

П. В. Боровик¹, М. Б. Літвінчук², А. В. Бентя², С. І. Орисик^{1*}, Ю. Л. Зборовський²,
В. В. Орисик², В. І. Пехньо¹, М. В. Вовк²

СИНТЕЗ ТА СПЕКТРАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСІВ Ru(III,II), Rh(III) І Pd(II) З N-АЛІЛТІОАМІДАМИ І ПРОДУКТАМИ ЇХ ПРОТОНО- ТА ЙОДОЦИКЛІЗАЦІЇ

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

² Інститут органічної хімії НАН України, вул. Мурманська, 5, Київ, 02660, Україна

*e-mail: s.oryslend@gmail.com

Досліджено реакції комплексоутворення *N*-алілтїоамідів ($H_2L^1-H_2L^3$) та продуктів їх протонно- і йодоциклізації (HL^4-HL^6) з іонами $Ru^{3+,2+}$, Rh^{3+} і Pd^{2+} як в розчині (методом ізомоларних серій), так і в твердому стані. Показано, що в розчині взаємодія проходить у співвідношенні компонентів $M:L = 1:1, 1:2, 1:3$ (у випадку іонів Ru^{3+}, Rh^{3+}) та $1:1, 1:2$ (у разі іонів Pd^{2+} і Ru^{2+}). В твердому стані виділено комплекси у співвідношенні $M:L = 1:1, 1:2$. Усі сполуки охарактеризовано методами спектроскопії ІЧ, ЕСП, ЯМР 1H . Встановлено, що *N*-алілтїоаміди $H_2L^1-H_2L^3$ координуються до іонів металів O,S- або O,N-бідентатно хелатно в монодепротонованій формі, а продукти протонно- і йодоциклізації $HL^{4,5}$ при комплексоутворенні переходять у відповідну таутомерну форму з бідентатно хелатною O,N-координацією, натомість HL^6 координується тільки монодентатно атомами азоту ніприльної групи.

К л ю ч о в і с л о в а: йодо(протонно)циклізація, *N*-алілкарботїоаміди, комплекси Ru(II,III), Rh(III) і Pd(II), хелатні металоцикли, електронні спектри поглинання, ЯМР 1H

ВСТУП. Поліфункціональні органічні сполуки, які містять два або більше нуклеофільних реакційних центрів, широко використовуються як ліганди в координаційній хімії перехідних металів. Важливе місце серед їх ряду займають

тїоаміди, які, окрім атомів азоту і сірки тїоамідного фрагмента, містять інші функціональні групи, здатні координуватись до іонів багатьох металів, зокрема металів платинової групи, що обумовлює можливість отримання стійких хелатних

© П. В. Боровик, М. Б. Літвінчук, А. В. Бентя, С. І. Орисик, Ю. Л. Зборовський, В. В. Орисик, В. І. Пехньо, М. В. Вовк, 2020

комплексів, важливих для практичного використання [1]. Наприклад, на основі комплексних сполук іонів платинових металів (ПМ) з аліфатичними, ароматичними і гетероароматичними тіоамідами синтезовано ряд ефективних каталізаторів органічних реакцій [2–5], а також отримано матеріали для виробництва електролюмінісcentних діодів [6]. Ряд модифікованих тіоамідною групою каліксаренів [7] та гідроксилвмісних ароматичних сполук [8] запропоновано в ролі екстрагентів для селективного виділення іонів паладію з суміші платинових металів.

Серед функціоналізованих тіоамідів, що утворюють стійкі біологічно активні (переважно протипухлинної дії) комплексні сполуки з іонами ПМ, слід відзначити тіосечовини [9–14] та тіосемикарбазони [15–17]. В результаті проведених досліджень на основі комплексів цих лігандів з іонами Pt(II), Pd(II), Ru(II), Rh(II) і Ir(II) отримано ряд високоактивних протипухлинних агентів та показано, що антипроліферативна дія такого типу комплексів значно перевершує активність як відповідних неорганічних солей, так і вільних лігандів.

Електрофільна гетероциклізація *N*-алілтїоамідів є ефективним інструментом

синтезу похідних дигідротїазолу, які, подібно до їх не гідрованих аналогів, є потенційними *N*-донорними лігандами, схильними до утворення координаційних сполук з іонами платинових металів. Окрім того, в практичному аспекті не менш важливою є сфера використання сполук із дигідротїазольним циклом (до яких відносяться сполуки HL^4 – HL^6 , (рис. 1) для дизайну електрооптичних матеріалів [18, 19]. Саме тому вивчення взаємодії платинових металів з тіоамідами і продуктами їх протоно- та йодоциклізації має як теоретичне, так і практичне значення в контексті створення нових функціональних структур з цінними властивостями для застосування в різних галузях науки та техніки.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Спільною структурною одиницею *N*-аліл-6-гідрокси-1,3-диметил-2,4-діоксо-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карботїоаміду (H_2L^1), *N*-аліл-1,3-дициклологексил -6- гідрокси- 2,4-діоксо-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карботїоаміду (H_2L^2) та *N*-аліл-2-гідрокси-6-(оксоциклологекс-1-ен) карботїоаміду (H_2L^3) (рис. 1) є алільний фрагмент, який за певних умов синтезу може приймати участь у формуванні координаційного зв'язку з «м'якими» кислотами Льюїса по типу

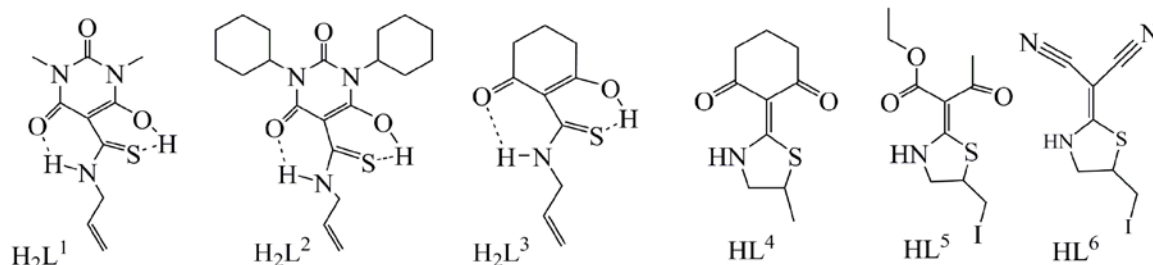


Рис. 1. Молекулярна будова *N*-алілзаміщених тіоамідів H_2L^1 – H_2L^3 та продуктів їх протоно- і йодоциклізації HL^4 – HL^6

«м'яка – м'яка» взаємодія, утворюючи π -комплекси, що неодноразово нами зазначалось в попередніх роботах [11, 20]. В той же час, наявність груп C=O та OH є сприятливим фактором для їх координації по хелатному типу з реалізацією 6-членних металоциклів. Тому видавалось обґрунтованим дослідити взаємодію таких сполук з іонами $Ru^{3+,2+}$, Rh^{3+} і Pd^{2+} , які відрізняються спорідненістю до донорних атомів лігандів, електронною будовою, координаційною ємністю та визначити вірогідне утворення π -комплексів за наявності в ліганді, окрім алільного фрагмента, інших нуклеофільних центрів. Раніше, нами була показана можливість використання H_2L^1 - H_2L^3 як хелатуючих агентів в реакціях комплексоутворення з іонами Zn(II) і Ag(I) [21]. В цій же роботі було встановлено, що продукти протоніційованої циклізації *N*-алілтїоамідів HL^4 , HL^5 при взаємодії з іонами Zn(II) та Ag(I) переходять у відповідні таутомерні форми з міграцією подвійного зв'язку в п'ятичленний гетероцикл та утворенням дигідротіазольної структури, що сприяє їх N,O-бідентатній координації (з депротонуванням гідроксильної групи) та формуванню комплексів хелатного типу. В даній роботі ми вивчили взаємодію з іонами металів ще одного продукту йодоциклізації тіоаміду - 2-(5-(йодометил)-1,3-тіазолідин-2-іліден)малононітрилу (HL^6) (рис. 1), який відрізняється від HL^4 , HL^5 наявністю в молекулі двох нітрильних груп, в яких атоми вуглецю і азоту перебувають в стані *sp*-гібридизації, що забезпечує майже лінійне перекривання атомних орбіталей при формуванні зв'язку $CN \rightarrow M$, і, як наслідок, сприяє

тільки монодентатній координації HL^6 до металу.

Вивчення комплексоутворення хлоридів металів з *N*-алілтїоамідами H_2L^1 - H_2L^3 у розчині ізопропанолу методом ізомольярних серій та електронних спектрів поглинання (рис. 2 *a-e*) очікувано показало, що взаємодія проходить у співвідношенні компонентів $M:L = 1:1, 1:2, 1:3$ (у випадку іонів Ru^{3+}, Rh^{3+}) та $1:1, 1:2$ у випадку іонів Pd^{2+} (рис. 2, криві титрування), що пов'язано з координаційною ємністю металів та здатністю їх формувати октаедричний (у разі іонів Ru^{3+}, Rh^{3+}) або плоскоквдратний (у разі іонів Pd^{2+}) координаційний вузол.

Реакцію проводили нагріванням реагентів при 50-70°C, оскільки відомо, що сполуки платинових металів відзначаються інертністю до лігандного обміну. Найменш інертним серед використаних солей металів є хлорид паладію(II), однак, експериментальні дані показали, що навіть для цієї солі найоптимальнішою умовою при комплексоутворенні є нагрівання при 40-50 °C впродовж 15-20 хв. Реакції комплексоутворення *N*-алілтїоамідів з іонами рутенію та родію проводили при 50-70 °C впродовж 30-55 хв. Такий процес супроводжується підвищенням інтенсивності кольору розчинів, що проявляється в ЕСП зміщенням смуг поглинання (СП) *dd*-електронних переходів та переходів з переносом заряду із ліганда на метал (ППЗЛМ) $M \rightarrow Cl$ на $\Delta\nu = -750-(+1026)$ cm^{-1} (рис. 2), що свідчить про зміну природи координаційного оточення металу за рахунок заміщення хлорид-аніонів на молекули тіоамідів. Електронні спектри тіоамідів $H_2L^1 - H_2L^3$

