексу, описаному в роботі [20] на основі алілтїосемикарбазону, який за будовою є близьким до досліджуваних заміщених тіоамідів  $\text{H}_2\text{L}^{1-3}$ . У даному полімерному комплексі ліганд координований як через атоми сульфору тіоамідного фрагмента, формуючи міст-

ковий зв'язок  $\text{--Ag--S--Ag--}$ , так і через депротоновану гідроксогрупу гетероциклічного кільця, утворюючи полімерний зв'язок  $\text{--Ag--O--Ag--}$ . Виділення такого полімера відбувається у формі аморфного світло-жовтого осаду, який після фільтрування та осушення під вакуумом є нерозчинним у більшості органічних розчинників, у тому числі в ДМСО та ДМФА, що значно ускладнює його хімічний аналіз. Однак протягом доби частина осаду розчиняється, що дає змогу записати та проаналізувати його спектр ЯМР  $^1\text{H}$ . При надлишку  $\text{H}_2\text{L}^{1-3}$  та додаванні декількох крапель концентрованої  $\text{HNO}_3$  проходить утворення комплексу **5**. Ймовірно, що збільшення концентрації іонів водню в розчині, які екранують електронодонорні групи C=S та OH, не дозволяє реалізуватися процесам полімеризації та депротонування групи OH, що приводить до виділення дрібнокристалічного жовтуватого осаду комплексу **5**, який, на відміну від КС **3**, добре розчиняється в ДМСО, ДМФА і є малорозчинним в ацетонітрилі та суміші  $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{MeOH}$  2:1.

Моноядерні комплекси типу **4**, отримані на основі  $\text{H}_2\text{L}^{1-3}$ , також добре розчиняються в ДМСО, ДМФА, частково в  $\text{CHCl}_3$  і сумішах  $\text{CHCl}_3:\text{MeOH}$  1:1,  $\text{CHCl}_3$ :ізопропанол 1:1, проте практично нерозчинні в ацетонітрилі, ізопропанолі та  $\text{CHCl}_3$ .

Отримані експериментальні дані показали, що продукти протон-ініційованої циклізації N-алілтїоамідів  $\text{HL}^4$ ,  $\text{HL}^5$  при взаємодії з іонами Zn(II) та Ag(I) переходять у таутомерні форми  $\text{HL}^{4'}$ ,  $\text{HL}^{5'}$  з міграцією подвійного зв'язку в гетероцикл та утворенням дигідротіазольного гетероциклу, внаслідок чого відбувається N,O-бідентатна координація  $\text{HL}^{4'}/\text{HL}^{5'}$  з депротонуванням гідроксильної групи та формуванням комплексів типу **6** і **7** (рис. 2).

У твердому стані було виділено лише комплекси у співвідношенні M:L 1:2. На відміну від координаційної сполуки цинку **6**, комплекс срібла **7** має іонний характер, що обумовлює його розчинність. Так, комплекс цинку молекулярного типу розчинний в метанолі та слабо — в етанолі, а сполука **7** розчиняється навіть у воді.

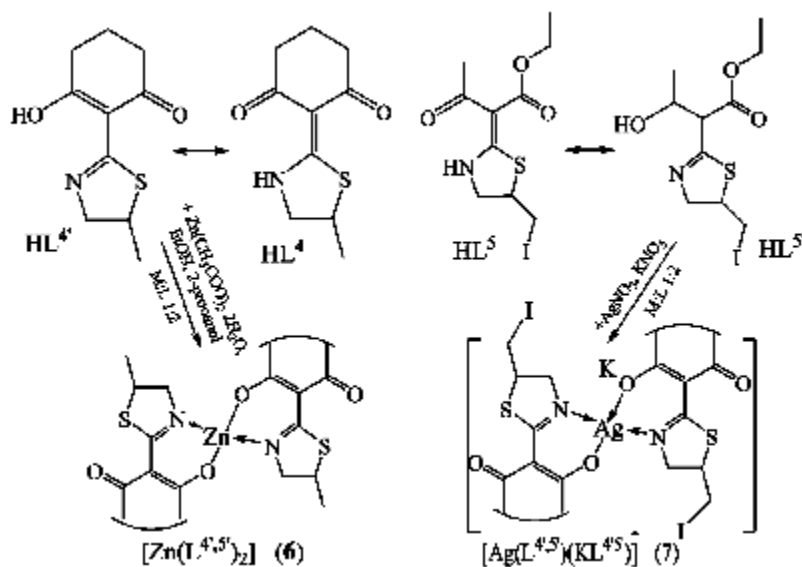


Рис. 2. Схема синтезу комплексних сполук Zn(II) та Ag(I) з лігандами HL<sup>4</sup> та HL<sup>5</sup>.

Аналіз кривих титрування показав, що в розчинах утворюються комплекси при співвідношенні компонентів M:L 1:1, 1:2 та 1:3 (M = Zn<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>; L – HL<sup>4,5</sup>). Однак на відміну від тіоамідів H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>–H<sub>2</sub>L<sup>3</sup>, взаємодія іонів Ag(I) з продуктами їх циклізації не проходить через стадію утворення комплексів у співвідношенні M:L 2:1, що пов'язано з нездатністю сфор-

мованого металоциклу утворювати ланцюги –Ag–O–Ag– чи –Ag–N–Ag–. Ймовірно, внаслідок цього не відбувається формування полімерних комплексів.

**Спектроскопія ЯМР<sup>1</sup>H сполук H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>–H<sub>2</sub>L<sup>3</sup>, HL<sup>4</sup>, HL<sup>5</sup> та комплексів Zn(II) і Ag(I) на їх основі.**

В полярних розчинниках типу ДМСО-*d*<sub>6</sub> та CDCl<sub>3</sub> для тіоамідів H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>–H<sub>2</sub>L<sup>3</sup> характерний протонний обмін між функціональними групами C=S і OH та NH і C=O, що позначається на положенні сигналів NH та OH протонів у спектрах ЯМР<sup>1</sup>H. Комплекси, зазвичай, розчинні в ДМСО, тому для дослідження впливу природи розчинника на положення сигналів протонів у спектрах тіоамідів та зруч-

ності їх порівняння зі спектрами комплексів, були записані спектри H<sub>2</sub>L<sup>1–3</sup> в ДМСО-*d*<sub>6</sub> і CDCl<sub>3</sub> (рис. 3).

Так, у спектрах розчинів сполук H<sub>2</sub>L<sup>1–3</sup> у CDCl<sub>3</sub> сигнали протонів OH та NH спостерігаються в слабкому полі з хімічним зсувом 18.09/18.14/17.14 та 12.35/12.53/12.46 м.ч. (рис. 4, а–в), а в розчині ДМСО-*d*<sub>6</sub> — відповідно при

Таблиця 1

Хімічні зсуви сигналів протонів алілітіоамідів H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>–H<sub>2</sub>L<sup>3</sup> у спектрах ЯМР<sup>1</sup>H

Сполука	Віднесення сигналів, δ, м.ч.							
	OH	NH	алільний фрагмент			інші замісники		
			=CH	=CH <sub>2</sub>	–CH <sub>2</sub>	2CH <sub>3</sub>	2C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	3CH <sub>2</sub>
H <sub>2</sub> L <sup>1</sup> у CDCl <sub>3</sub>	с 18.09	с 12.35	м 5.96	д.д 5.31 J= 17.2; 10.8 Гц	м 4.26	с 3.46; с 3.36	—	—
H <sub>2</sub> L <sup>1</sup> у DMSO	с 17.85	с 12.38	м 5.97	м 5.25	м 4.25	ш.с. 3.26	—	—
H <sub>2</sub> L <sup>2</sup> у CDCl <sub>3</sub>	с 18.14	с 12.53	м 5.96	д.д 5.30 J= 17.2; 10.4 Гц	м 4.78	—	м 4.26–1.23	—
H <sub>2</sub> L <sup>2</sup> у DMSO	с 17.96	с 12.44	м 5.97	д.д 5.26 J= 16.8; 10.8 Гц	м 4.69	—	м 4.25–1.15	—
H <sub>2</sub> L <sup>3</sup> у CDCl <sub>3</sub>	с 17.14	с 12.46	м 5.94	д.д 5.27 J= 16.0; 10.4 Гц	м 4.24	—	—	м 2.72; 2.55; 1.95
H <sub>2</sub> L <sup>3</sup> у DMSO	с 16.72	с 12.38	м 5.95	м 5.23	м 4.22	—	—	м 2.74; 2.50; 1.87