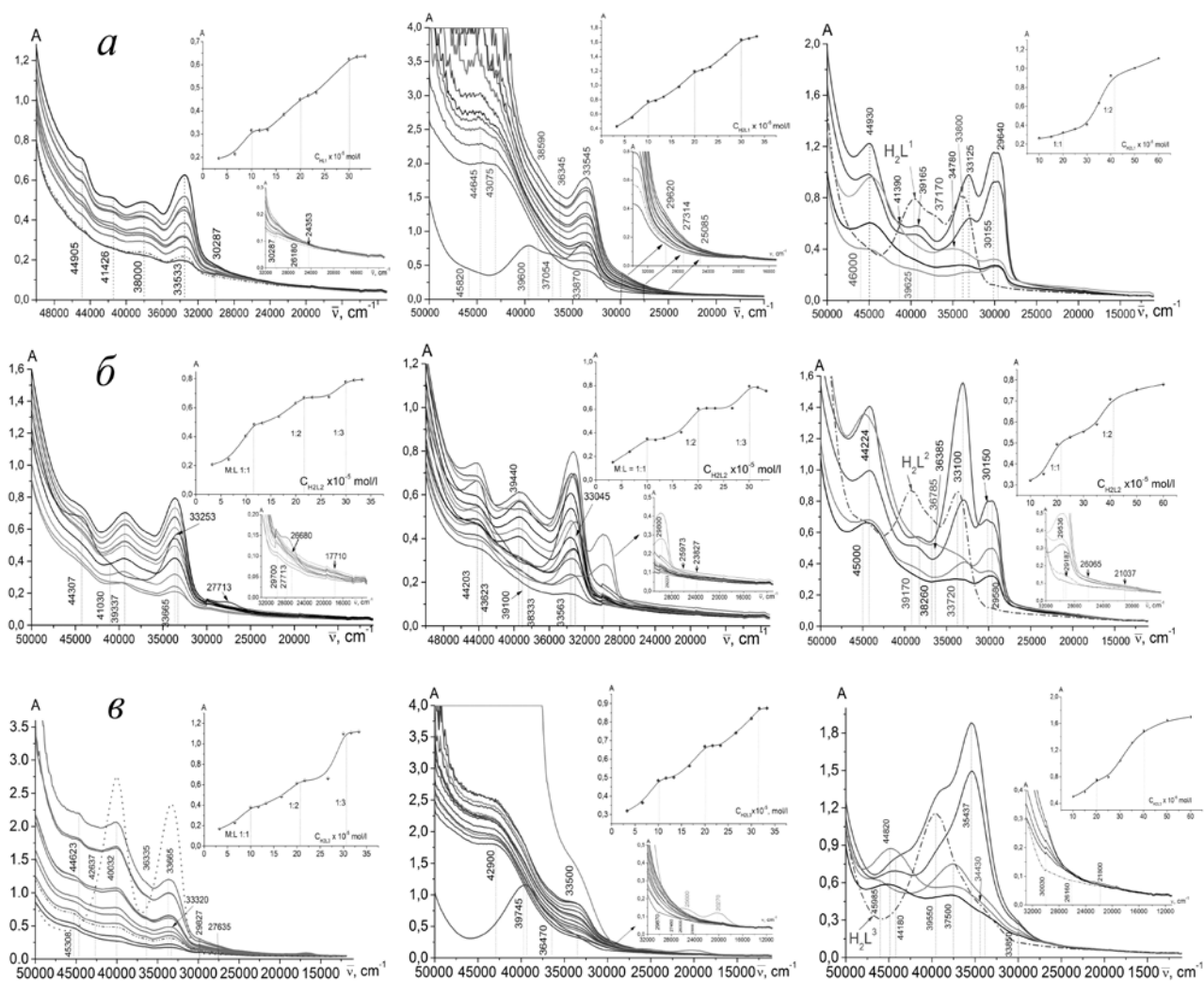


Рис. 2. Електронні спектри поглинання комплексів Ru(III), Rh(III) і Pd(II) з H_2L^1 - H_2L^3 в ізопропанолі та відповідні криві титрування: *a* – ЕСП Ru(III), Rh(III) і Pd(II) з H_2L^1 ; *б* – ЕСП Ru(III), Rh(III) і Pd(II) з H_2L^2 ; *в* – ЕСП Ru(III), Rh(III) і Pd(II) з H_2L^3 ; $C_{Rh3+/Ru3+}=10 \cdot 10^{-5}$, $C_{H_2L1}=3.3 \cdot 10^{-5} - 3.3 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $C_{Pd2+}=20 \cdot 10^{-5}$, $C_{H_2L1}=10 \cdot 10^{-5} - 60 \cdot 10^{-4}$ моль/л

складаються із декількох смуг поглинання в ультрафіолетовій області від 45820 до 33624 cm^{-1} , що відповідають за електронні переходи $\pi \rightarrow \pi^*$ $C=C_{allyl}$, $C=C_{het}$ та $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ $C=O$ і $C=S$ груп (табл. 1; на рис. 2 *a-в* вони позначені штрихпунктирними лініями).

На відміну від ЕСП тіоамідів, електронні спектри комплексів Ru(III), Rh(III) і

Pd(II) на їх основі складаються зі смуг поглинання як в ультрафіолетовій, так і у видимій області, які відповідають як внутрішньолігандним електронним переходам, так і ППЗЛМ та dd -електронним переходам. При цьому, СП в ультрафіолетовій області зазнають як батохромного, так і гіпсхромного зміщення відносно вихідних лігандів на відповідні величини

Т а б л и ц я 1

Дані ЕСП при дослідженні комплексоутворення в системі

Ru/Rh/Pd-H₂L¹/H₂L²/H₂L³ (v, см⁻¹)

Система	Внутрішньолігандні електронні переходи				ППЗЛМ та dd-електронні переходи	
	$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=C _{allyl} та C=C _{het})		$\pi \rightarrow \pi^*$, n $\rightarrow \pi^*$ (C=O та C=S)		ППЗЛМ	dd
H ₂ L ¹	45820	39600	37054	33870-33624	—	—
Ru-H ₂ L ¹	44905	41426	38000	33533	30287	26180, 24353
Rh-H ₂ L ¹	44645	43075	38590, 36345	33545	29620	27314, 25085
Pd-H ₂ L ¹	44930	41390	39165	33125	30155, 29640	26100, 21800
H ₂ L ²	44645	39209	36611	33624	—	—
Ru-H ₂ L ²	44307	41030	39337, 36856	33253	29700	27713, 17710
Rh-H ₂ L ²	44203-43623	39440-39100		33563-33045	29800	25973, 23827
Pd-H ₂ L ²	45000-44224	38900-38260		33100-30150	29536-29187	26065, 21037
H ₂ L ³	46000	39550	36611-36220	34210	—	—
Ru-H ₂ L ³	45503, 42637	40032	36335	33665-33320	29827	27635, 25000
Rh-H ₂ L ³	42900	39745	36470	33500	29870	27460, 25600
Pd-H ₂ L ³	45985-44180	39000	35437	33850	30030	26160, 21800

$\Delta\nu$, зазначені на рис. 3, що пов'язано з хелатним способом координації лігандів та формуванням відповідних металоциклів, в координації яких задіяні функціональні групи C=O і C=S.

Із наведених на рис. 3 діаграм також випливає, що комплексоутворення ПМ з алілтіоамідом H₂L¹ супроводжується зміщенням СП внутрішньолігандних електронних переходів $\pi \rightarrow \pi^*$ C=C_{allyl},

C=C_{het} та $\pi \rightarrow \pi^*$, n $\rightarrow \pi^*$ C=O та C=S груп порівню як в довгохвильову, так і в короткохвильову область, в той час як при взаємодії солей металів з H₂L² та H₂L³ домінує їх гіпсохромне зміщення. Це може бути пов'язано з впливом природи замісників в гетероциклі та різним розподілом при цьому електронної густини в молекулах комплексів. Смуги поглинання ППЗЛМ проявляються в області 30287-

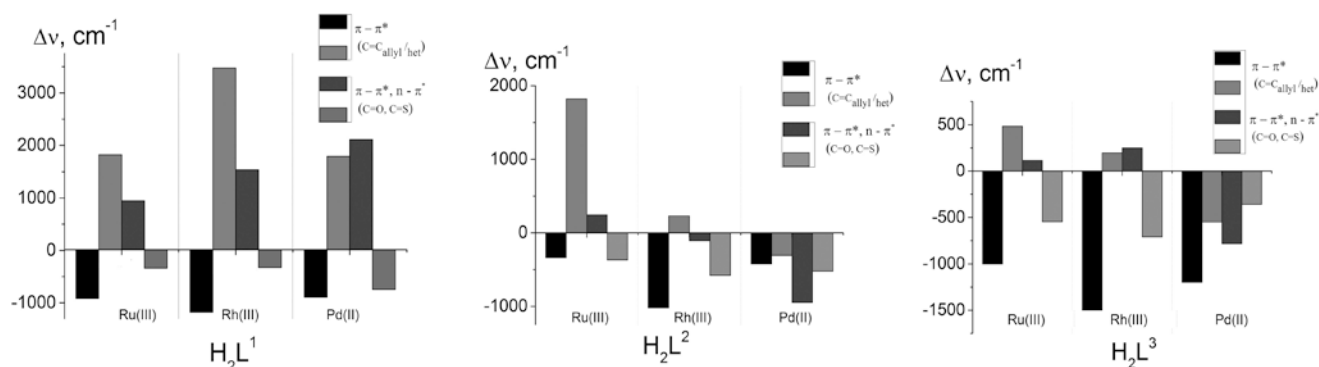


Рис. 3. Діаграми змін величин хвильових чисел $\Delta\nu$ (cm^{-1}) смуг поглинання внутрішньолігандних електронних переходів в ультрафіолетовій області комплексних сполук Ru(III), Rh(III) і Pd(II) з H_2L^1 - H_2L^3

29187 cm^{-1} , що характерно для зв'язку $\text{O} \rightarrow \text{M}/\text{S} \rightarrow \text{M}$, а СП dd -електронних переходів, в залежності від природи металу, – в області 27713-17710 cm^{-1} (табл. 1).

Дослідження взаємодії Ru(III), Rh(III) і Pd(II) з продуктами протонно- і йодоциклізації N -алілітіоамідів (HL^4 - HL^6) у розчині ізопропанолу методом ізомоларних серій та електронних спектрів поглинання (рис. 4 а-в) показало, що криві мають менш виражені перегиби з домінуванням таких при співвідношенні компонентів $\text{M}:\text{L} = 1:1$ і $1:2$, хоча у випадку взаємодії лігандів з Ru^{3+} , Rh^{3+} є ледь виражений перегиб при співвідношенні $\text{M}:\text{L} = 1:3$, що може бути пов'язано з різним способом координації цих лігандів. На нашу думку, хелатний спосіб координації відповідає більш вираженому перегибу кривих при співвідношенні компонентів $\text{M}:\text{L} = 1:1$ і $1:2$, оскільки такі комплекси є більш стабільними. Ледь виражений перегиб при співвідношенні $\text{M}:\text{L} = 1:3$ відповідає монодентатній координації лігандів у вершинах октаедричного координаційного вузла іонів Ru^{3+} і Rh^{3+} . На відміну від HL^4 , HL^5 , крива титрування при взає-

модії солей металів з похідною іліденмалононітрилу HL^6 має вигляд майже прямої лінії, що є свідченням тільки монодентатної координації даного ліганда, найвірогідніше, атомами азоту нітрильної групи, що підтверджується наявністю в ЕСП ППЗЛМ в області 29890-29385 cm^{-1} (рис. 4 в).

Подібність будови дигідротіазолів HL^4 , HL^5 позначається і на формі смуг поглинання у електронних спектрах (табл. 2, на рис. 4 а, б - пунктирні лінії), в яких присутні дві чітко виражені СП при 40038/41731 та 33370/33525 cm^{-1} , що відповідають за внутрішньолігандні електронні переходи $\pi \rightarrow \pi^*$ $\text{C}=\text{C}_{\text{het}}$ та $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ $\text{C}=\text{O}$ і $\text{C}=\text{N}$ груп їх таутомерних форм [21, 28]. На відміну від HL^4 , HL^5 , наявність двох нітрильних груп в HL^6 приводить до наявності в ЕСП інтенсивної СП при 35305 cm^{-1} , яка відповідає за електронні переходи $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ ($\text{C}\equiv\text{N}$) (рис. 4в, табл. 2).