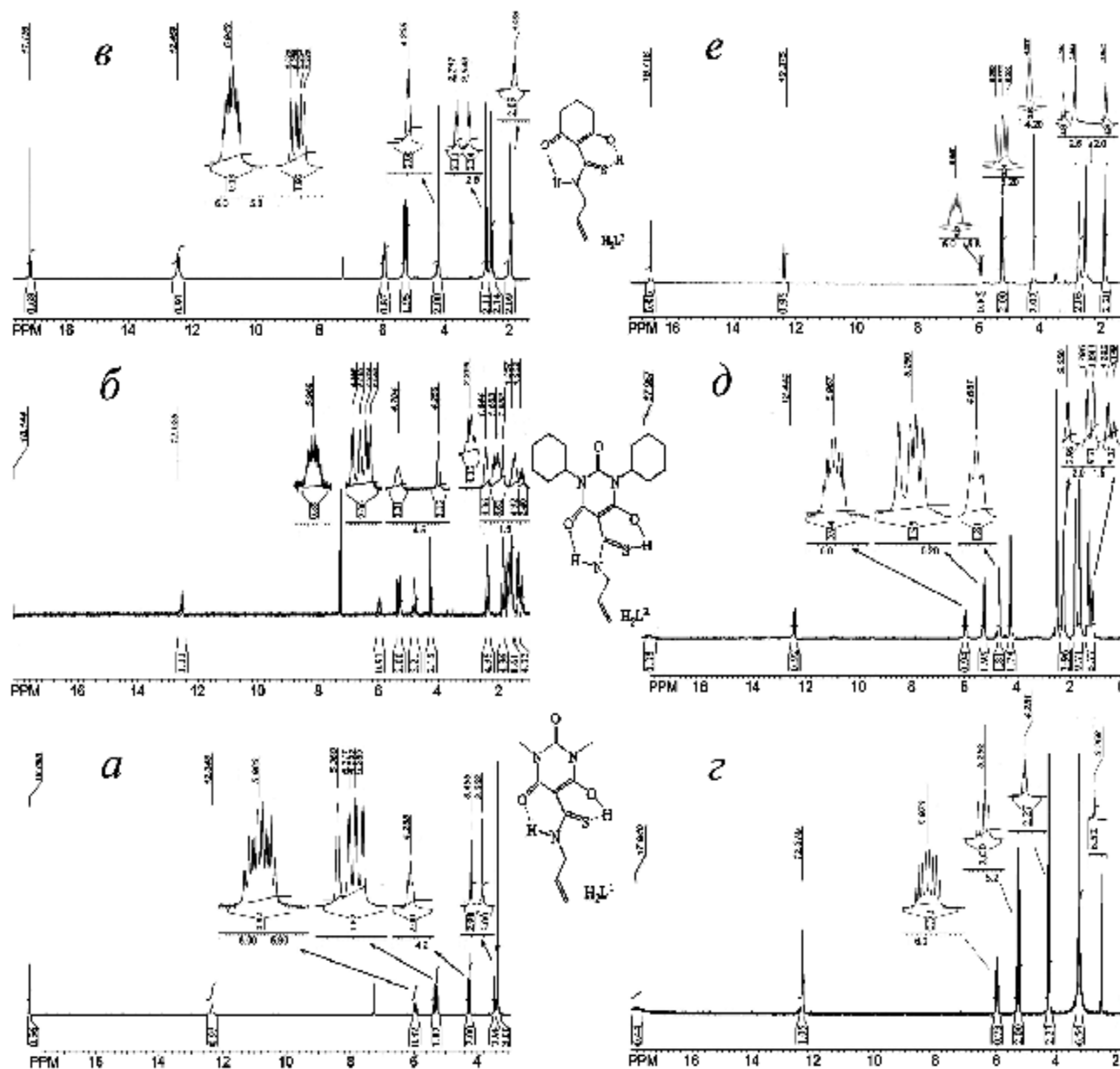


Рис. 3. Спектри ЯМР  $^1\text{H}$  тіоамідів  $\text{H}_2\text{L}^1\text{--H}_2\text{L}^3$  (а–в) у  $\text{CDCl}_3$  та  $\text{DMSO-}d_6$  (г–е).

17.85/17.96/16.72 та 12.38/12.44/12.38 м.ч. (рис. 4, г–е). Отже, в більш полярному розчиннику ДМСО сигнали протонів груп  $-\text{OH}$  та  $-\text{NH}$  суттєво зміщуються в сильне поле на величину  $\Delta\delta = -(0.24/0.19/0.42)$  м.ч. для  $\text{OH}$  і  $(+0.03/-0.09/-0.08)$  м.ч. для  $\text{NH}$ .

Хімічні зсуви сигналів протонів двох груп  $-\text{CH}_2$  алільного фрагмента в ДМСО зазнають незначного, переважно сильнопольного зсуву

(за виключенням сигналів групи  $=\text{CH}$ ,  $\Delta\delta = +0.01/0.01/0.01$  м.ч.) на  $\Delta\delta = -0.05/-0.04/-0.04$  (для  $=\text{CH}_2$ ) та  $-0.01/-0.10/-0.02$  м.ч. (для  $-\text{CH}_2$ ) відносно  $\text{CDCl}_3$ . Також сильнопольний зсув у більш полярному розчиннику спостерігається для сигналів протонів замісників ( $-\text{CH}_3$  груп у  $\text{H}_2\text{L}^1$  на  $\Delta\delta = -(0.20-0.10)$  м.ч., циклогексанових кілець у  $\text{H}_2\text{L}^2$  на  $\Delta\delta = -(0.01-0.08)$  м.ч.) (табл. 1).

Симетричне розміщення молекул ліганда

Таблиця 2

Хімічні зсуви сигналів протонів у спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  комплексів  $\text{Zn(II)}$  і  $\text{Ag(I)}$  на основі алітгіоамідів  $\text{H}_2\text{L}^{1-3}$

Сполука	Віднесення сигналів, $\delta$ , м.ч.							
	ОН	NH	алільний фрагмент			інші замісники		
			=CH	=CH <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub>	2CH <sub>3</sub>	2C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	3CH <sub>2</sub>
$[\text{Zn}_2\text{L}^1_2]_n$	—	с 12.87	м 5.98	5.25 д.д. $J^1 = 17.2$ , $J^2 = 10.8$ Гц	м 4.29	ш.с. 3.00	—	—
$[\text{Zn}_2(\text{HL}^1)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$	—	с 12.86	м 5.98	5.25 д.д. $J^1 = 17.2$ , $J^2 = 0.4$ Гц	м 4.28	ш.с. 3.16 + + с 1.83 (3H, CH <sub>3</sub> CO)	—	—
$[\text{Ag}_2(\text{HL}^1)_2]_n$	—	с 12.85	м 5.99	5.25 д.д. $J^1 = 17.0$ , $J^2 = 10.4$ Гц	м 4.29	ш.с. 3.15	—	—
$[\text{Zn}(\text{HL}^1)_2]$	—	с 12.85	м 5.98	5.26 д.д. $J^1 = 17.2$ , $J^2 = 10.8$ Гц	м 4.30	ш.с. 3.16	—	—
$[\text{Ag}(\text{H}_2\text{L}^1)_2\text{NO}_3]$	с 18.58	с 12.85	м 5.99	5.25 д.д. $J^1 = 17.0$ , $J^2 = 10.4$ Гц	м 4.29	ш.с. 3.12	—	—
$[\text{Zn}_2(\text{HL}^2)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$	—	с 12.86	м 5.96	д.д. 5.23, $J^1 = 18.0$ , $J^2 = 9.6$ Гц	м 4.29	+ с 1.91 (3H, CH <sub>3</sub> CO)	д 2.42 (4H), $J = 8.8$ Гц; м 1.77–1.53 (11H); м 1.26–1.13 (7H)	—
$[\text{Zn}(\text{HL}^2)_2]$	—	с 12.86	м 5.96	д.д. 5.23, $J = 18.0$ , 9.6 Гц	м 4.29	—	м 2.47 (4H), м 1.76–1.52 (11H); м 1.26–1.12 (7H)	—
$[\text{Ag}(\text{H}_2\text{L}^2)_2\text{NO}_3]$	с 18.36	12.85	м 5.97	д.д. 5.22, $J^1 = 17.2$ , $J^2 = 10.4$ Гц	м 4.28	—	м 2.43 (4H), м 1.76–1.52 (11H); м 1.25–1.12 (7H)	—
$[\text{Zn}_2\text{L}^3_2]_n$	—	с 12.83	м 5.90	м 5.18	м 4.02	—	—	м 2.48, 2.43, 1.83
$\text{Zn}_2(\text{HL}^3)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$	—	с 12.74	м 5.92	м 5.20	м 4.08	+ с 1.88 (3H, CH <sub>3</sub> CO)	—	м 2.50, 2.45, 1.84
$[\text{Ag}_2(\text{HL}^3)_2]_n$	—	с 12.80	м 5.88	м 5.19	м 4.03	—	—	2.43, 2.38, 1.81
$[\text{Zn}(\text{HL}^3)_2]$	—	с 12.73	м 5.91	м 5.21	4.05	—	—	2.45, 2.40, 1.80
$[\text{Ag}(\text{H}_2\text{L}^3)_2\text{NO}_3]$	с 17.27	с 12.74	м 5.92	м 5.20	4.02	—	—	2.44, 2.41, 1.80

$\text{H}_2\text{L}^1$  у координаційному поліедри комплексів цинку **2**, **4** і аргентуму **3**, **5** зумовлює появу в сильному полі спектрів ЯМР  $^1\text{H}$  комплексів лише одного інтенсивного синглету двох  $\text{CH}_3$ -

груп гетероциклу. При цьому їх сильнопольне зміщення становить  $\Delta\delta = -0.1$ – $(-0.14)$  м.ч., що зумовлено спряженням даного гетероциклу із сусіднім новоствореним металоциклом і,

як наслідок, розміщенням даних груп в *орто*- і *пара*-положенні до металоциклу. Ще більш суттєвого сильнопольного зміщення ( $\Delta\delta_{\text{CH}_3} = -0.26$  м.ч.) зазнають сигнали протонів метильних груп у комплексах **2**, що пов'язано з участю в комплексоутворенні обох функціональних груп C=O та C–O гетероциклу (табл. 2). Спільною особливістю для спектрів ЯМР  $^1\text{H}$  усіх комплексів є суттєве зміщення, однак уже в слабке поле, синглета протона NH ( $\Delta\delta = +0.49$ – $-0.47$  м.ч.), що розміщений в безпосередній близькості до групи C=S, яка приймає участь у формуванні донорно-акцепторного зв'язку з іоном металу. Незначне зміщення сигналів протонів груп =CH, –CH<sub>2</sub> та =CH<sub>2</sub> алільного фрагмента вказує на те, що останній не задіяний у комплексоутворенні. Відсутність у спектрах ЯМР комплексів **1**, **4** будь-яких інших сигналів, наприклад, ацетат-аніонів вихідної солі металу, вказує на те, що вакантні координаційні місця в оточенні металу займають лише донорні атоми досліджуваних лігандів H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>–H<sub>2</sub>L<sup>3</sup> із характерним для іона цинку тетраедричним поліедром ZnO<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (комплекс **4**), ZnO<sub>2</sub>NS (комплекс **1**) [18]. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  полімерного комплексу **1** є ідентичним до описаного вище КС **2**, за виключенням меншого значення інтегральної інтенсивності сигналу протона NH. Спектр комплексу **2** є схожим, окрім присутності в сильному полі сигналів протонів ацетат-аніонів із значенням  $\delta_{\text{CH}_3\text{CO}} = 1.91/1.83/1.88$  м.ч. (табл. 2).

Такі ж самі зміни спостерігаються і в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  комплексів цинку з H<sub>2</sub>L<sup>2</sup> та H<sub>2</sub>L<sup>3</sup>, хоча, на відміну від попередніх комплексів, серед сигналів циклогексанових протонів найбільшого зміщення ( $\Delta\delta_{\text{CH}_2} = +0.12$ – $-0.17$  м.ч.) зазнають сигнали CH<sub>2</sub>-груп, розташованих у просторовій близькості до координаційного зв'язку Zn–O. Спектри комплексів **5** відрізняються від попередніх наявністю синглету групи OH, зміщеної по відношенню до вихідного ліганда на  $+0.73/+0.4/+0.55$  м.ч. у слабке поле (табл. 2).