При комплексоутворенні в ЕСП всі внутрішньолігандні електронні переходи в ультрафіолетовій області зазнають відповідного зміщення. На основі аналізу

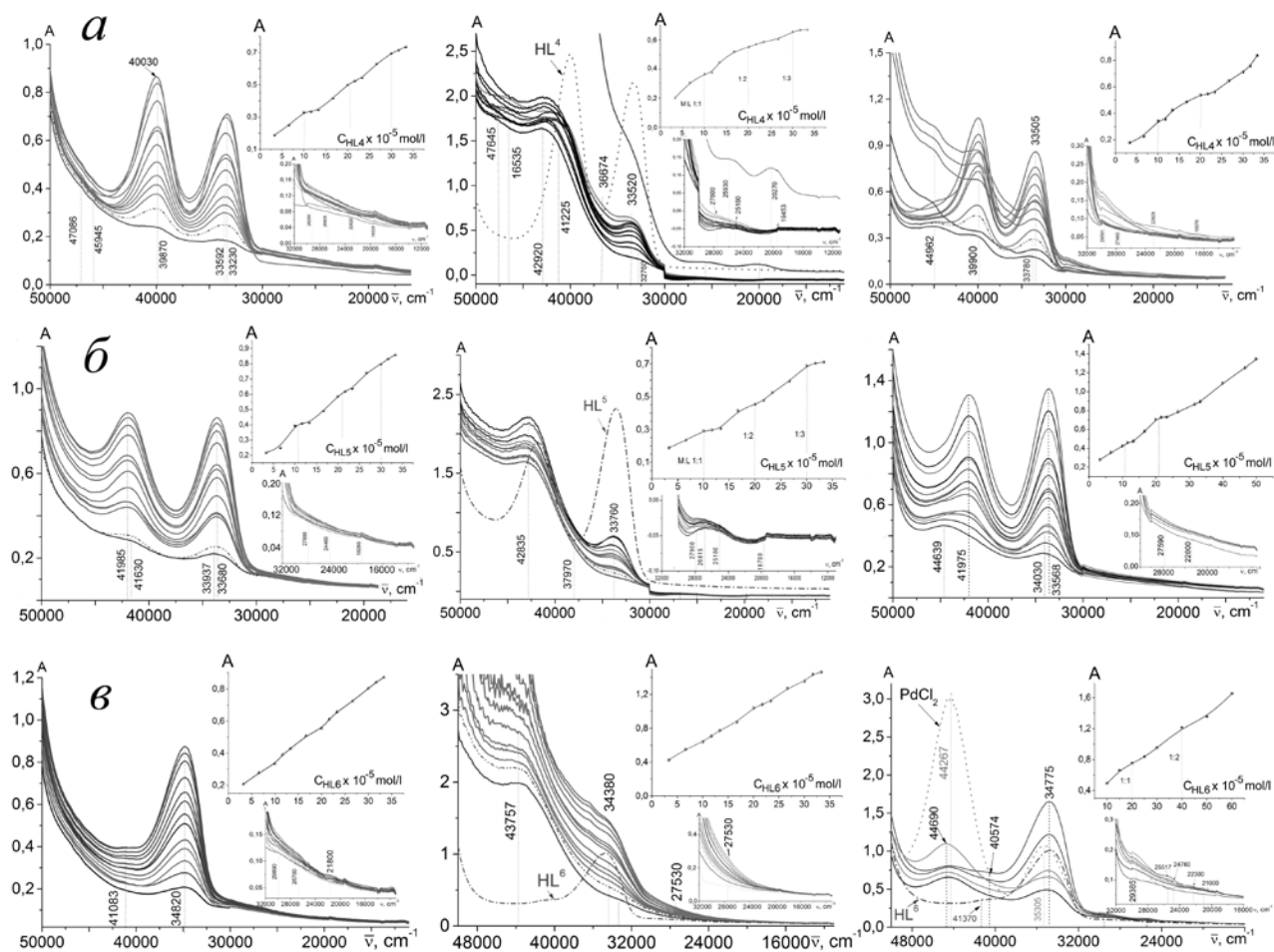


Рис. 4. Електронні спектри поглинання комплексів Ru(III), Rh(III) і Pd(II) з $HL^4 - HL^6$ в ізопропанолі та відповідні криві титрування: *a* – ЕСП Ru(III), Rh(III) і Pd(II) з HL^4 ; *б* – ЕСП Ru(III), Rh(III) і Pd(II) з HL^5 ; *в* – ЕСП Ru(III), Rh(III) і Pd(II) з HL^6 ; $C_{Rh3+/Ru3+}=10 \cdot 10^{-5}$, $C_{H2L1}=3.3 \cdot 10^{-5} - 3.3 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $C_{Pd2+}=20 \cdot 10^{-5}$, $C_{H2L1}=10 \cdot 10^{-5} - 60 \cdot 10^{-4}$ моль/л

цих зміщень побудована діаграма зсувів (рис. 5), яка свідчить про наступне: комплексоутворення іонів Ru(III), Rh(III) і Pd(II) із HL^4 супроводжується зміщенням СП внутрішньолігандних електронних переходів в однаковій мірі як в довгохвильову, так і в короткохвильову область, в той час як утворення комплексів з HL^5 супроводжується тільки гіпсохромним, а з HL^6 – батохромним зміщенням, що є переконливим доказом різного спо-

соби їх координації до центрального іона металу.

Окрім того, в ультрафіолетовій області комплексів паладію, в залежності від співвідношення компонентів, присутні ще і електронні переходи з терму 1E_u ($6e_u \rightarrow b_{1g}$), яким відповідає СП при 44962/44639/44690 cm^{-1} та свідчить про наявність зв'язку Pd-Cl [22, 23] (табл. 2, рис. 4в). Зв'язку Rh-Cl в ультрафіолетовій області комплексів Rh з HL^6 відповідає

інтенсивна СП при 43757 ($\pi^{+62}t_{1u} \rightarrow 2e_g$). У видимій області ЕСП комплексу Ru(III) з HL⁶ присутня слабо виражена СП при 21800 см⁻¹, що характеризує електронні переходи з основного терму $^2T_{1u}$ ($6t_{1u} \rightarrow t_{2g}$) та свідчить про наявність

зв'язку Ru(CN) [22, 23] (рис. 4в). Все це вказує на монодентатну координацію HL⁶ до всіх іонів металів. Як і в попередніх комплексах, видима область ЕСП сполук Ru(III), Rh(III) і Pd(II) з HL⁴ - HL⁶ також містить СП ППЗЛМ та dd-електронних

Т а б л и ц я 2

Дані ЕСП при дослідженні комплексоутворення в системі Ru/Rh/Pd-HL⁴/HL⁵/HL⁶ (v, см⁻¹)

Система	Внутрішньолігандні електронні переходи		ППЗЛМ та dd-електронні переходи	
	$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=C _{het})	$\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ (C=O та C=N/C≡N)	ППЗЛМ	dd
HL ⁴	40038	33370	—	—
Ru-HL ⁴	39870	33230	29200	26806, 22620, 19320
Rh-HL ⁴	41225-42920	33520	29280	25930, 20270
Pd-HL ⁴	39900	33505	29590	27460, 22928, 16976
HL ⁵	41731	33525	—	—
Ru-HL ⁵	41985	33680	29000	24460, 19260
Rh-HL ⁵	42835	33760	26815,	25100, 19700
Pd-HL ⁵	41975	34030	27590	22800
HL ⁶	41370	35305	—	—
Ru-HL ⁶	41083	34820	29890	26700
Rh-HL ⁶	40918	34380	29850	27530
Pd-HL ⁶	40574	34775	29385	25517, 22300

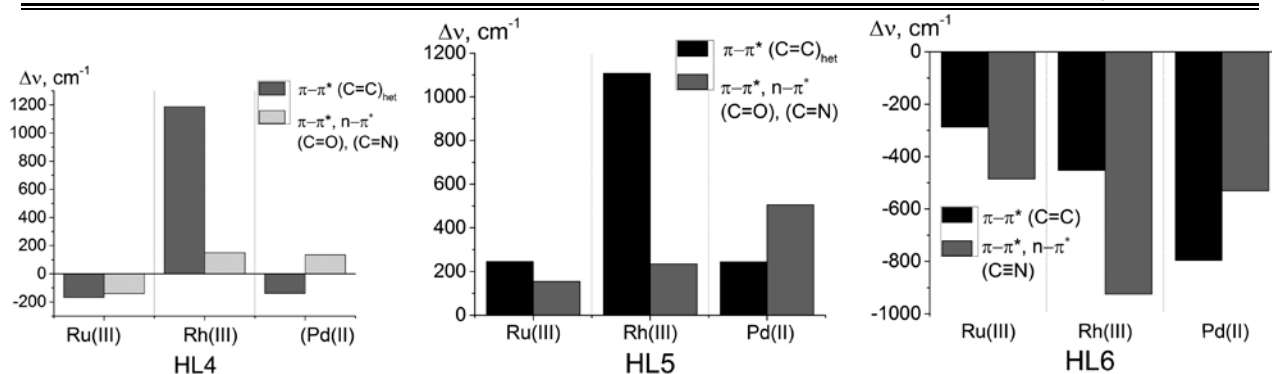


Рис. 5. Діаграми змін величин хвильових чисел Δv (см⁻¹) смуг поглинання внутрішньолігандних електронних переходів в ультрафіолетовій області комплексних сполук Ru(III), Rh(III) і Pd(II) з HL⁴ – HL⁶

переходів (табл. 2). Виходячи з наведених вище експериментальних даних, синтез сполук Ru(III), Rh(III) і Pd(II) з $H_2L^1 - HL^6$ проводили за схемами, поданими на рис. 6, 8, у співвідношенні компонентів $M:L = 1:1$ і $1:2$ при нагріванні впродовж 15-75 хв (в залежності від природи металу). Дані елементного хімічного аналізу, ЕСП, ІЧ та ЯМР 1H спектрів показали, що взаємодія хлоридів Ru(III) і Rh(III) з тіоамідами $H_2L^1 - H_2L^3$ при підкисленні розчинів 2н HCl приводить до утворення комплексів молекулярного $[M(HL^{1-3})Cl_2(H_2O)_2]$ (1) та катіонного $[M(HL^{1-3})_2(H_2O)_2]Cl$ (2) типу з бідентатно-хелатною координацією лігандів та формуванням октаедричного координаційного вузла MCl_2O_3S і MO_4S_2 . Підкислення реакційного середовища 4н HCl забезпечує утворення комплексів складу $[M(HL^{1-3})_2(H_2O)Cl]$ (3) з розташуванням аніона хлору у внутрішній координаційній сфері, про що свідчить наявність в ІЧ-спектрах СП при $315-330\text{ см}^{-1}$. У видимій області ЕСП таких комплексів смуги поглинання ППЗЛМ ($28500-29700\text{ см}^{-1}$) та *dd*-електронних переходів ($24300-27300\text{ см}^{-1}$) зазнають гіпсохромного зсуву.