За даними спектрів ЯМР  $^1\text{H}$  сполука HL<sup>5</sup> як в CDCl<sub>3</sub>, так і в DMSO перебуває в стані *Z-E*-ізомерів, про що свідчить наявність двох сигналів протонів NH з хімічним зсувом 12.02 і

10.12 м.ч. у CDCl<sub>3</sub> та 11.51 і 9.93 м.ч. у розчині DMSO (табл. 3). На відміну від HL<sup>5</sup> спектр HL<sup>4</sup> і в CDCl<sub>3</sub>, і в DMSO містить тільки один синглет з  $\delta = 11.73/11.39$  м.ч. Як і у випадку алілтїоамідів, природа розчинника також впливає на значення хімічних зсувів усіх сигналів протонів у спектрах сполук HL<sup>4</sup> та HL<sup>5</sup>. У більш полярному DMSO сигнали протонів зазнають сильнопольного зсуву на  $\Delta\delta = -0.34$  (NH),  $-0.05$  (CH<sub>(CH<sub>3</sub>)</sub>),  $-0.14$  (CH<sub>2</sub>(C=O)),  $-0.13$  (CH<sub>2</sub>),  $-0.14$  (CH<sub>3</sub>) м.ч. для HL<sup>4</sup> та на  $\Delta\delta = -0.51$ – $-0.19$  (NH),  $-0.05$  (CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>O)),  $-0.04$ ,  $-0.10$  м.ч. (CH<sup>1</sup><sub>CH<sub>2</sub>I</sub>, CH<sup>2</sup><sub>CH<sub>2</sub>I</sub>),  $+0.11$  (CH<sub>CH<sub>2</sub>I</sub>),  $-0.03$ ,  $-0.06$  (CH<sup>1</sup><sub>(CH<sub>2</sub>N)</sub>, CH<sup>2</sup><sub>(CH<sub>2</sub>N)</sub>),  $0.01$ ,  $0.04$  ((C<sup>1</sup>H<sub>3</sub>)CH<sub>3</sub>(C=O), (C<sup>2</sup>H<sub>3</sub>)CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O) для HL<sup>5</sup>.

У спектрах комплексів Zn(II) і Ag(I) на основі HL<sup>4</sup>, HL<sup>5</sup> для всіх сигналів протонів спостерігається сильнопольне зміщення (табл. 3) відносно некоординованих HL<sup>4</sup>, HL<sup>5</sup>. При цьому найбільшого сильнопольного зсуву зазнають сигнали протонів CH<sub>2</sub> дигідротїазольного ( $\Delta\delta = -0.2$ – $-0.28$  м.ч.) та CH<sub>2</sub> циклогексанового кільця ( $\Delta\delta = -0.1$ – $-0.12$  м.ч.) у ліганді HL<sup>4</sup>, а також дигідротїазольного ( $\Delta\delta = -0.11$ – $-0.13$  м.ч.) та ацетогрупи ( $0.12$ – $-0.14$  м.ч.) у ліганді HL<sup>5</sup>, які безпосередньо зв'язані з атомами азоту та кисню функціональних груп, що беруть участь в утворенні зв'язків з іонами металів. Відсутність у спектрах комплексів сигнала протона NH свідчить про перебування досліджуваних сполук у монодепротонованих таутомерних формах HL<sup>4</sup>, HL<sup>5</sup> (рис. 2).

**Електронні спектри поглинання лігандів H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>–H<sub>2</sub>L<sup>3</sup>, HL<sup>4</sup>, HL<sup>5</sup> та комплексів на їх основі.** Спектри ЕСП алілтїоамідів H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>–H<sub>2</sub>L<sup>3</sup> складаються із декількох смуг поглинання (СП) в ультрафіолетовій області від 46000 до 33000 см<sup>-1</sup>, що відповідають за електронні переходи  $\pi \rightarrow \pi^*$  C=C<sub>allyl</sub>, C=C<sub>het</sub> та  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$  C=O та C=S груп (рис. 4). Аналіз спектрів показує, що заміна метильного замісника в гетероциклі тїоамїду H<sub>2</sub>L<sup>1</sup> на циклогексильний у H<sub>2</sub>L<sup>2</sup> приводить до батохромного зміщення наведених максимумів СП на 200–400 см<sup>-1</sup>. Відповідні СП H<sub>2</sub>L<sup>3</sup> по відношенню до H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>, H<sub>2</sub>L<sup>2</sup> зазнають гіпсохромного зміщення, що пов'язано з відсутністю

Таблиця 3

Хімічні зсуви сигналів протонів у спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  сполук  $\text{HL}^4$ ,  $\text{HL}^5$  та комплексів  $\text{Zn(II)}$  і  $\text{Ag(I)}$  на їх основі

Сполука	Віднесення сигналів, $\delta$ , м.ч.					
	NH	$\text{CH}(\text{CH}_3)$	$\text{CH}^1_{(\text{CH}_2\text{N})}$ , $\text{CH}^2_{(\text{CH}_2\text{N})}$	$2\text{CH}_2_{(\text{C}=\text{O})}$	$\text{CH}_2$	$\text{CH}_3$
$\text{H}_2\text{L}^4$ у $\text{CDCl}_3$	11.73 с	3.95 т, $J^1 = 8$ , $J^3 = 3.2$ Гц	3.67 м; 3.58 д.д, $J^1 = 11.2$ , $J^2 = 5.6$ Гц	2.51 т, $J^1 = 6.4$ Гц	1.94 м	1.42 д, $J_1 = 6.4$ Гц
$\text{HL}^4$ у $\text{DMSO}$	11.39 с	3.90 т, $J^1 = 8.6$ , $J^3 = 3.2$ Гц	3.67 м; 3.58 д.д, $J^1 = 11.6$ , $J^2 = 4.8$ Гц	2.37 м	1.81 м	1.28 д, $J^1 = 7.2$ Гц
$[\text{Zn}(\text{HL}^4)_2]$ у $\text{DMSO}$	—	3.88 т, $J^1 = 8.6$ Гц	3.47 м; 3.30 д.д, $J^1 = 11.6$ , $J^2 = 4.8$ Гц	2.25 м	1.73 м	1.38 м
$\text{K}[\text{Ag}(\text{HL}^4)_2]$ у $\text{DMSO}$	—	3.85 т, $J^1 = 8.6$ Гц	3.46 м; 3.30 д.д, $J^1 = 11.6$ , $J^2 = 4.8$ Гц	2.27 м	1.70 м	1.35 м
$\text{HL}^5$ у $\text{CDCl}_3$	NH 12.02 с (Z-ізомер), 10.12 с (E-ізомер)	$\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{O})$ 4.25 м (2H)	$\text{CH}^1_{\text{CH}_2\text{I}}$ , $\text{CH}^2_{\text{CH}_2\text{I}}$ 4.02 д, $J^1 = 12$ Гц; 3.91 м	$\text{CH}_{\text{CH}_2\text{I}}$ 3.79 м	$\text{CH}^1_{(\text{CH}_2\text{N})}$ , $\text{CH}^2_{(\text{CH}_2\text{N})}$ 3.38 д.д, $J^1 = 10.4$ , $J^2 = 4.2$ Гц, 3.25 м	$(\text{C}^1\text{H}_3)\text{CH}_3(\text{C}=\text{O})$ , $(\text{C}^2\text{H}_3)\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ 2.43 д, $J^1 = 9.6$ Гц, 1.34 м
$\text{HL}^5$ у $\text{DMSO}$	11.51 с, 9.93 с	4.20 м	3.98 м, 3.81 м	3.90 м	3.35 $J^1 = 10.4$ , $J^2 = 4.4$ Гц, 3.19 м	2.42 м, 1.30 м
$[\text{Zn}(\text{HL}^5)_2]$ у $\text{DMSO}$	—	4.15 м	3.87 м	3.78 м	3.49 д.д., 3.36	2.30 м, 1.26 м
$\text{K}[\text{Ag}(\text{HL}^5)_2]$ у $\text{DMSO}$	—	4.14 м	3.85 м	3.75 м	3.5, д.д, $J^1 = 10.2$ , $J^2 = 4.2$ Гц, 3.35 м	2.28 м, 1.22 м

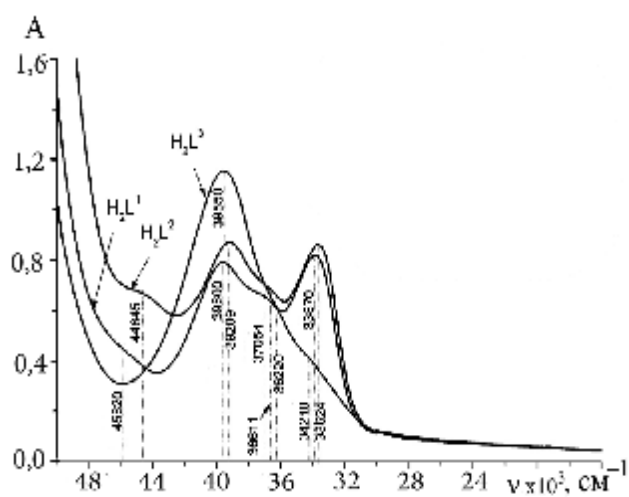


Рис. 4. Електронні спектри поглинання аліліоамідів  $\text{H}_2\text{L}^{1-3}$ .

атомів азоту в циклогексеновому фрагменті, які суттєво впливають на перерозподіл електронної густини в молекулі.

У розчині форма цих смуг поглинання в комплексах з іонами  $\text{Zn(II)}$  не змінюється, однак відбувається їх батохромне зміщення на  $\Delta\nu = 693, 175/759/24, 329/154/144, 507/389/795 \text{ см}^{-1}$  (рис. 4, а-в), що пов'язане зі зміною розподілу електронної густини при комплексоутворенні. На жаль, комплекси, виділені в твердому стані, нерозчинні в ізопропанолі, тому їх ЕСП записані в суміші ізопропанол—ДМФА (рис. 5, а, крива 7, б, в, крива б), у результаті чого половина інформативної області (від 50000 до 38000  $\text{см}^{-1}$ ) перекривається внаслідок поглинання самого розчинника (ДМФА). Однак у діапазоні від 30000 до 38000  $\text{см}^{-1}$