Слід відзначити, що взаємодія *трис-трифенілфосфін*рутенію(II) хлориду з тіоамідами $H_2L^1 - H_2L^3$ приводить до формування комплексів $[Ru(HL^{1-3})(PPh_3)_2]Cl$ (4) з тетраедричною формою координаційного вузла, про що свідчить наявність в ЕСП смуг поглинання при 16735 см^{-1} та темно-синій колір розчинів. При цьому, відсутність в ІЧ-спектрі СП валентних коливань зв'язку Ru-Cl вказує на розташування аніона хлору у зовнішній координаційній сфері. Реакцію $PdCl_2$ з даними

тіоамідами проводили при незначному нагріванні ($30-40\text{ }^\circ\text{C}$) або без нагрівання, оскільки збільшення температури реакційного середовища призводило до відновлення паладію та виділення чорного осаду. Синтез комплексів складу $K[Pd(HL^{1-3})Cl_2]$ (5) проводили при співвідношенні $Pd:H_2L^{1-3} = 1:1$ та надлишку KCl, оскільки еквівалентна кількість калієвої солі суттєво зменшувала вихід такого комплексу (до 50 %). Взаємодія вихідних компонентів при співвідношенні $Pd:H_2L^{1-3} = 1:2$ забезпечила утворення комплексів молекулярного типу $[Pd(HL^{1-3})_2]$ (6).

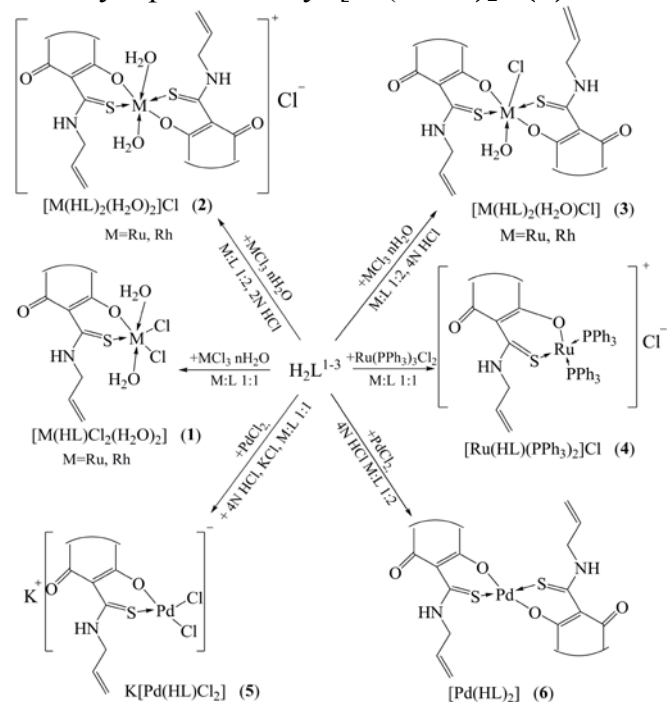


Рис. 6. Схема синтезу комплексів Ru(III,II), Rh(III) і Pd(II) з $H_2L^1 - H_2L^3$

Зазначимо, що комплекси катіонного і аніонного типу при незначних концентраціях ($10^{-4}-10^{-5}$ моль/л) є розчинними у воді та етанолі.

ІЧ-спектроскопія комплексів Ru(III), Rh(III) і Pd(II) з $H_2L^1 - H_2L^3$. Найбільш

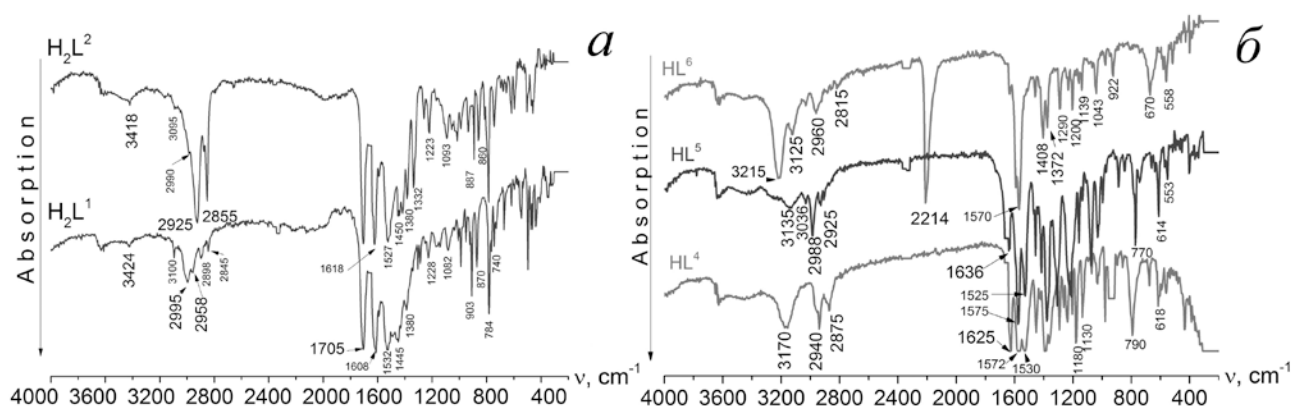


Рис. 7. ІЧ-спектри H_2L^1 - HL^6

інформативною областю в ІЧ-спектрах алілтіоамідів H_2L^1 – H_2L^3 є діапазон частот 3500-2800 та 1700-1300 cm^{-1} (рис. 7а). У високочастотній області присутні смуги поглинання валентних коливань при 3424/3418/3420 $\nu(OH)$ та 3100/3095/3090 cm^{-1} $\nu(NH)$, а також $\nu_{as}(CH_3)_{H_2L^1}$, $\nu_s(CH_3)_{H_2L^1}$ і $\nu(=C-H)_{allyl}$ при 2997–2957 та ν_{as} і $\nu_s(C-H)_{CH_2}$ при 2898–2842 cm^{-1} . Не дивлячись на можливу міграцію протона між групами OH і $C=S$, відсутність СП в діапазоні частот 2600-2550 cm^{-1} ($\nu(S-H)$) є свідченням тісної таутомерної форми даних сполук [28]. Діапазон частот 1700-1300 cm^{-1} містить ряд характеристичних смуг поглинання: валентні коливання карбонільної групи $\nu(C=O)$ та $\nu(-C=C-)$ гетероцикла, а також ряд деформаційних коливань $\delta(NH)$, $\delta(CH_3)$, $\delta(CH_2)$ циклогексанових кілець, оксоциклогексанового кільця та $\delta(CH_2, C-H)_{allyl}$. Валентні коливання $\nu(C=S)$ виражені слабоінтенсивною, однак, чітко вираженою СП при 1228/1223/1220 cm^{-1} .

В ІЧ-спектрах комплексів вказані СП зазнають відповідних зміщень. В усіх комплексах бідентатно хелатна координація ліганда супроводжується зникнен-

ням СП $\nu(OH)$ внаслідок її депротонування та незначним високочастотним зміщенням СП валентних коливань $\nu(NH)$, $\nu_{as}(CH_3) + \nu(=C-H)_{allyl}$, $\nu_s(CH_3)$ та ν_{as} і $\nu_s(C-H)_{CH_2}$ на 10-15 cm^{-1} , в той час як в діапазоні частот 1700-1300 cm^{-1} відбувається переважно низькочастотне зміщення характеристичних смуг поглинання. Так, СП валентних коливань $\nu(-C=C-)$ тетрагідропіримідинового або циклогексанового кілець зазнають низькочастотного зміщення на 35-43 cm^{-1} одночасно із таким самим зміщенням і СП $\nu(C=S)$ до 1193-1185 cm^{-1} , що зумовлено входженням їх у склад сформованого металоциклу. При цьому, СП $\nu(C=O)$ зміщується тільки на 5-8 cm^{-1} , що вказує на відсутність її участі у формуванні координаційного зв'язку. В комплексах складу $[Ru(HL^{1-3})Cl_2(H_2O)_2]$, $[Rh(HL^{1-3})Cl_2(H_2O)_2]$, $[Ru(HL^{1-3})_2(H_2O)Cl]$, $[Rh(HL^{1-3})_2(H_2O)Cl]$ і $K[Pd(HL^{1-3})Cl_2]$ (рис. 6) присутні чітко виражені СП валентних коливань $\nu(M-Cl)$ при 345-330 cm^{-1} , натомість, як в сполуках катіонного характеру $[Ru(HL^{1-3})_2(H_2O)_2]Cl$, $[Ru(HL^{1-3})(PPh_3)_2]Cl$ дана СП не проявляється. Слід відзначити, що у спектрах усіх комплексів валентні коли-

Т а б л и ц я 3

Хімічні зсуви сигналів протонів в спектрах ЯМР ^1H алітїоамідів $\text{H}_2\text{L}^1\text{--H}_2\text{L}^3$ та комплексів Ru(III), Rh(III) і Pd(II) на їх основі (розчинник – DMSO- d_6)

Сполука	Віднесення сигналів, δ , м.ч.							
	ОН	NH	алільний фрагмент			інші замісники		
			=CH	=CH ₂	-CH ₂	2CH ₃	2C ₆ H ₁₁	3CH ₂
1	2	3	4	5	6	7	8	9
H_2L^1	17.85 с	12.38 с	5.97 м	5.25 м	4.25 м	3.26 ш.с.	–	–
$[\text{Rh}(\text{HL}^1)\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	–	11.70 с	5.85 м	5.18 м	4.15 м	3.19 с, 3.11 с	–	–
$[\text{Rh}(\text{HL}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$	–	11.68 с	5.88 м	5.17 м	4.12 м	3.19 с, 3.10 с	–	–
$[\text{Rh}(\text{HL}^1)_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$	–	11.52 с	5.81 м	5.15 м	4.10 м	3.19 с, 3.11 с	–	–
$[\text{Ru}(\text{HL}^1)(\text{PPh}_3)_2]\text{Cl}$	–		5.78 м, 7.62- 11.23 с 7.54 м (15 H PPh ₃)	5.15 м	4.02 м	3.19 с, 3.14 с	–	–
$\text{K}[\text{Pd}(\text{HL}^1)\text{Cl}_2]$				5.10 д.д., $J^2=17.0$, $J^3=10.4$ Гц				
	–	11.65 с	5.88 м		4.19 м	3.15 с, 3.11 с	–	–
$[\text{Pd}(\text{HL}^1)_2]$				5.12 д.д. $J^2=17.2$, $J^3=10.4$ Гц				
	–	11.50 с	5.85 м		4.18 м	3.17 с, 3.12с	–	–
H_2L^2				5.26 д.д. $J^2=$ 16.8; 10.8 Гц				
	17.96 с	12.44 с	5.97 м		4.69 м	–	4.25 – 1.15 м	–
$[\text{Rh}(\text{HL}^2)\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	–	11.88 с	6.01 м	5.21 м	4.58 м	–	4.35 – 1.2 м	–
$[\text{Rh}(\text{HL}^2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$	–	11.81 с	6.00 м	5.19 м	4.60 м	–	4.38 – 1.1 м	–

Продовження таблиці 3								
1	2	3	4	5	6	7	8	9
[Ru(HL ²)(PPh ₃) ₂]Cl	–	11.93 с	5.81 м, 7.65- 7.55 м (PPh ₃)	5.15 м	4.55 м	–	4.35 – 1.0 м	–
[Rh(HL ²) ₂ (H ₂ O)Cl]	–	11.90 с	6.10 м	5.18 м	4.59 м	–	4.37 – 1.0 м	–
[Ru(HL ²)(PPh ₃) ₂]Cl	–	11.93 с	5.81 м, 7.65- 7.55 м (15 H PPh ₃)	5.15 м	4.55 м	–	4.35 – 1.0 м	–
K[Pd(HL ²)Cl ₂]	–	11.87	6.08 м	5.19 д.д $J^2=18.0$; $J^3=9.8$ Гц	4.56 м	–	4.39 – 1.0 м	–
[Pd(HL ²) ₂]	–	11.88	6.05 м	5.17 д.д $J^2=18.0$; $J^3=9.6$ Гц	4.57 м	–	4.39 – 1.0 м	–
H ₂ L ³	16.72 с	12.38 с	5.95 м	5.23 м	4.22 м	–	–	2.74 м; 2.50 м; 1.87 м
[Rh(HL ³)Cl ₂ (H ₂ O) ₂]	–	11.78 с	6.02 м	5.29 м	4.32 м	–	–	2.53 м, 2.21 м, 1.82-1.62 м
[Rh(HL ³) ₂ (H ₂ O) ₂]Cl	–	11.80 с	6.00 м	5.30 м	4.28 м	–	–	2.57 м, 2.25 м, 1.80-68 м
[Rh(HL ³) ₂ (H ₂ O)Cl]	–	11.75 с	5.05 м	5.33 м	4.30 м	–	–	2.55 м, 2.27 м, 1.81-1.69 м
[Ru(HL ³)(PPh ₃) ₂]Cl	–	11.70 с	6.01 м; 7.61- 7.50 м (15 H PPh ₃)	5.31 м	4.29 м	–	–	2.57 м, 2.25 м, 1.80-1.68 м

Продовження таблиці 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9
K[Pd(HL ³)Cl ₂]	–	11.72 с	6.08 м	5.32 м	4.31 м	–	–	2.53 м, 2.23 м, 1.80-1.70 м
[Pd(HL ³) ₂]	–	11.78 с	6.03 м	5.30 м	4.29 м	–	–	2.53 м, 2.23 м, 1.80-1.70 м

вання зв'язків S→M або O-M не візуалізуються із причини їх перекривання з рядом деформаційних коливань $\delta(\text{CNC}) + t(=\text{CH}_2)$.

Спектроскопія ЯМР ^1H сполук Ru(III), Rh(III) і Pd(II) з $\text{H}_2\text{L}^1 - \text{H}_2\text{L}^3$. В спектрах розчинів сполук H_2L^{1-3} в ДМСО- d_6 (табл. 3) сигнали протонів функціональних груп OH та NH спостерігаються в слабкому полі з хімічним зсувом 17.85/17.96/16.72 та 12.38/12.44/12.38 м.ч. В синтезованих комплексах Rh(III) і Pd(II) сигнал протона групи OH відсутній, що свідчить про її депротонування з утворенням зв'язку M-O. З причини парамагнітних властивостей комплексів Ru(III), спектри ЯМР ^1H записували тільки для діамангнітних сполук Rh(III) і Pd(II), за виключенням комплексів, отриманих реакцією $[\text{Ru}(\text{HL})(\text{PPh}_3)_2]\text{Cl}$ з алілтїоамідами, оскільки вони також є діамангнітними (табл. 3). Аналіз спектрів ЯМР ^1H комплексів показав, що утворення координаційного зв'язку S→M супроводжується сильнопольним зміщенням сигналу протона NH на $\Delta\delta = -(0.51 - 1.15)$ м.ч. При цьому, сигнали протонів алільного фрагмента зазнають незначного сильнопольного зсу-

ву на $\Delta\delta = -(0.07 - 0.16)$ м.ч., що свідчить про те, що останній не задіяний в комплексоутворенні. Ще однією особливістю спектрів комплексів на основі H_2L^1 є наявність двох сигналів груп CH_3 , оскільки вони стають нееквівалентними при утворенні метало-циклу, в якому задіяна депротонувана гідроксильна група. Відмінною рисою спектрів ЯМР ^1H різнолігандних комплексів $[\text{Ru}(\text{HL}^{1-3})(\text{PPh}_3)_2]\text{Cl}$ є наявність додаткових сигналів протонів трифеніл-фосфінових кілець з хімічним зсувом 5.78, 7.62-7.54 м.ч. (табл. 3).

Таким чином, результати спектрів ІЧ і ЯМР ^1H показали, що алільний фрагмент не бере участі у формуванні координаційного зв'язку з іонами металів, що, ймовірно, пов'язано з наявністю в молекулах лігандів інших донорних нуклеофільних центрів, розташованих у вигідному положенні для формування шести-членних хелатних металоциклів.

Отримані експериментальні дані елементного хімічного аналізу та спектрів ЕСП, ІЧ та ЯМР ^1H показали, що продукти протонно- і йодо-ініційованої циклізації N-алілтїоамідів HL^4 , HL^5 при взаємодії з іонами Ru(III), Rh(III) і Pd(II) переходять у відповідні таутомерні форми (що

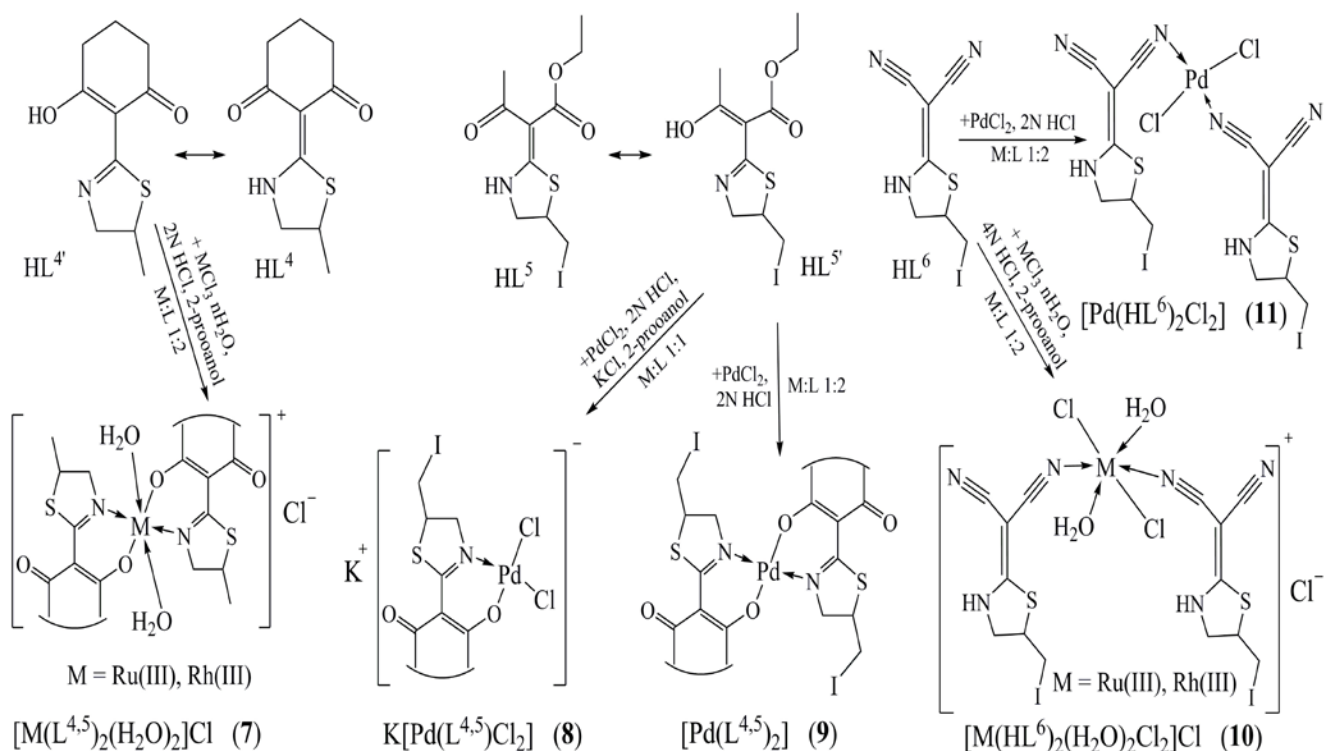


Рис. 8. Схема синтезу комплексів Ru(III), Rh(III) і Pd(II) з HL^4 – HL^6

досліджено нами раніше в роботах [20, 26, 28]) з міграцією подвійного зв'язку в гетероцикл та утворенням дигідротіазолільної похідної, внаслідок чого відбувається N,O-бідентатна координація з депротонуванням гідроксильної групи та формуванням комплексів складу $[M(L^{4,5})_2(H_2O)_2]Cl$ (7), $K[Pd(L^{4,5})Cl_2]$ (8), $[Pd(L^{4,5})_2]$ (9) (рис. 8).

В твердому стані на основі $HL^{4,5}$ було виділено комплекси Ru(III) і Rh(III) лише у співвідношенні M:L 1:2 ($[M(L^{4,5})_2(H_2O)_2]Cl$ (7)), хоча, як показують описані вище криві титрування, в розчині відбувається утворення комплексів у співвідношенні M:L 1:1, 1:2 і 1:3 (останнє – при умові їх одночасної бі- та монодентатної координації). На відміну

від сполук Ru(III) і Rh(III), на основі $HL^{4,5}$ було виділено комплекси паладію як з однією ($K[Pd(L^{4,5})Cl_2]$ (8)), так і з двома бідентатно хелатно координованими молекулами ліганда ($[Pd(L^{4,5})_2]$ (9)) (рис. 8). Як було зазначено вище, наявність нітрильної групи з *sp*-гібридизованими атомними орбітями вуглецю та азоту забезпечує монодентатну координацію HL^6 , що приводить до формування комплексів $[M(HL^6)_2(H_2O)_2Cl_2]Cl$ (10) та $[Pd(HL^6)_2Cl_2]$ (11). На відміну від координаційних сполук 9, 11, комплекси типу 7, 8 і 10 мають іонний характер, що обумовлює їх розчинність в метанолі, частково – в етанолі та у воді при концентрації 10^{-3} – 10^{-5} М.

ІЧ-спектроскопія комплексів Ru(III),

Т а б л и ц я 4

Хімічні зсуви сигналів протонів в спектрах ЯМР ^1H сполук $\text{HL}^4\text{--HL}^6$ та комплексів Rh(III) і Pd(II) на їх основі (розчинник – DMSO-d_6)