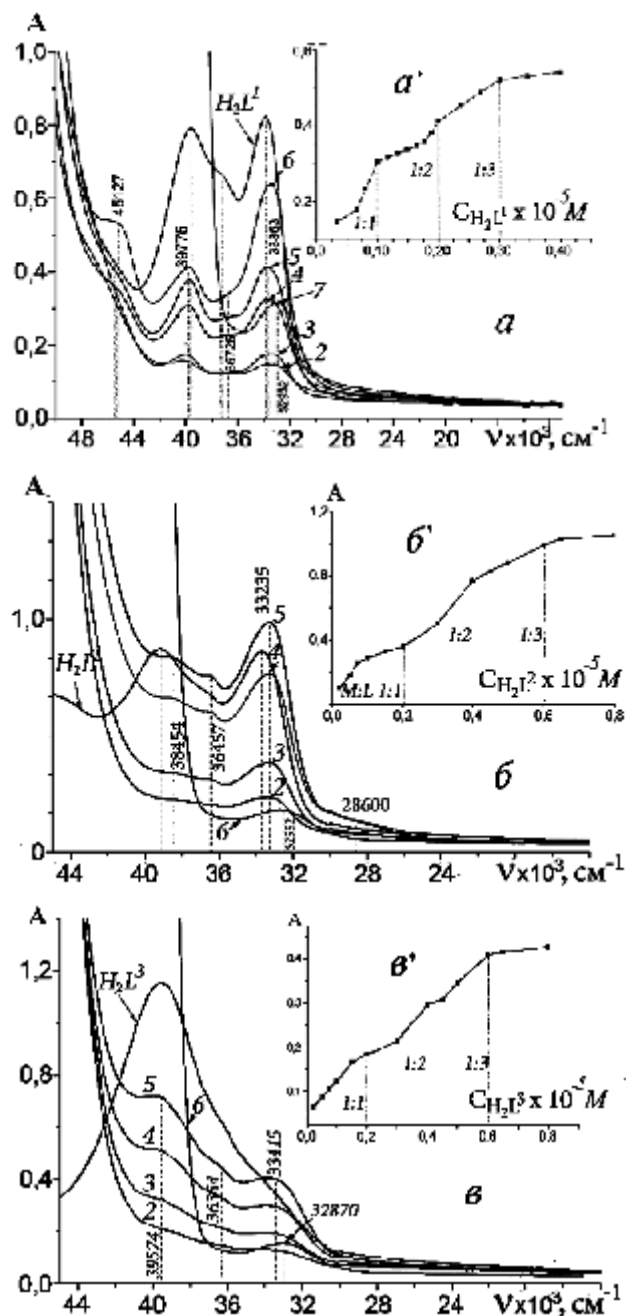


Рис. 5. Електронні спектри поглинання комплексів Zn(II) з  $H_2L^1-H_2L^3$  (а-в) в ізопропанолі ( $C_{Zn^{2+}} = 6.7 \cdot 10^{-5}$ ,  $C_L = 3.3 \cdot 10^{-5}-4 \cdot 10^{-4}$  моль/л) та суміші ізопропанол—ДМФА (а, крива 7; б, в, криві б) та криві титрування (а'-в').

для комплексів Zn(II) добре візуалізується СП електронних переходів  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$  групи C=S при 32932, 32552 або 32870  $cm^{-1}$ , яка на

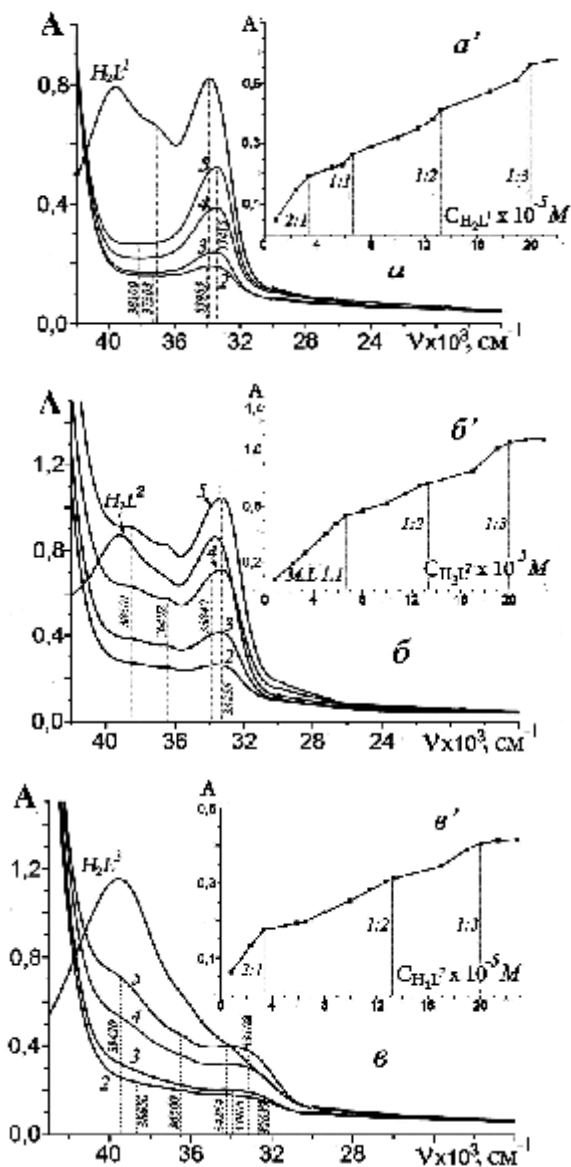


Рис. 6. Електронні спектри поглинання комплексів Ag(I) з  $H_2L^1-H_2L^3$  (а-в) в ізопропанолі ( $C_{Ag^+} = 6.7 \cdot 10^{-5}$ ,  $C_L = 3.3 \cdot 10^{-5}-4 \cdot 10^{-4}$  моль/л) та криві титрування (а'-в').

938/1072/1340  $cm^{-1}$  зміщена в довгохвильову область порівняно з некоординованими тіоамідами  $H_2L^{1-3}$ , що свідчить про участь групи C=S у координації до центрального атома металу. Титрування іонів Zn(II) розчином ліганду показало перегин кривої в трьох точках, що відповідають співвідношенням компонентів M:L = 1:1, 1:2, 1:3 (рис. 5, а'-в'). Отже, в розчині

комплексоутворення проходить саме в таких співвідношеннях, що дещо відрізняється від отриманих комплексів у твердому стані, адже комплекси у співвідношенні  $M:L = 1:3$  не виділено в твердому стані.

Зміни, які відбуваються в спектрах ЕСП при взаємодії  $H_2L^1-H_2L^3$  з іонами  $Ag(I)$ , подібні до попередніх (рис. 6, *a-v*). Комплексоутворення іонів  $Ag(I)$  з досліджуваними тіоамідами, як і з іонами  $Zn(II)$ , приводить до bathochromного зміщення смуг поглинання, що відповідають за електронні переходи  $\pi \rightarrow \pi^*$   $C=C_{het}$ ,  $C=C_{allyl}$  та  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$  груп  $C=O$  та  $C=S$  на  $\Delta\nu = -(970/249/455)$ ,  $-(708/209/369)$  та  $-(130/280/720) \text{ cm}^{-1}$  відносно положення їх у спектрі вихідних лігандів. Аналіз кривих титрування (рис. 6, *a'-e'*) виявив, що в розчинах взаємодія  $Ag(I)$  з  $H_2L^1-H_2L^3$  проходить з утворенням комплексів при співвідношенні компонентів  $M:L = 2:1$  (у випадку взаємодії з  $H_2L^1$  і  $H_2L^3$ ) та  $1:1, 1:2, 1:3$  (у випадку взаємодії з усіма лігандами). Однак у твердому стані виділено лише полімерний комплекс **3**, у якому співвідношення  $M:L = 1:1$ , та моноядерний комплекс **5** із співвідношенням  $M:L = 1:2$ , що, ймовірно, пов'язано з різними концентраціями взаємодіючих речовин. Комплексоутворення в розчині проходить при концентрації компонентів  $10^{-5}-10^{-4}$  моль/л, натомість у твердому стані синтези комплексів проведено при концентрації компонентів  $10^{-2}$  моль/л. Слід відзначити, що криві титрування іонів  $Zn(II)$  мають

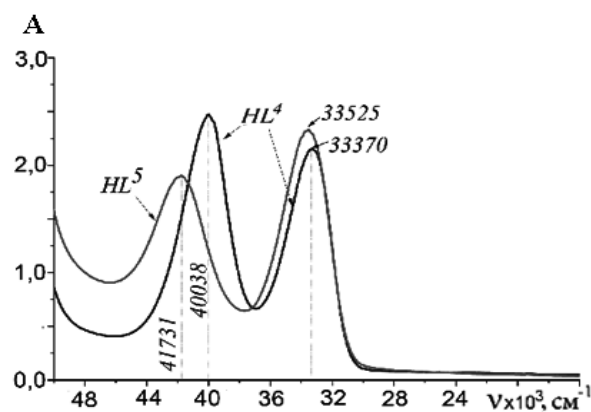


Рис. 7. Електронні спектри поглинання  $HL^4$ ,  $HL^5$  в ізопропанолі.

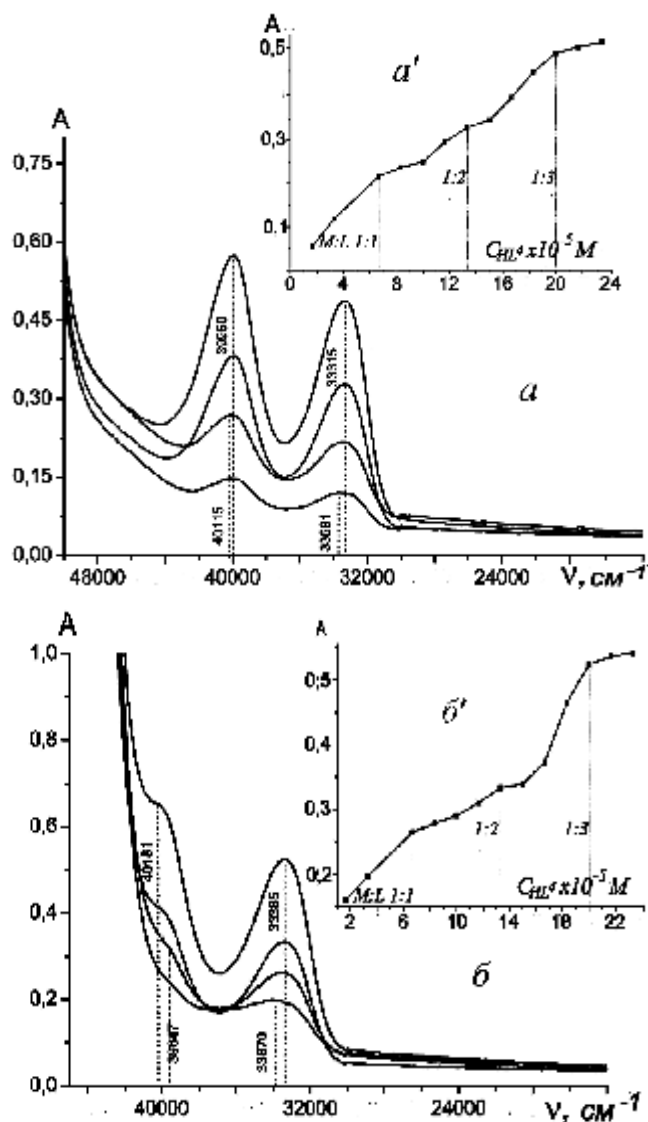


Рис. 8. Електронні спектри поглинання комплексів  $Zn(II)$  і  $Ag(I)$  з  $HL^4$  (*a, б*) в ізопропанолі ( $C_{Zn/Ag} = 6.7 \cdot 10^{-5}$ ,  $C_L = (1.67-23.33) \cdot 10^{-5}$  моль/л) та криві титрування (*a', б'*).

більш чітко виражений перегин, в той час як криві титрування  $Ag(I)$  характеризуються вираженим перегином тільки при співвідношенні  $M:L = 2:1$  або  $1:1$ , що пов'язано з більшою схильністю іонів  $Ag(I)$  до полінуклеації та полімеризації.