Сполука	Віднесення, δ , м.ч.					
	NH	$\text{CH}^1_{(\text{CH}_2\text{N})}$, $\text{CH}^2_{(\text{CH}_2\text{N})}$	$\text{CH}_{(\text{CH}_3)}$	$2\text{CH}_2(\text{C}=\text{O})$	CH_2	CH_3
HL^4	11.39 с	3.91 м; 3.59 д.д. $J^2=11.6$, $J^3=4.8$ Гц	3.63- 3.70 м	2.34 м	1.81 м	1.28 д, $J^2=7.2$ Гц
$[\text{Rh}(\text{L}^4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$	–	4.08 м, 3.41 м	3.74 м	2.23-2.27 м	1.73 м	1.38 м
$\text{K}[\text{Pd}(\text{L}^4)\text{Cl}_2]$	–	4.01 м, 3.30 д.д. $J^2=11.6$ Гц, $J^3=4.8$ Гц	3.78 м	2.23-2.28 м	1.70 м	1.35 м
$[\text{Pd}(\text{L}^4)_2]$	–	4.03 м, 3.33 д.д. $J^2=11.6$ Гц, $J^3=4.8$ Гц	3.75 м	2.21-2.25 м	1.71 м	1.37 м
HL^5	NH	$-\text{CH}_2-\text{O}-$	$\text{CH}^1_{\text{CH}_2\text{I}}$, $\text{CH}^2_{\text{CH}_2\text{I}}$	$\text{CH}_{(\text{CH}_2\text{I})}$	$\text{CH}^1_{(\text{CH}_2\text{N})}$, $\text{CH}^2_{(\text{CH}_2\text{N})}$	$\text{CH}_3(\text{C}=\text{O})$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{O})$
	11.51 с, 9.93 с.	4.20 м	3.98 м, 3.81 м	3.79 м	3.35 д.д. $J^2=10.4$, $J^3=4.4$ Гц, 3.19 м	2.42 м, 1.30 м
$[\text{Rh}(\text{L}^5)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$	–	4.35 м	3.75 м, 3.45 м	3.25 м	3.55, 3.37	2.30 м, 1.25 м
$\text{K}[\text{Pd}(\text{L}^5)\text{Cl}_2]$	–	4.39 м	3.72 м, 3.43 м	3.22 м	3.58, 3.36	2.31 м, 1.27 м
$[\text{Pd}(\text{L}^5)_2]$	–	4.37 м	3.73 м, 3.47 м	3.23 м	3.59, 3.35	2.28 м, 1.22 м
HL^6	NH	$\text{CH}_2\text{-I}$	$\text{CH}^1_{(\text{CH}_2\text{N})}$, $\text{CH}^2_{(\text{CH}_2\text{N})}$	$\text{CH}_{(\text{CH}_2\text{I})}$		
$[\text{Rh}(\text{HL}^6)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	9.95 с	3.58 м	4.01 м, 3.81 м	4.35 м		
$\text{Cl}_2]\text{Cl}$	9.91 с	3.57 м	4.09 м, 3.85 м	4.37 м		
$[\text{Pd}(\text{HL}^6)_2\text{Cl}_2]$	9.90 с	3.56 м	4.11 м, 3.87 м	4.37 м		

Rh(III) і *Pd(II)* з $HL^4 - HL^6$. В ІЧ спектрах $HL^4 - HL^6$ валентні коливання $\nu(NH)$ тіазолідинового ядра проявляються при 3170/3135/3215 cm^{-1} (рис. 7б). Окрім того, в діапазоні 3100-2800 cm^{-1} розміщені СП $\nu_{as}(CH_3)$, $\nu_s(CH_3)$ та ν_{as} і ν_s (C-H) $_{CH_2}$ гетероциклу. Для HL^4 та HL^5 характерним є наявність строго вираженої СП $\nu(C=O)$ при 1625/1636 cm^{-1} . На відміну від HL^4 та HL^5 , молекула HL^6 не містить карбонільної групи, натомість особливістю ІЧ-спектру є наявність інтенсивної СП $\nu(C\equiv N)$ при 2214 cm^{-1} . Діапазон частот 1700-1300 cm^{-1} , окрім СП $\nu(C=O)_{HL^{4,5}}$, вміщає ряд смуг поглинання $\nu(-C=C-)$, $\delta(NH)$, $\nu(-C-N-)$, $\delta(CH_3)$ та $\delta(CH_2)$.

ІЧ-спектри комплексів характеризуються низкою особливостей. На відміну від самих лігандів, в спектрах комплексів типу 7–9 відсутні СП $\nu(NH)$, що свідчить про координацію HL^4 , HL^5 у відповідній для них таутомерій формі $HL^{4'}$, $HL^{5'}$ (рис. 8). При цьому, утворення координаційного зв'язку $N_{(C\equiv N)} \rightarrow M$ супроводжується появою в ІЧ-спектрах нової смуги валентних коливань $\nu(C\equiv N)$ при 1630/1636 cm^{-1} . Оскільки в комплексах координуються саме таутомерні форми $HL^{4'}$, $HL^{5'}$, то в ІЧ-спектрах координаційних сполук СП $\nu(NH)$ відсутні. Натомість, присутні нові СП валентних коливань $\nu(C\equiv N)$ дигідротіазолільного кільця при 1630/1640 cm^{-1} , які, в деяких випадках, при перекриванні з СП $\nu(C=O)$ мають плечеподібну форму. Окрім того, у високочастотній області всі характеристичні СП зазнають низькочастотного зсуву на 30-40 cm^{-1} . Аналогічно до комплексів 5 (рис. 6), у низькочастотній області в спектрах комплексів 8 (рис. 8) присутні СП $\nu(Pd-Cl)$ при 330/335 cm^{-1} .

На відміну від комплексів 7–9, у високочастотній області ІЧ-спектрів сполук 10, 11 присутні всі охарактеризовані вище СП $\nu(NH)$ та (C-H) $_{CH_2}$ гетероциклу і йодометильного замісника, які зазнали незначного високочастотного зсуву на 5-15 cm^{-1} . Окрім того, утворення координаційного зв'язку $N_{(C\equiv N)} \rightarrow M$ супроводжується високочастотним зміщенням СП $\nu(C\equiv N)$ на 30-35 cm^{-1} . При цьому, в спектрах також присутні СП $\nu(M-Cl)$ при 310-330 cm^{-1} .

*Спектроскопія ЯМР 1H сполук *Rh(III)* і *Pd(II)* з $HL^4 - HL^6$.* Спільною рисою спектрів ЯМР 1H для сполук-лігандів $HL^4 - HL^6$ є наявність ряду мультиплетів сигналів протонів тіазолідинового кільця (табл. 4). При цьому аксіальне та екваторіальне розміщення протонів фрагмента CH_2N в гетероциклі приводить до наявності двох мультиплетів з хімічними зсувами 3.91/3.59 (HL^4), 3.35/3.19 (HL^5) та 4.01/3.81 м.ч. (HL^6). Присутність двох синглетів у слабкому полі з хімічним зсувом 11.51 і 9.93 м.ч. в спектрі вільного ліганду HL^5 свідчить про його існування у формі *Z-E*-ізомерів.

В спектрах комплексів *Rh(III)* і *Pd(II)* на основі $HL^{4'}$, $HL^{5'}$ та HL^6 всі сигнали протонів гетероциклу зазнають слабкого зміщення, в той час як сигнали протонів замісників - сильнопольного (табл. 4) відносно некоординованих лігандів. При цьому, найбільшого слабкого зсуву зазнають сигнали протонів CH_2 дигідротіазолільного кільця ($\Delta\delta = +(0.12-0.24)$ м.ч.), які безпосередньо зв'язані з атомом азоту, що бере участь в утворенні зв'язку з іонами металів. Відсутність в спектрах комплексів сигнала

протона NH свідчить про перебування досліджуваних сполук в монодепротонованих таутомерних формах HL^4 , HL^5 (табл. 4, рис. 8). Наявність у спектрах комплексів на основі HL^6 сигналу протона NH та незначний зсув сигналів протонів гетерокільця ($\Delta\delta = 0.02-0.08$ м.ч.) вказує на відсутність зв'язку $N_{(NH)} \rightarrow M$ та свідчить про монодентатну координацію даного ліганда тільки із атомами азоту нітрильної групи.

Сpektри ЯМР 1H записано на спектрометрі Bruker Avance DRX-400 МГц в $DMCO-d_6$ із стандартом TMS. ІЧ-спектри – на приладі Specord M80 в діапазоні частот $4000-200\text{ см}^{-1}$ в таблетках KBr, електронні спектри поглинання – на спектрофотометрі Specord M40 в діапазоні ($50000-11000\text{ см}^{-1}$). Аналітичне визначення вмісту C, H, N, S в досліджуваних комплексах проводили за допомогою методу Прегля (C, H), Дюма (N), Шенігера (S) [24]. Вміст K визначали за допомогою рентген-флуоресцентного спектрометра ElvaX Light, обладнаного родієвим анодом та SDD детектором рентгенівського випромінювання з термоелектричним охолодженням.

Алілтіоаміди $H_2L^1 - H_2L^3$ та продукти їх циклізації HL^4-HL^6 отримували згідно з методиками [25-27, 29].

Комплекси складу $[M(HL^{1-3})Cl_2(H_2O)_2]$ (1) та $[M(HL^{1-3})_2(H_2O)_2]Cl$ (2), де $M = Ru(III), Rh(III)$, отримували за наступною методикою: наважку $RuCl_3 \cdot H_2O$ або $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ (0.0001 моль, маси речовин наведено в табл. 5) розчиняли в 5 мл 2н HCl при нагріванні до $40-50^\circ C$ та 5 мл ізопропанолу. До отриманого розчину додавали по краплях 10 мл гарячого роз-

чину тіоаміду $H_2L^1-H_2L^3$ (0.0001 або 0.0002 моль в ізопропанолі, табл. 5) при постійному перемішуванні та нагріванні до $50-70^\circ C$. Після повного додавання ліганду, суміш нагрівали впродовж 25-35 хв, в результаті чого розчин набув темно-коричневого кольору. Через 2-3 доби почав виділятися темно-коричневий (наближений до чорного кольору у випадку комплексу рутенію) осад, який відфільтровували та сушили у вакуум-ексикаторі над $CaCl_2$. Вихід 65-80%.

Дані елементного аналізу для комплексів складу $[Ru(HL^1)Cl_2(H_2O)_2]$, $[Rh(HL^1)Cl_2(H_2O)_2]$ (1) та $[Ru(HL^1)_2(H_2O)_2]Cl$, $[Rh(HL^1)_2(H_2O)_2]Cl$ (2).

Розраховано для $C_{10}H_{16}Cl_2N_3O_5RuS$: C, 25.98; H, 3.49; Cl, 15.34; N, 9.09; S, 6.94. Знайдено: C, 25.88; H, 3.55; Cl, 15.25; N, 9.00; S, 6.81%.

Розраховано для $C_{10}H_{16}Cl_2N_3O_5RhS$: C, 25.88; H, 3.47; Cl, 15.28; N, 9.05; S, 6.91. Знайдено: C, 25.72; H, 3.50; Cl, 15.10; N, 9.00; S, 6.80 %.

Розраховано для $C_{20}H_{28}ClN_6O_8RuS_2$: C, 35.27; H, 4.14; Cl, 5.21; N, 12.34; S, 9.42. Знайдено: C, 35.33; H, 4.18; Cl, 5.10; N, 12.22; S, 9.38 %.

Розраховано для $C_{20}H_{28}ClN_6O_8RhS_2$: C, 35.17; H, 4.13; Cl, 5.19; N, 12.31; S, 9.39. Знайдено: C, 35.21; H, 4.17; Cl, 5.10; N, 12.23; S, 9.31 %.

Дані елементного аналізу для комплексів складу $[Ru(HL^2)Cl_2(H_2O)_2]$, $[Rh(HL^2)Cl_2(H_2O)_2]$ (1) та $[Ru(HL^2)_2(H_2O)_2]Cl$, $[Rh(HL^2)_2(H_2O)_2]Cl$ (2).

Розраховано для $C_{20}H_{32}Cl_2N_3O_5RuS$: C, 40.13; H, 5.39; Cl, 11.85; N, 7.02; S,

5.36. Знайдено: С, 40.00; Н, 5.45; Cl, 11.73; N, 7.00; S, 5.31 %.

Розраховано для $C_{20}H_{32}Cl_2N_3O_5RhS$:

С, 40.01; Н, 5.37; Cl, 11.81; N, 7.00; S,

5.34. Знайдено: С, 40.11; Н, 5.42; Cl,

11.77; N, 6.85; S, 5.30 %.

Розраховано для $C_{40}H_{60}ClN_6O_8RuS_2$:

С, 50.38; Н, 6.34; Cl, 3.72; N, 8.81; S, 6.73.

Знайдено: С, 50.33; Н, 6.28; Cl, 3.61; N,

8.77; S, 6.65 %.

Розраховано для $C_{40}H_{60}ClN_6O_8RhS_2$:

С, 50.28; Н, 6.33; Cl, 3.71; N, 8.80; S, 6.71.

Знайдено: С, 50.33; Н, 6.30; Cl, 3.68; N,

8.82; S, 6.65 %.

Дані елементного аналізу для комплексів складу $[Ru(HL^3)Cl_2(H_2O)_2]$, $[Rh(HL^3)Cl_2(H_2O)_2]$ (1) та $[Ru(HL^3)_2(H_2O)_2]Cl$, $[Rh(HL^3)_2(H_2O)_2]Cl$ (2).

Розраховано для $C_{10}H_{16}Cl_2NO_4RuS$:

С, 28.71; Н, 3.86; Cl, 16.95; N, 3.35; S,

7.67. Знайдено: С, 28.65; Н, 3.88; Cl,

16.88; N, 3.30; S, 7.60 %.

Розраховано для $C_{10}H_{16}Cl_2NO_4RhS$:

С, 28.59; Н, 3.84; Cl, 16.88; N, 3.33; S,

7.63. Знайдено: С, 28.45; Н, 3.87; Cl,

16.78; N, 3.30; S, 7.58 %.

Розраховано для $C_{20}H_{28}ClN_2O_6RuS_2$:

С, 40.50; Н, 4.76; Cl, 5.98; N, 4.72; S,

10.81. Знайдено: С, 40.40; Н, 4.72; Cl,

5.81; N, 4.62; S, 10.65 %.

Розраховано для $C_{20}H_{28}ClN_2O_6RhS_2$:

С, 40.38; Н, 4.74; Cl, 5.96; N, 4.71; S,

10.78. Знайдено: С, 40.25; Н, 4.78; Cl,

5.89; N, 4.63; S, 10.70 %.

Комплекси складу $[M(HL^{1-3})_2(H_2O)Cl]$ (3), де $M = Ru(III)$, $Rh(III)$, отримували за наведеною вище методикою, розчиняючи вихідні солі $RuCl_3 \cdot H_2O$ або $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ (0.0011 моль, маси речовин

наведено в табл. 5) в 5 мл 4н HCl при нагріванні до 40-50°C та 5 мл ізопропанолу. Вихід 65-75 %.

Розраховано для $C_{20}H_{26}ClN_6O_7RuS_2$:

С, 36.23; Н, 3.95; Cl, 5.35; N, 12.67; S,

9.67. Знайдено: С, 36.11; Н, 3.90; Cl, 5.23;

N, 12.55; S, 9.58 %.

Розраховано для $C_{20}H_{26}ClN_6O_7RhS_2$:

С, 36.13; Н, 3.94; Cl, 5.33; N, 12.64; S,

9.64. Знайдено: С, 36.08; Н, 3.90; Cl, 5.22;

N, 12.58; S, 9.55 %.

Розраховано для $C_{40}H_{58}ClN_6O_7RuS_2$:

С, 51.35; Н, 6.25; Cl, 3.79; N, 8.98; S, 6.85.

Знайдено: С, 51.28; Н, 6.22; Cl, 3.67; N,

8.88; S, 6.75 %.

Розраховано для $C_{40}H_{58}ClN_6O_7RhS_2$:

С, 51.25; Н, 6.24; Cl, 3.78; N, 8.97; S, 6.84.

Знайдено: С, 51.20; Н, 6.20; Cl, 3.70; N,

8.87; S, 6.70 %.

Розраховано для $C_{20}H_{26}ClN_2O_5RuS_2$:

С, 41.77; Н, 4.56; Cl, 6.16; N, 4.87; S,

11.15. Знайдено: С, 41.60; Н, 4.50; Cl,

6.00; N, 4.77; S, 11.00 %.

Розраховано для $C_{20}H_{26}ClN_2O_5RhS_2$:

С, 41.64; Н, 4.54; Cl, 6.15; N, 4.86; S,

11.12. Знайдено: С, 41.58; Н, 4.55; Cl,

6.08; N, 4.73; S, 11.09 %.

Комплекси складу $[Ru(HL^{1-3})(PPh_3)_2]Cl$ (4) отримували за наступною методикою: наважку $[Ru(PPh_3)_3Cl]Cl$ (0.0001 моль, 0.192 г) розчиняли в 5 мл хлороформу та 5 мл ізопропанолу. До отриманого прозорого розчину додавали по краплях розчин тіоаміду $H_2L^1-H_2L^3$ (0.0001 моль, табл. 5) при кімнатній температурі та постійному перемішуванні. Суміш перемішували впродовж 35 хв, після чого розчин помірно нагрівали (40°C) та продовжували перемішувати ще впродовж 20 хв. Прозорий розчин темно-бурого кольору залишали в

Т а б л и ц я 5

Умови синтезу комплексних сполук Ru(III,II), Rh(III) і Pd(II) з H₂L¹ – H₂L³

Сполука	Наважка солі металу, г	Наважка ліганду, г	Температура синтезу, °С та час нагрівання, хв.	Вихід, %
[Ru(HL ¹⁻³)Cl ₂ (H ₂ O) ₂]	0.045	0.051 / 0.078 /	50°C (25 хв)	65
[Rh(HL ¹⁻³)Cl ₂ (H ₂ O) ₂]	0.053	0.042	70°C (35 хв)	75
[Ru(HL ¹⁻³) ₂ (H ₂ O) ₂]Cl	0.045	0.102 / 0.157 /	50°C (25 хв)	75
[Rh(HL ¹⁻³) ₂ (H ₂ O) ₂]Cl	0.053	0.085	65°C (45 хв)	80
[Ru(HL ¹⁻³) ₂ (H ₂ O)Cl]	0.045	0.102 / 0.157 /	50°C (25 хв)	65
[Rh(HL ¹⁻³) ₂ (H ₂ O)Cl]	0.053	0.085	65°C (45 хв)	75
[Ru(HL ¹⁻³)(PPh ₃) ₂]Cl	0.192	0.051 / 0.078 / 0.042	40°C (55 хв)	73-75
K[Pd(HL ¹⁻³)Cl ₂]	0.036	0.051 / 0.078 / 0.042	40°C (65 хв)	63-70
[Pd(HL ¹⁻³) ₂]	0.036	0.102 / 0.157 / 0.085	40°C (75 хв)	70-80
[Ru(L ^{4,5}) ₂ (H ₂ O) ₂]Cl	0.045	0.085 / 0.142	50°C (25 хв)	81
[Rh(L ^{4,5}) ₂ (H ₂ O) ₂]Cl	0.053	0.085 / 0.142	65°C (45 хв)	75
K[Pd(L ^{4,5})Cl ₂]	0.036	0.042 / 0.071	40°C (65 хв)	65
[Pd(L ^{4,5}) ₂]	0.036	0.085 / 0.142	40°C (75 хв)	88
[Ru(HL ⁶) ₂ (H ₂ O) ₂ Cl ₂]Cl	0.045	0.116	55°C (45 хв)	70
[Rh(HL ⁶) ₂ (H ₂ O) ₂ Cl ₂]Cl	0.053	0.116	70°C (65 хв)	75
[Pd(HL ⁶) ₂ Cl ₂]	0.036	0.116	45°C (55 хв)	78

темному місці. Через 3 доби почав виділятися дрібнокристалічний осад, який відфільтровували, промивали діетиловим етером та сушили над CaCl₂. Вихід 73-75%.

Розраховано для C₄₆H₄₂ClN₃O₃P₂RuS: С, 60.36; Н, 4.62; Cl, 3.87; N, 4.59; S, 3.50. Знайдено: С, 60.03; Н, 4.68; Cl, 3.72; N, 4.51; S, 3.40 %.

Розраховано для C₅₆H₅₈ClN₃O₃P₂RuS: С, 63.96; Н, 5.56; Cl, 3.37; N, 4.00; S, 3.05. Знайдено: С, 63.89; Н, 5.50; Cl, 3.25; N, 3.90; S, 2.88 %.

Розраховано для C₄₆H₄₂ClNO₂P₂RuS: С, 63.41; Н, 4.86; Cl, 4.07; N, 1.61; S, 3.68.

Знайдено: С, 63.32; Н, 4.95; Cl, 3.93; N, 1.70; S, 3.58 %.

Комплекси складу K[Pd(HL¹⁻³)Cl₂] (5) отримували за наступною методикою: до розчину PdCl₂ (0.036 г, 0.0001 моль) в 5 мл 4н HCl та 5 мл C₂H₅ОН додавали 0.015 г (0.0002 моль) KCl при постійному перемішуванні. До отриманого прозорого помаранчевого розчину додавали по краплях розчин тіоаміду H₂L¹–H₂L³ (0.0001 моль, табл. 5) в ізопропанолі при кімнатній температурі та постійному перемішуванні. Отриману суміш продовжували перемішувати при помірному нагріванні (40 °С) впродовж 55 хв. Прозорий коричне-

вий розчин залишали в темному місці. Через 5 діб виділявся дрібнокристалічний осад, який відфільтровували, промивали діетиловим етером та сушили над CaCl_2 . Вихід 63-70%.

Розраховано для $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{KN}_3\text{O}_3\text{PdS}$: С, 25.52; Н, 2.57; Cl, 15.06; К, 8.31; N, 8.93; S, 6.81. Знайдено: С, 25.41; Н, 2.63; Cl, 14.95; К, 8.22; N, 8.87; S, 6.70 %.

Розраховано для $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{KN}_3\text{O}_3\text{PdS}$: С, 39.58; Н, 4.65; Cl, 11.68; К, 6.44; N, 6.92; S, 5.28. Знайдено: С, 39.42; Н, 4.70; Cl, 11.42; К, 6.48; N, 6.82; S, 5.10 %.

Розраховано для $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{KNO}_2\text{PdS}$: С, 28.15; Н, 2.83; Cl, 16.62; К, 9.16; N, 3.28; S, 7.51. Знайдено: С, 28.02; Н, 2.85; Cl, 16.55; К, 9.10; N, 3.18; S, 7.42 %.

Комплекси складу $[\text{Pd}(\text{HL}^{1-3})_2]$ (6) отримували за наступною методикою: до розчину PdCl_2 (0.036 г, 0.0001 моль) в 5 мл 4н HCl та 5 мл $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ додавали по краплях розчин тіоаміду $\text{H}_2\text{L}^1\text{--H}_2\text{L}^3$ (0.0002 моль, табл. 5) в ізопропанолі при кімнатній температурі та постійному перемішуванні. Отриману суміш продовжували перемішувати при помірному нагріванні (40 °С) впродовж 55 хв. Прозорий буро-червоний розчин залишали в темному місці. Через 2 доби виділявся дрібнокристалічний осад, який відфільтровували, промивали діетиловим етером та сушили над CaCl_2 . Вихід 70-80%.

Розраховано для $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_6\text{PdS}_2$: С, 39.06; Н, 3.93; N, 13.67; S, 10.43. Знайдено: С, 39.12; Н, 3.95; N, 13.55; S, 10.35 %.

Розраховано для $\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{N}_6\text{O}_6\text{PdS}_2$: С, 54.14; Н, 6.36; N, 9.47; S, 7.23. Знайдено: С, 54.00; Н, 6.38; N, 9.50; S, 7.15 %.