Подібність будови дигідротіазолів  $HL^4$ ,  $HL^5$  позначається і на формі смуг поглинання в електронних спектрах (рис. 7), у яких при-

сутні СП при 41731/4038 та 33525/33370  $\text{cm}^{-1}$ , що відповідають за внутрішньолігандні електронні переходи  $\pi \rightarrow \pi^*$   $\text{C}=\text{C}_{\text{het}}$  та  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$  груп  $\text{C}=\text{O}$  і  $\text{C}=\text{N}$ , характерних для їх таутомерних форм  $\text{HL}^4$ ,  $\text{HL}^5$  (рис. 2). Однак наявність додаткового циклогексанового фрагмента в  $\text{HL}^4$  сприяє батохромному зміщенню однієї з СП на 1693  $\text{cm}^{-1}$  відносно такої в спектрі  $\text{HL}^5$ . При цьому наступна СП у спектрі  $\text{HL}^4$  зазнає батохромного зміщення лише на 155  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 7).

На відміну від спектрів комплексів з алілтїоамідами  $\text{H}_2\text{L}^1$ – $\text{H}_2\text{L}^3$ , в ЕСП комплексів  $\text{Zn(II)}$  і  $\text{Ag(I)}$  із  $\text{HL}^4$  комплексотворення відзначається гіпсохромним зміщенням усіх СП на 77/321 і 391/500  $\text{cm}^{-1}$  при співвідношенні компонентів М:Л 1:1, 1:2 та батохромним зміщенням обох СП по відношенню до самих лігандів на 88/143, 55/18  $\text{cm}^{-1}$  при співвідношенні компонентів М:Л 1:3 (рис. 8, а, б). Це означає, що при різних співвідношеннях утворюються комплекси з різною координацією лігандів, наприклад хелатним та нехелатним способом, що позначається на розподілі електронної густини.

Схожа тенденція спостерігається і при комплексотворенні  $\text{Zn(II)}$  і  $\text{Ag(I)}$  з  $\text{HL}^5$ . Співвідношення компонентів М:Л 1:1, 1:2 приводить до гіпсохромного зміщення СП, які відповідають за внутрішньолігандні електронні переходи  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$   $\text{C}=\text{O}$  і  $\text{C}=\text{N}$  груп на 375/447  $\text{cm}^{-1}$ , в той час як співвідношення М:Л 1:3 обумовлює гіпсохромний зсув цих СП тільки на 46/65  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 9, а, б).

Ймовірно, хелатний спосіб координації  $\text{HL}^4$  та  $\text{HL}^5$  обумовлює більше зміщення СП порівняно з нехелатним способом координації.

**ІЧ-спектри сполук  $\text{H}_2\text{L}^1$ – $\text{H}_2\text{L}^3$ ,  $\text{HL}^4$ ,  $\text{HL}^5$  та комплексів  $\text{Zn(II)}$  і  $\text{Ag(I)}$  на їх основі.** В ІЧ-спектрах вихідних алілтїоамідів  $\text{H}_2\text{L}^1$ – $\text{H}_2\text{L}^3$  у високочастотній області (4000–2000  $\text{cm}^{-1}$ ) присутні смуги поглинання валентних коливань  $\nu(\text{OH})$ ,  $\nu(\text{NH})$  при 3423/3421/3420 та 3095/3080/3104  $\text{cm}^{-1}$ , а також  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)_{\text{H}_2\text{L}^1}$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)_{\text{H}_2\text{L}^1}$  і  $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{allyl}}$  при 2997, 2957 та  $\nu_{\text{as}}$  і  $\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{H})_{\text{CH}_2}$  при 2895, 2842  $\text{cm}^{-1}$ . Високочастотна область спектра  $\text{H}_2\text{L}^2$  відрізняється від  $\text{H}_2\text{L}^1$  наявністю інтенсивних СП при 2922,

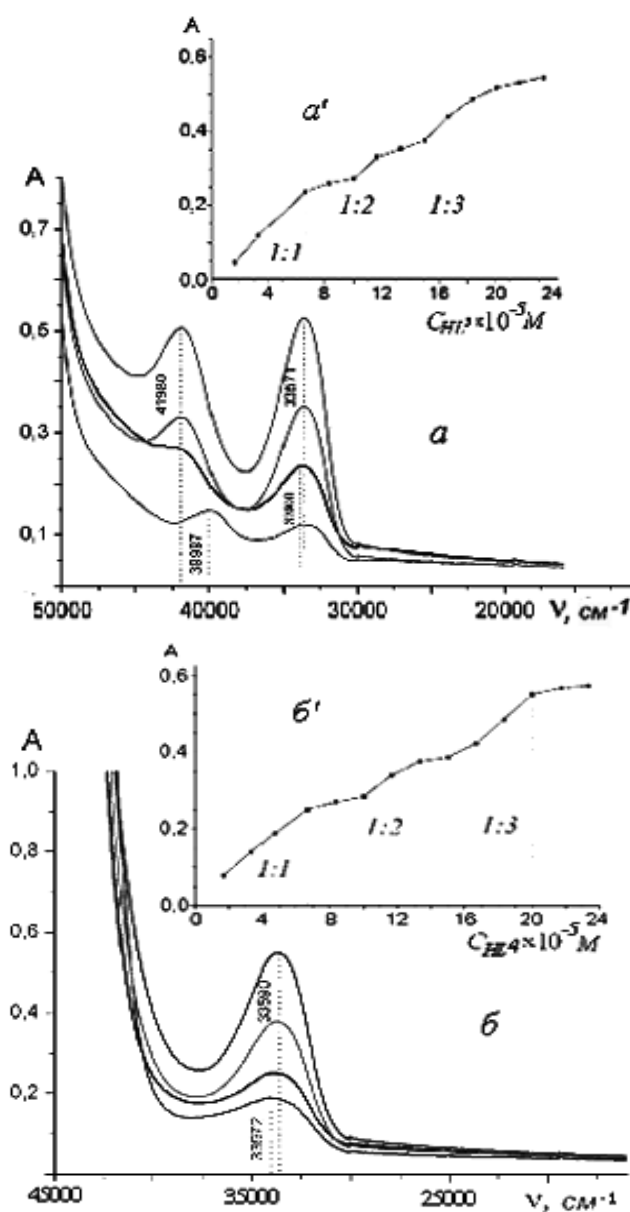


Рис. 9. Електронні спектри поглинання комплексів  $\text{Zn(II)}$  і  $\text{Ag(I)}$  з  $\text{HL}^5$  (а, б) в ізопропанолі ( $C_{\text{Zn/Ag}} = 6.7 \cdot 10^{-5}$ ,  $C_{\text{L}} = (1.67\text{--}23.33) \cdot 10^{-5}$  моль/л) та криві титрування (а', б').

2854  $\text{cm}^{-1}$ , обумовлених валентними коливаннями  $\nu_{\text{as}}$  та  $\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{H})_{\text{CH}_2}$  циклогексанових кілець. Характеристичні валентні коливання  $\nu(\text{C}=\text{O})$  проявляються інтенсивною СП при 1708/1706/1703  $\text{cm}^{-1}$ , а  $\nu(\text{C}=\text{S})$  — слабо інтенсивною, однак чітко вираженою СП при 1227/1222/1220  $\text{cm}^{-1}$ .

В ІЧ-спектрах комплексів зазначені СП знають переважно низькочастотного зсуву. Так, у комплексах **2–4** бідентатно хелатна координація лігандів з депротонуванням гідроксильної групи супроводжується зникненням СП  $\nu(\text{OH})$  та низькочастотним зсувом  $\nu(\text{C}=\text{S})$  на  $37\text{--}32\text{ см}^{-1}$ . Крім того, низькочастотного зсуву на  $15\text{--}20\text{ см}^{-1}$  зазнають також СП  $\nu(\text{NH})$ , які знаходяться в безпосередній близькості до координаційного зв'язку  $\text{C}=\text{S} \rightarrow \text{Zn}/\text{Ag}$ . Спектр комплексу **2** відрізняється наявністю СП валентних коливань карбоксильної групи при  $1655\text{--}1670\text{ см}^{-1}$ . ІЧ-спектр комплексу **5** відрізняється наявністю СП  $\nu(\text{OH})$ , зміщеної по відношенню до вихідного ліганду на  $15\text{--}20\text{ см}^{-1}$  у низькочастотну область (рис. 10). Крім того, в спектрі присутня уширена СП коливань нітрат-аніона при  $1382\text{ см}^{-1}$ . Слід відзначити, що у спектрах усіх комплексів валентні коливання зв'язків  $\text{S} \rightarrow \text{M}$  або  $\text{O} \rightarrow \text{M}$  не візуалізуються через їх перекривання з рядом деформаційних коливань  $\delta(\text{CNC}) + \tau(\text{C}=\text{CH}_2)$ .

В ІЧ-спектрах  $\text{HL}^4$ ,  $\text{HL}^5$  валентні коливання  $\nu(\text{NH})$  тіазолідинового ядра проявляються при  $3200$  та  $3144\text{ см}^{-1}$ . Крім того, у високочастотній області спектрів  $\text{HL}^5$  розміщені СП  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  при  $2990$  та  $2935\text{ см}^{-1}$  та  $\nu_{\text{as}}$

і  $\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{H})_{\text{CH}_2}$  при  $2913$ ,  $2890\text{ см}^{-1}$ . Для  $\text{HL}^4$  вказані СП проявляються при  $2938$ ,  $2917$  та  $2894$ ,  $2870\text{ см}^{-1}$ . Для обох сполук карбонільна група  $\text{C}=\text{O}$  проявляється строго вираженою СП при  $1668/1670\text{ см}^{-1}$  відповідно, що характеризує її участь у формуванні водневих зв'язків. Як і в попередньому випадку, в ІЧ-спектрах комплексів **6** та **7** відбувається ряд змін. Оскільки в комплексах сполуки  $\text{HL}^4$ ,  $\text{HL}^5$  координовані у відповідній для них таутомерній формі  $\text{HL}^4$ ,  $\text{HL}^5$ , то в ІЧ-спектрах комплексів СП  $\nu(\text{NH})$  відсутні. Натомість, присутні нові СП валентних коливань  $\nu(\text{C}=\text{N})$  при  $1630/1636\text{ см}^{-1}$ .

Спектри ЯМР  $^1\text{H}$  записано на спектрометрі Bruker Avance DRX-400 МГц у  $\text{DMCO}-d_6$  із стандартом ТМС. ІЧ-спектри — на приладі Specord M80 в діапазоні частот  $4000\text{--}200\text{ см}^{-1}$  у таблетках KBr, електронні спектри поглинання — на спектрофотометрі Specord M40 у діапазоні  $50000\text{--}11000\text{ см}^{-1}$ .

Аналітичне визначення вмісту С, Н, N, S у досліджуваних комплексах проводили за допомогою методу Прегля (С, Н), Дюма (N), Шенігера (S) [21]. Вміст Zn, Ag та К визначали за допомогою рентген-флуоресцентного спектрометра ElvaX Light, обладнаного родієвим анодом та SDD детектором рентгенівського випромінювання з термоелектричним охолодженням.

Алілтіоаміди  $\text{H}_2\text{L}^1\text{--}\text{H}_2\text{L}^3$  та продукти їх циклізації  $\text{HL}^4$ ,  $\text{HL}^5$  отримували згідно з методиками [22–24].

Комплекси одержували за методиками, приведеними нижче.

Сполуки  $[\text{Zn}_2\text{L}^1_2]_n$  та  $[\text{Zn}_2\text{L}^3_2]_n$ . Наважку  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $0.132\text{ г}$ ,  $6 \cdot 10^{-4}$  моль) розчиняли в  $10\text{ мл}$  метанолу при нагріванні до  $40\text{--}50\text{ }^\circ\text{C}$  та  $10\text{ мл}$  ізопропанолу. До отриманого розчину додавали по кра-

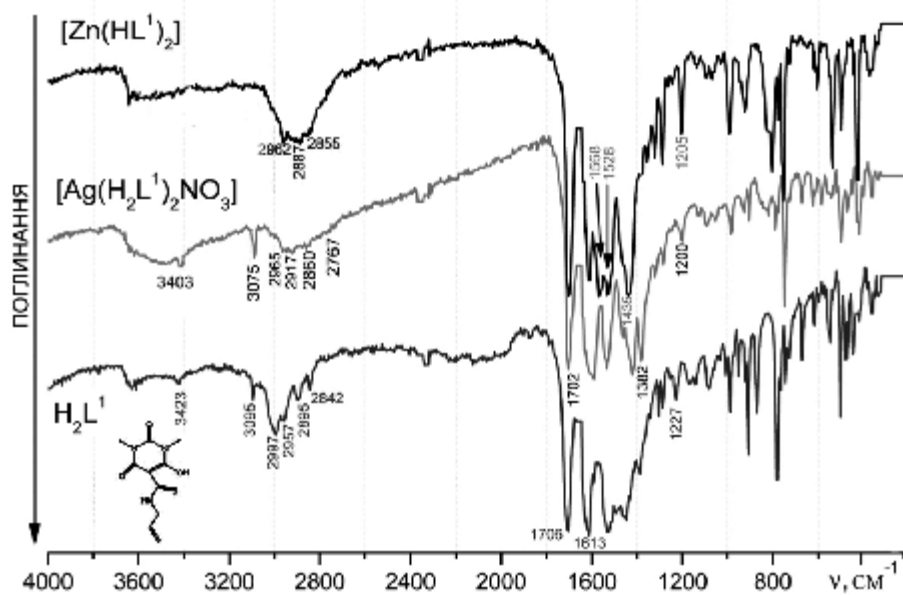


Рис. 10. ІЧ-спектри  $\text{H}_2\text{L}^1$  та комплексів з  $\text{Zn}(\text{II})$  і  $\text{Ag}(\text{I})$ .

плях 20 мл розчину тїоамїду  $H_2L^1/H_2L^3$  (0.154/0.127 г, 0.0006 моль в ізопропанолї) при постійному перемїшуванні та нагрїванні до 50 °С. Пїсля повного додавання лїганду сумїш нагрївали протягом 5 хв, пїсля чого почав видїлятися бїлий желеподїбний осад. Отриману суспензїю кип'ятили ще протягом 20 хв до утворення густого снїжно-бїлого желеподїбного осаду, який займав весь об'єм розчину. Пїсля охолодження осад вїдфїльтрували та сушили у вакуум-ексикаторї над  $CaCl_2$ . Вихїд 95–98 %.

Розраховано для  $[C_{30}H_{34}N_9O_9S_3Zn_3]_n$ : C 37.65, H 3.58, N 13.17, S 10.05, Zn 20.50 %. Знайдено: C 37.63, H 3.62, N 13.11, S 10.00, Zn 20.57 %.

Розраховано для  $[C_{30}H_{34}N_3O_6S_3Zn_3]_n$ : C 43.67, H 4.15, N 5.09, S 11.66, Zn 23.78 %. Знайдено: C 43.70, H 4.17, N 5.12, S 11.62, Zn 23.88 %.

Комплекси складу  $[Zn_2(HL^1)_2(CH_3COO)_2]$ ,  $[Zn_2(HL^2)_2(CH_3COO)_2]$ ,  $[Zn_2(HL^3)_2(CH_3COO)_2]$ . Наважку  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  (0.044 г, 0.0002 моль) розчиняли в 5 мл 1 М  $CH_3COOH$  та 5 мл ізопропанолу при нагрїванні до 60 °С. До отриманого розчину додавали по краплях 10 мл гарячого розчину тїоамїду  $H_2L^1/H_2L^2/H_2L^3$  (0.052/0.078/0.042 г, 0.0002 моль в ізопропанолї) при постійному перемїшуванні та нагрїванні до 60 °С. Пїсля повного додавання лїганду почав видїлятися бїлий (у випадку  $H_2L^1$  та  $H_2L^2$ ) або свїтло-жовтий ( $H_2L^3$ ) аморфний осад. Сумїш нагрївали протягом 25 хв при 60 °С, пїсля охолодження осад вїдфїльтрували та сушили у вакуумному ексикаторї над  $CaCl_2$ . Вихїд 80–75 %.

Розраховано для  $C_{24}H_{30}N_6O_{10}S_2Zn_2$ : C 38.05, H 3.99, N 11.09, S 8.47, Zn 17.27 %. Знайдено: C 38.15, H 4.05, N 11.12, S 8.44, Zn 17.33 %.

Розраховано для  $C_{44}H_{62}N_6O_{10}S_2Zn_2$ : C 51.31, H 6.07, N 8.16, S 6.23, Zn 12.70 %. Знайдено: C 51.34, H 6.12, N 8.18, S 6.21, Zn 12.77 %.

Розраховано для  $C_{24}H_{30}N_2O_8S_2Zn_2$ : C 43.06, H 4.52, N 4.18, S, 9.58, Zn 19.54 %. Знайдено: C 43.11, H 4.58, N 4.15, S 9.53, Zn 19.57 %.

Комплекси  $[Ag_2(HL^1)_2]_n$  і  $[Ag_2(HL^3)_2]_n$ . Наважку  $AgNO_3$  (0.034 г, 0.0002 моль) розчиняли в 1 мл 0.2 н.  $HNO_3$  та 9 мл ізопропанолу. До одержаного прозорого розчину додавали по краплях розчин тїоамїду  $H_2L^1/H_2L^3$  (0.051/0.042 г, 0.0002 моль) при кїмнатнїй температурї та постійному перемїшуванні. Отриману сумїш перемїшували протягом 35 хв, прозорий розчин залишали в темному мїсцї. Через 3 доби почав видїлятися дрїбнокристалїчний осад, який вїдфїльтрували, промивали дїетилловим етером та сушили над  $CaCl_2$ . Вихїд 75–80 %.

Розраховано для  $[C_{20}H_{24}Ag_2N_6O_6S_2]_n$ : C 33.16, H 3.34, Ag 29.79, N 11.60, S 8.85 %. Знайдено: C 33.22, H 3.38, Ag 29.82, N 11.58, S 8.81 %.

Розраховано для  $[C_{20}H_{24}Ag_2N_2O_4S_2]_n$ : C 37.75, H 3.80, Ag 33.91, N 4.40, S 10.08 %. Знайдено: C 37.80, H 3.88, Ag 33.97, N 4.43, S 10.15 %.

Комплекси  $[Zn(HL^1)_2]$ ,  $[Zn(HL^2)_2]$ ,  $[Zn(HL^3)_2]$ . Наважку  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  (0.067 г, 0.0003 моль) розчиняли в 10 мл метанолу при нагрїванні до 50 °С. До отриманого розчину додавали по краплях 10 мл гарячого розчину тїоамїду  $H_2L^1/H_2L^2/H_2L^3$  (0.153/0.235/0.127 г, 0.0006 моль) в ізопропанолї при постійному перемїшуванні та нагрїванні до температури кипїння. Отриману сумїш кип'ятили протягом 25 хв із зворотнїм холодильником, дрїбнокристалїчний осад почав видїлятися при охолодженнї сумїшї. Через 2 год осад вїдфїльтрували, промивали дїетилловим етером та сушили у вакуумї над  $CaCl_2$ . Вихїд 88–90 %.

Розраховано для  $C_{20}H_{24}N_6O_6S_2Zn$ : C 41.85, H 4.21, N 14.64, S 11.17, Zn 11.40 %. Знайдено: C 41.92, H 4.28, N 14.68, S 11.22, Zn 11.45 %.

Розраховано для  $C_{40}H_{56}N_6O_6S_2Zn$ : C 56.76, H 6.67, N 9.93, S 7.58, Zn 7.73%. Знайдено: C 56.82, H 6.78, N 10.05, S 7.63, Zn 7.77%.

Розраховано для  $C_{20}H_{24}N_2O_4S_2Zn$ : C 49.43, H 4.98, N 5.76, S 13.20, Zn 13.46%. Знайдено: C 49.50, H 5.05, N 5.80, S 13.25, Zn 13.48%.

Комплекси  $[Ag(H_2L^1)_2NO_3]$ ,  $[Ag(H_2L^2)_2NO_3]$ ,  $[Ag(H_2L^3)_2NO_3]$ . Наважку  $AgNO_3$  (0.034 г, 0.0002 моль) розчиняли в 3 мл 2 н.  $HNO_3$  та 7 мл ізопропанолу. До отриманого прозорого роз-

чину додавали по краплях розчин тіоаміду  $H_2L^1/H_2L^2/H_2L^3$  (0.102/0.157/0.085 г, 0.0004 моль) при кімнатній температурі та постійному перемішуванні. Отриману суміш перемішували протягом 55 хв, прозорий розчин залишали в темному місці. Через 2 доби почав виділятися дрібнокристалічний осад, який відфільтровували, промивали діетиловим етером та сушили над  $CaCl_2$ . Вихід 70–75 %.

Розраховано для  $C_{20}H_{27}AgN_7O_8S_2$ : С 36.10, Н 4.09, Аg 16.21, N 14.73, S 9.64 %. Знайдено: С 36.15, Н 4.18, Аg 16.28, N 14.77, S 9.69 %.

Розраховано для  $C_{40}H_{59}AgN_7O_8S_2$ : С 51.22, Н 6.34, Аg 11.50, N 10.45, S 6.84 %. Знайдено: С 51.28, Н 6.38, Аg 11.43, N 10.40, S 6.80 %.

Розраховано для  $C_{20}H_{27}AgN_3O_6S_2$ : С 41.60, Н 4.71, Аg 18.68, N 7.28, S 11.11 %. Знайдено: С 41.68, Н 4.77, Аg 18.61, N 7.25, S 11.10 %.

Комплекси  $[Zn(L^4)_2]$ ,  $[Zn(L^5)_2]$  отримували згідно з описаною вище методикою синтезу  $[Zn(HL^1)_2]$ . Дрібнокристалічні осади білого (у випадку взаємодії з  $HL^4$ ) та світло-жовтого (у випадку взаємодії з  $HL^5$ ) виділялись на третю добу. Вихід 70, 62 %.

Розраховано для  $C_{20}H_{24}N_2O_4S_2Zn$ : С 49.43, Н 4.98, N 5.76, S 13.20, Zn 13.46 %. Знайдено: С 49.48, Н 5.08, N 5.83, S 13.28, Zn 13.52 %.

Розраховано для  $C_{18}H_{22}I_2N_2O_6S_2Zn$ : С 28.99, Н 2.97, I 34.04, N 3.76, S 8.60, Zn 8.77 %. Знайдено: С 29.10, Н 3.10, I 34.12, N 3.80, S 8.68, Zn 8.80 %.

Комплекси  $[Ag(L^{4,5'})(KL^{4,5'})]$ . До розчину  $AgNO_3$  (0.034 г, 0.0002 моль) в 10 мл  $C_2H_5OH$ , підкисленого двома краплями 2 М  $HNO_3$ , додавали 0.020 г (0.0002 моль)  $KNO_3$  при постійному перемішуванні. До отриманого прозорого розчину додавали по краплях розчин  $HL^4/HL^5$  (0.085/0.142 г, 0.0004 моль) в ізопропанолі при кімнатній температурі та постійному перемішуванні. Отриману суміш продовжували перемішувати протягом 55 хв, прозорий розчин залишали в темному місці. Через 5 діб виділявся дрібнокристалічний осад, який відфільтровували, промивали діетиловим етером та сушили над  $CaCl_2$ . Вихід 65, 63 %.

Розраховано для  $C_{20}H_{24}AgKN_2O_4S_2$ : С 42.33, Н 4.26, Аg 19.01, К 6.89, N 4.94, S 11.30

%. Знайдено: С 42.44, Н 4.31, Аg 19.25, К 6.73, N 5.0, S 11.28 %.

Розраховано для  $C_{20}H_{26}AgI_2KN_2O_6S_2$ : С 28.08, Н 3.06, Аg 12.61, К 4.57, N 3.28, S 7.50 %. Знайдено: С 28.23, Н 3.18, Аg 12.77, К 4.43, N 3.33, S 7.55 %.

**ВИСНОВКИ.** Синтезовано та виділено в індивідуальному стані низку нових хелатних моно-, бі- та поліядерних комплексів  $Zn(II)$  і  $Ag(I)$  складу  $[Zn_2L^{1,3}_2]_n$ ,  $[Zn_2(HL^{1-3})_2(CH_3COO)_2]$ ,  $[Ag_2(HL^{1,3})_2]_n$ ,  $[Zn(HL^{1-3})_2]$ ,  $[Ag(H_2L^3)_2NO_3]$ ,  $[Zn(L^{4,5})_2]$ ,  $K[Ag(L^{4,5})_2]$ , будову яких визначено методами спектроскопії ЯМР  $^1H$ , ІЧ, ЕСП. Встановлено, що у всіх комплексах полідентатні алілтїоаміди  $H_2L^{1-3}$  координовані бідентатно атомами сірки тіоамідного фрагмента та кисню гідроксильної групи, а продукти їх протонно-/йодоциклізації  $HL^{4,5}$  при комплексоутворенні переходять у відповідну таутомерну форму з N-,O-координацією через атоми оксигену депротонованої гідроксильної групи та атоми нітрогену дигідротіазольного гетероциклу. На основі алілтїоамідів  $H_2L^{1,3}$  отримано ряд полімерних комплексів  $Zn(II)$  і  $Ag(I)$ , в яких полімеризація відбувається за рахунок утворення полімерних ланцюгів  $Zn-(O_2SN)-Zn$  та  $Ag-O-Ag$ . Дослідження розчинності отриманих комплексів показало, що полімерні комплекси слабкорозчинні або нерозчинні в ДМСО, ДМФА, в той час як моноядерні є розчинними в метанолі та навіть у воді.

КОМПЛЕКСЫ  $Zn(II)$  И  $Ag(I)$  С N-АЛЛИЛТИОАМИДАМИ ПИРИМИДИНИЛ(ЦИКЛОГЕКСЕНИЛ)КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ПРОДУКТАМИ ИХ ПРОТОННО- И ИОДЦИКЛИЗАЦИИ

П.В.Боровик<sup>1\*</sup>, М.Б.Литвинчук<sup>2,3</sup>, А.В.Бентя<sup>3</sup>, С.И.Орысик<sup>3</sup>, Ю.Л.Зборовский<sup>3</sup>, Н.Ю.Сливка<sup>3</sup>, В.В.Орысик<sup>3</sup>, В.И.Пехньо<sup>1</sup>, М.В.Вовк<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, просп. Академика Палладина, 32/34, Киев, 03142, Украина*

<sup>2</sup> *Восточноевропейский национальный университет имени Леси Украинки, просп. Воли, 13, Луцк, 43025, Украина*

<sup>3</sup> *Институт органической химии НАН Украины, ул. Мурманская, 5, Киев, 02660, Украина*

\* e-mail: [s.oryslend@gmail.com](mailto:s.oryslend@gmail.com)

Исследованы реакции комплексообразования N-аллилтиоамидов пиримидинил (циклогексенил) карбоновых кислот ( $H_2L^1-H_2L^3$ ), а также продуктов их протоно- и иодциклизации  $HL^4$ ,  $HL^5$  с ионами Zn(II) и Ag(I). Показано, что соотношение компонентов в комплексных соединениях тиоамидов  $H_2L^1-H_2L^3$  с ионами Zn(II) и Ag(I), выделенных в твердом состоянии, соответствует M:L 1:1 и 1:2, а комплексы на основе продуктов протоно- и иодциклизации аллилзамещенных тиоамидов  $HL^4$ ,  $HL^5$  образуются только в соотношениях M:L 1:2. Методами ИК, ЭСП и спектроскопии ЯМР  $^1H$  установлены способы координации лигандов и место локализации координационной связи.

**К л ю ч е в ы е с л о в а:** иод(протоно)циклизация, N-аллилкарботиоамиды, комплексообразование, полидентатные органические лиганды, хелатные металлоциклы.

Zn(II) AND Ag(I) COMPLEXES OF N-ALLYLTHIOAMIDES OF PYRIMIDINYL (CYCLOHEXENYL) CARBOXYLIC ACIDS AND PRODUCTS THEIR PROTON- AND IODOCYCLIZATION

P.V.Borovyk<sup>1</sup>, M.B.Litvinchuk<sup>2,3</sup>, A.V.Bentya<sup>3</sup>, S.I.Orysyk<sup>1\*</sup>, Yu.L.Zborovskiy<sup>3</sup>, N.Yu.Slyvka<sup>2</sup>, V.V.Orysyk<sup>3</sup>, V.I.Pekhnyo<sup>1</sup>, M.V.Vovk<sup>3</sup>

<sup>1</sup> V.I.Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Palladin Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine

<sup>2</sup> Lesya Ukrainka Eastern European National University, 13 Voli Avenue, Lutsk, 43025, Ukraine

<sup>3</sup> Institute of Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, 5 Murmanska Str., Kyiv, 02660, Ukraine

\* e-mail: [s.oryslend@gmail.com](mailto:s.oryslend@gmail.com)

The possibility of using N-allylcarbothioamide derivatives as well as products of their iodine- and proton-initiated electrophilic heterocyclizations as chelating agents in complexation reactions with Zn (II) and Ag(I) ions is shown. Processing of the obtained experimental data showed that N-allylthioamides of pyrimidinyl (cyclohexenyl) carboxylic acids  $H_2L^1-H_2L^3$  and their proton- and iodo-cyclization products  $HL^4$ ,  $HL^5$  containing four nucleophilic reaction centers (two oxygen atoms of the carbonyl and hydroxyl groups and N-, S-carbothioamide groups or N-atoms of the dihydrothiazole moiety) are polydentate ligands capable of coordinating with metal ions to form stable six-membered chelate metalocycles.

A series of new chelating mono-, bi- and poly-

nuclear complexes Zn(II) and Ag (I) of the composition  $[Zn_2L^{1,3}]_n$ ,  $[Zn_2(HL^{1-3})_2(CH_3COO)_2]$ ,  $[Ag_2(H-L^{1,3})_2]_n$ ,  $[Zn(HL^{1-3})_2]$ ,  $[Ag(H_2L^3)_2NO_3]$ ,  $[Zn(L^{4,5})_2]$ ,  $K[Ag(L^{4,5})_2]$  were synthesized and isolated in solid state. Their molecular structure was established by methods of elemental chemical analysis, NMR  $^1H$ , IR and UV-Vis spectroscopy.

At a ratio of M:L 1:2, complexes were isolated in which two ligand molecules  $H_2L^1-H_2L^3$  are coordinated to the metal ion by the sulfur atoms of the carbothioamide group and the oxygen of the mono-deprotonated hydroxyl group. It was established that the products of the proton-/iodocyclization  $HL^4$ ,  $HL^5$  in the complex formation pass into the thione tautomeric form with coordination through the oxygen atoms of the deprotonated hydroxyl group and nitrogen atoms of the dihydrothiazole heterocycle. At M:L 1:1, binuclear or polynuclear coordination compounds are formed. It was shown that polymerisation in complexes  $[Zn_2L^{1,3}]_n$  and  $[Ag_2(HL^{1,3})_2]_n$  is due to the formation of Zn-(O<sub>2</sub>SN)-Zn and Ag-O-Ag polymer chains.

Investigation of the solubility of the resulting complexes showed that the polymer complexes are weakly soluble or insoluble in DMSO, DMF, while the mononuclear are soluble in methanol, as well as in water.

**К е у в о р д с:** iodine/proton cyclization, N-allylcarbothioamides, complex formation, polydentate organic ligands, chelate metalocycles.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Saeed A., Florke U., Erben M.F. A review on the chemistry, coordination, structure and biological properties of 1-(acyl/aroil)-3-(substituted) thioureas // J. Sulfur Chem. -2014. -**35**, № 3. -P. 318-355.
2. Frija L.M.T., Pombeiro A.J.L., Kopylovich M.N. Coordination chemistry of thiazoles, isothiazoles and thiadiazoles // Coord. Chem. Rev. -2016. -**308**, Pt. 1. -P. 32-55.
3. Haas K.L., Franz. K.J. Application of metal coordination chemistry to explore and manipulate cell biology // Chem. Rev. -2009. -**109**, № 10. -P. 4921-4960.
4. Bhasin H., Bhatt V. The state of art in coordination compounds with antifungal activity // J. Chem. and Chem. Sci. -2018. -**8**, № 3. -P. 595-605.
5. Chen J., Fukuzumi K., Ip B., Florence, Cid A.P. Metal Coordination chemistry in the study of biological pathway and processes: A review. // Inter. J. Pharm. Biol. Chem. Sci. -2014. -**3**, № 3. -P. 36-45.

6. Dilworth J.R., Hueting R. Metal complexes of thiosemicarbazones for imaging and therapy // *Inorg. Chim. Acta.* -2012. -**389**. -P. 3–15.
7. Pelosi G. Thiosemicarbazone metal complexes: From structure to activity // *The Open Crystallography Journal.* -2010. -**3**, № 2. -P. 16–28.
8. Koch K.R. New chemistry with old ligands: *N*-alkyl- and *N,N*-dialkyl-*N*-acyl(aryl)thioureas in coordination, analytical and process chemistry of the platinum group metals // *Coord. Chem. Rev.* -2001. -**216–217**. -P. 473–488.
9. Singh R.B., Ishii H. Analytical potentialities of thiosemicarbazones and semicarbazones // *Critical Rev. Analyt. Chem.* -1991. -**22**, № 5. -P. 381–409.
10. Orysyk S.I., Bon V.V., Zholob O.O. et al. 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 // *Polyhedron.* -2013. -**51**. -P. 211–221.
11. Dey P., Basu S. Liquid–liquid extraction of silver(I) with 2-hydroxy-1-naphthaldehyde thiosemicarbazone into cyclohexene from nitrate medium in presence of neutral oxygen donor compounds // *Internat. J. ChemTech Res.* -2011. -**3**, № 3. -P. 1349–1358.
12. Banerjee S., Basu S. Synergistic extraction of Th(IV) by 2-hydroxy-1-naphthaldehyde thiosemicarbazone and neutral donors // *Radiochim. Acta.* -2003. -**91**, № 2. -P. 97–103.
13. Hossain Md.S., Roy P.K., Ali R. et al. Selected pharmacological applications of 1<sup>st</sup> row transition metal complexes: A review // *Clinical Med. Res.* -2017. -**6**, № 6. -P. 177–191.
14. Zhao Y., Wang L., Guo C. et al. Metal complexes of thiosemicarbazones as potent anticancer agents: a minireview // *Med. Res.* -2018. -**2**, № 2. -20180009; doi: 10.21127/yaoyimr20180009.
15. Hossain Md.S., Zakaria C.M., Kudrat-E-Zahan Md. Metal complexes as potential antimicrobial agent: A review // *Amer. J. Heterocycl. Chem.* -2018. -**4**, № 1. -P. 1–21.
16. Patra M., Gasser G. Organometallic compounds: An opportunity for chemical biology? // *ChemBioChem.* -2012. -**13**, № 9. -P. 1232–1252.
17. Zelenin K.N., Khorseeva L.A., Toshev M.T. et al. // *Zh. Obshch. Khim.* 1990 (Russ.). *Russ. J. Gen. Chem.* -1990. -**60**. -P. 2549.
18. Orysyk S.I., Bon V.V., Obolentseva O.V. et al. Synthesis, structural and spectral characterization of Zn(II) complexes, derived from thiourea and thiosemicarbazide // *Inorg. Chim. Acta.* -2012. -**382**. -P. 127–138.
19. Orysyk S.I., Bon V.V., Pekhnyo V.I. et al. Synthesis, structure and spectral characteristics of Ni(II), Pd(II) and Zn(II) complexes with *N*-(2-pyridinyl)morpholine-4-carbothioamide // *Polyhedron.* -2012. -**38**. -P. 15–25.
20. Реніч Г.Г. 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: дис. канд. хім. наук. -Київ, 2015. -С. 108–120. [http://www.ionc.kiev.ua/ssc/2016/GRepich\\_thesis.pdf](http://www.ionc.kiev.ua/ssc/2016/GRepich_thesis.pdf)
21. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. -М.: Химия, 1967. -С. 19–55, 101–107.
22. Wesolowska A., Jagodzinski T.S., Sosnicki J.G., Hansen P.E. Synthesis of the *N*-Allylthioamide Derivatives of Cyclic Oxo- and Dioxo-Acids and Their Cyclization to the Derivatives of 4,5-Dihydrothiazole // *Polish J. Chem.* -2001. -**75**. -P. 387–400.
23. Hansen P.E., Duus F., Bolvig S., Jagodzinski T.S. Intramolecular hydrogen bonding of the enol forms of  $\beta$ -ketoamides and  $\beta$ -ketothioamides. Deuterium isotope effects on <sup>13</sup>C chemical shifts // *J. Molecular Structure.* -1996. -**378**. -P. 45–59.
24. Літвінчук М.Б., Беня А.В., Сливка Н.Ю., Вовк М.В. 5-Функціоналізовані (1,3-тіазолідин-2-іліден)піримідин-2,4,6-триони // *Укр. хім. журн.* -2017. -**83**, № 10. -С. 90–99.

#### REFERENCES

1. Saeed A., Florke U., Erben M.F. A review on the chemistry, coordination, structure and biological properties of 1-(acyl/aryl)-3-(substituted) thioureas. *J. Sulfur Chem.* 2014. **35** (3): 318.
2. Frija L.M.T., Pombeiro A.J.L., Kopylovich M.N. Coordination chemistry of thiazoles, isothiazoles and thiadiazoles. *Coord. Chem. Rev.* 2016. **308**, Pt. 1: 32.
3. Haas K.L., Franz. K.J. Application of metal coordination chemistry to explore and manipulate cell biology. *Chem. Rev.* 2009. **109** (10): 4921.
4. Bhasin H., Bhatt V. The state of art in coordination compounds with antifungal activity. *J. Chem. and Chem. Sci.* 2018. **8** (3): 595.
5. Chen J., Fukuzumi K., Ip B., Florence, Cid A.P. Metal Coordination chemistry in the study of biological pathway and processes: A review. *Inter. J. Pharm. Biol. Chem. Sci.* 2014. **3** (3): 36.
6. Dilworth J.R., Hueting R. Metal complexes of thiosemicarbazones for imaging and therapy. *Inorg. Chim. Acta.* 2012. **389**: 3.
7. Pelosi G. Thiosemicarbazone metal complexes: From structure to activity. *The Open Crystallography Journal.* 2010. **3** (2): 16.



8. Koch K.R. New chemistry with old ligands: N-alkyl- and N,N-dialkyl-N-acyl(aryl)thioureas in coordination, analytical and process chemistry of the platinum group metals. *Coord. Chem. Rev.* 2001. **216–217**: 473.
9. Singh R.B., Ishii H. Analytical potentialities of thiosemicarbazones and semicarbazones. *Critical Rev. Analyt. Chem.* 1991. **22** (5): 381.
10. Orysyk S.I., Bon V.V., Zholob O.O., Pekhnyo V.I., Orysyk V.V., Zborovskii Yu.L., Vovk M.V. 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. *Polyhedron*. 2013. **51**: 211.
11. Dey P., Basu S. Liquid–liquid extraction of silver(I) with 2-hydroxy-1-naphthaldehyde thiosemicarbazone into cyclohexene from nitrate medium in presence of neutral oxygen donor compounds. *Internat. J. ChemTech Res.* 2011. **3** (3): 1349.
12. Banerjee S., Basu S. Synergistic extraction of Th(IV) by 2-hydroxy-1-naphthaldehyde thiosemicarbazone and neutral donors. *Radiochim. Acta*. 2003. **91** (2): 97.
13. Hossain Md.S., Roy P.K., Ali R., Zakaria C.M., Kudrat-E-Zahan Md. Selected pharmacological applications of 1<sup>st</sup> row transition metal complexes: A review. *Clinical Med. Res.* 2017. **6** (6): 177.
14. Zhao Y., Wang L., Guo C., Jiang B., Li X., Liu K., Shi D. Metal complexes of thiosemicarbazones as potent anticancer agents: a minireview. *Med. Res.* 2018. **2** (2). 20180009; doi: 10.21127/yaoyimr20180009.
15. Hossain Md.S., Zakaria C.M., Kudrat-E-Zahan Md. Metal complexes as potential antimicrobial agent: A review. *Amer. J. Heterocycl. Chem.* 2018. **4** (1): 1.
16. Patra M., Gasser G. Organometallic compounds: An opportunity for chemical biology? *Chem-BioChem*. 2012. **13** (9): 1232.
17. Zelenin K.N., Khorseeva L.A., Toshev M.T., Alekseev V.V., Dustov Kh.B. *Zh. Obshch. Khim.* 1990 (Russ.). *Russ. J. Gen. Chem.* 1990. **60**: 2549.
18. Orysyk S.I., Bon V.V., Obolentseva O.V., Zborovskii Yu.L., Orysyk V.V., Pekhnyo V.I., Staninets V.I., Vovk M.V. Synthesis, structural and spectral characterization of Zn(II) complexes, derived from thiourea and thiosemicarbazide. *Inorg. Chim. Acta*. 2012. **382**: 127.
19. Orysyk S.I., Bon V.V., Pekhnyo V.I., Zborovskii Yu.L., Orysyk V.V., Vovk M.V. Synthesis, structure and spectral characteristics of Ni(II), Pd(II) and Zn (II) complexes with N-(2-pyridinyl)morpholine-4-carbothioamide. *Polyhedron*. 2012. **38**: 15.
20. Repich H.H. Synthesis, structure and spectral characteristics of Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Pd(II), Pt(II), Ag(I) with thiourea, hydrazone and thiosemicarbazone derivatives. Ph.D (Chem.) Thesis. (Kyiv, 2015). [http://www.ionc.kiev.ua/ssc/2016/GRepich\\_thesis.pdf](http://www.ionc.kiev.ua/ssc/2016/GRepich_thesis.pdf)
21. Klimova V.A. *The main micro methods of analysis of organic compounds*. (Moscow: Chemistry, 1967).
22. Wesolowska A., Jagodzinski T.S., Sosnicki J.G., Hansen P.E. Synthesis of the N-Allylthioamide Derivatives of Cyclic Oxo- and Dioxo-Acids and Their Cyclization to the Derivatives of 4,5-Dihydrothiazole. *Polish J. Chem.* 2001. **75**: 387.
23. Hansen P.E., Duus F., Bolvig S., Jagodzinski T.S. Intramolecular hydrogen bonding of the enol forms of  $\beta$ -ketoamides and  $\beta$ -ketothioamides. Deuterium isotope effects on  $^{13}\text{C}$  chemical shifts. *Journal of Molecular Structure*. 1996. **378**: 45.
24. Litvinchuk M.B., Bentya A.V., Slyvka N.Yu., Vovk M.V. 5-Functionalized (1,3-thiazolidine-2-ylidene)pyrimidin-2,4,6-triones. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2017. **83** (10): 90.

Надійшла 15.04.2019