Розраховано для $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4\text{PdS}_2$: С, 45.58; Н, 4.59; N, 5.32; S, 12.17. Знайдено: С, 45.43; Н, 4.62; N, 5.28; S, 12.05 %.

Синтез комплексів складу $[\text{M}(\text{L}^{4,5})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ (7), $\text{K}[\text{Pd}(\text{L}^{4,5})\text{Cl}_2]$ (8), $[\text{Pd}(\text{L}^{4,5})_2]$ (9) проводили за вище описаними методиками отримання сполук 2, 5, 6. Наважки реагуючих компонентів та виходи продуктів синтезу наведено в табл. 5.

Розраховано для $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{ClN}_2\text{O}_6\text{RuS}_2$: С, 40.50; Н, 4.76; Cl, 5.98; N, 4.72; S, 10.81. Знайдено: С, 40.11; Н, 4.72; Cl, 5.75; N, 4.8; S, 10.60 %.

Розраховано для $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{ClN}_2\text{O}_6\text{RhS}_2$: С, 40.38; Н, 4.74; Cl, 5.96; N, 4.71; S, 10.78. Знайдено: С, 40.15; Н, 4.78; Cl, 5.71; N, 4.58; S, 10.52 %.

Розраховано для $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{KNO}_2\text{PdS}$: С, 28.15; Н, 2.83; Cl, 16.62; К, 9.16; N, 3.28; S, 7.51. Знайдено: С, 28.00; Н, 2.88; Cl, 16.50; К, 9.00; N, 3.10; S, 7.32 %.

Розраховано для $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4\text{PdS}_2$: С, 45.58; Н, 4.59; N, 5.32; S, 12.17. Знайдено: С, 45.35; Н, 4.52; N, 5.22; S, 12.00 %.

Розраховано для $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{ClI}_2\text{N}_2\text{O}_8\text{RuS}_2$: С, 27.27; Н, 3.43; Cl, 4.02; I, 28.81; N, 3.18; S, 7.28. Знайдено: С, 27.05; Н, 3.40; Cl, 4.15; I, 28.48; N, 3.00; S, 7.10 %.

Розраховано для $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{ClI}_2\text{N}_2\text{O}_8\text{RhS}_2$: С, 27.21; Н, 3.43; Cl, 4.02; I, 28.75; N, 3.17; S, 7.26. Знайдено: С, 27.08; Н, 3.48; Cl, 4.18; I, 28.37; N, 3.05; S, 7.12 %.

Розраховано для $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{IKNO}_3\text{PdS}$: С, 21.05; Н, 2.30; Cl, 12.43; I, 22.24; К, 6.85; N, 2.45; S, 5.62. Знайдено: С, 20.90; Н, 2.37; Cl, 12.13; I, 22.12; К, 6.80; N, 2.33; S, 5.42 %.

Розраховано для $C_{20}H_{26}I_2N_2O_6PdS_2$: C, 29.48; H, 3.22; I, 31.15; N, 3.44; S, 7.87. Знайдено: C, 29.33; H, 3.20; I, 31.00; N, 3.28; S, 7.52 %.

Комплекси складу $[M(HL^6)_2(H_2O)_2Cl_2]Cl$ (10), $[Pd(HL^6)_2Cl_2]$ (11) отримували за наступною методикою: до гарячого розчину $PdCl_2$ / $RuCl_3 \cdot H_2O$ або $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ (0.0001 моль, табл. 5) в 5 мл 4н HCl та 5 мл C_2H_5OH додавали по краплях гарячий розчин HL^6 (0.0002 моль, табл. 5) в ізопропанолі при постійному перемішуванні та нагріванні ($50^\circ C$). Суміш нагрівали впродовж 45-65 хв (табл. 5). Розчин став змінювати свій колір тільки після 25-30 хв нагрівання. Після закінчення реакції розчин залишали в нагрітій до $50^\circ C$ шафі до остигання, після чого залишали в темному місці. Через 7 діб став виділятися світло-коричневий кристалічний осад, який відфільтровували, промивали діетиловим етером та сушили над $CaCl_2$. Вихід 70-78 %.

Розраховано для $C_{14}H_{16}Cl_3I_2N_6O_2RuS_2$: C, 20.36; H, 1.95; Cl, 12.88; I, 30.74; N, 10.18; S, 7.77. Знайдено: C, 20.15; H, 2.05; Cl, 12.55; I, 30.34; N, 10.03; S, 7.70 %.

Розраховано для $C_{14}H_{16}Cl_3I_2N_6O_2RhS_2$: C, 20.32; H, 1.95; Cl, 12.85; I, 30.67; N, 10.16; S, 7.75. Знайдено: C, 20.12; H, 2.03; Cl, 12.65; I, 30.33; N, 10.10; S, 7.45 %.

Розраховано для $C_{14}H_{12}Cl_2I_2N_6PdS_2$: C, 22.14; H, 1.59; Cl, 9.34; I, 33.42; N, 11.06; S, 8.44. Знайдено: C, 22.00; H, 1.65; Cl, 9.18; I, 33.22; N, 11.00; S, 8.28 %.

ВИСНОВКИ. В роботі показана можливість використання N-алітїоамідів $H_2L^1-H_2L^3$ та продуктів їх протоно- і

йодоциклізації HL^4 , HL^5 як хелатуючих агентів в реакціях комплексоутворення з іонами Ru(III,II), Rh(III) і Pd(II). В результаті синтезовано, виділено в індивідуальному стані та охарактеризовано методами елементного хімічного аналізу, спектроскопією ЯМР 1H , ІЧ, ЕСП низку нових хелатних комплексів складу $[M(HL^{1-3})Cl_2(H_2O)_2]$, $[M(HL^{1-3})_2(H_2O)_2]Cl$ (2), $[M(HL^{1-3})_2(H_2O)Cl]$ (3), $[Ru(HL^{1-3})(PPh_3)_2]Cl$ (4), $K[Pd(HL^{1-3})Cl_2]$ (5), $[Pd(HL^{1-3})_2]$ (6), $[M(L^{4,5})_2(H_2O)_2]Cl$ (7), $K[Pd(L^{4,5})Cl_2]$ (8), $[Pd(L^{4,5})_2]$ (9), в яких ліганди координуються до іонів металів O,S- або O,N-бідентатно хелатно в монодепротонованій формі. При цьому встановлено, що $HL^{4,5}$ при комплексоутворенні переходять у відповідну таутомерну форму з O,N-координацією через атоми кисню депротонованої гідроксильної групи та атоми азоту дигідротіазолільного кільця.

Встановлено, що алільний фрагмент не приймає участі в утворенні координаційного зв'язку з іонами Ru(III,II), Rh(III) і Pd(II), що ймовірно пов'язано з наявністю в молекулах лігандів інших донорних нуклеофільних центрів, розташованих у вигідному положенні для формування шестичленних хелатних металоциклів.

На відміну від комплексів 1-9, на основі 2-(5-(йодометил)-1,3-тіазолідин-2-іліден)малононітрилу (HL^6) отримано комплекси $[M(HL^6)_2(H_2O)_2Cl_2]Cl$ (10), $[Pd(HL^6)_2Cl_2]$ (11) з монодентатною координацією ліганда в молекулярній формі, що зумовлено наявністю в молекулі HL^6 двох нітрильних груп з sp-гібридизацією атомних орбіталей азоту, що забезпечує майже лінійне перекривання їх з d-

орбіталями атома металу при утворенні зв'язку $CN \rightarrow M$.

Вивчення комплексоутворення хлоридів металів з $H_2L^1-H_2L^3$ методом ізомольарних серій та електронних спектрів поглинання показало, що взаємодія проходить у співвідношенні компонентів $M:L = 1:1, 1:2, 1:3$ (у випадку іонів Ru^{3+}, Rh^{3+}) та $1:1, 1:2$ (у випадку іонів Pd^{2+} і Ru^{2+}), що пов'язано з координаційною ємністю металів та здатністю їх формувати октаедричний (у разі іонів Ru^{3+}, Rh^{3+}) або плоскоквдратний (у разі іонів Pd^{2+}) координаційний вузол. Взаємодія HL^4, HL^5 з іонами Ru^{3+}, Rh^{3+} і Pd^{2+} у розчині ізопропанолу також проходить у співвідношенні компонентів $M:L = 1:1, 1:2, 1:3$, однак криві титрування мають значно менш виражений характер порівняно з комплексами на основі $H_2L^1-H_2L^3$, а у випадку взаємодії HL^6 з іонами наведених металів, крива має вигляд майже прямої лінії, що свідчить про так званій «стан ненасиченості» системи у відповідному концентраційному діапазоні за рахунок монодентатної координації HL^6 . Дослідження розчинності отриманих комплексів показало, що сполуки іонного типу 2, 4, 5, 7, 8, 10 розчиняються в метанолі, частково (або повністю) в етанолі, а в малих концентраціях ($10^{-3} - 10^{-5}$ моль/л) – у воді, в той час як сполуки молекулярного типу 1, 3, 6, 11 розчинні тільки в ДМСО та ДМФА.

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСОВ $Ru(III,II), Rh(III)$ И $Pd(II)$ С *N*-АЛЛИЛТИОАМИДАМИ И ПРОДУКТАМИ ИХ ПРОТОНО- И ИОДОЦИКЛИЗАЦИИ

П.В. Боровик¹, М.Б. Литвинчук², А.В. Бентя², С.И. Орысык^{1*}, Ю.Л. Зборовский², В.В. Орысык², В.И. Пехньо¹, М.В. Вовк²

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

² *Институт органической химии НАН Украины, ул. Мурманская, 5, Киев, 02660, Украина*

*e-mail: s.oryslend@gmail.com

Исследованы реакции комплексообразования *N*-алилтиоамидов $H_2L^1-H_2L^3$ и продуктов их протоно- и иодоциклизации HL^4-HL^6 с ионами Ru^{3+2+}, Rh^{3+} и Pd^{2+} как в растворе изопропанола (методом изомольарных серий), так и в твердом состоянии. Показано, что в растворе взаимодействие протекает в соотношении компонентов $M:L = 1:1, 1:2, 1:3$ (в случае ионов Ru^{3+}, Rh^{3+}) и $1:1, 1:2$ (в случае ионов Pd^{2+} и Ru^{2+}). В твердом состоянии выделены комплексы в соотношении $M:L = 1:1, 1:2$. Все соединения охарактеризованы методами спектроскопии ИК, ЭСП, ЯМР 1H . Установлено, что *N*-алилтиоамиды $H_2L^1-H_2L^3$ координируются к ионам металлов *O,S*- или *O,N*-бидентатно хелатным способом в монодепротонированной форме, а продукты протоно- и иодоциклизации $HL^{4,5}$ при комплексообразовании переходят в соответствующую таутомерную форму с бидентатно хелатной *O,N*-координацией, при этом HL^6 координируется только монодентатно атомами азота нитрильной группы.

К л ю ч е в ы е с л о в а: иодо(протоно) циклизация, *N*-алилкарботиоамиды, комплексы $Ru(II,III), Rh(III)$ и $Pd(II)$, хелатные металлоциклы, электронные спектры поглощения, ЯМР 1H

SYNTHESIS AND SPECTRAL CHARACTERISTICS OF THE Ru(III,II), Rh(III) AND Pd(II) COMPLEXES BASED ON N-ALLYLTHIOAMIDES AND PRODUCTS THEIR PROTON- AND IODOCYCLIZATION

P.V. Borovyk¹, M.B. Litvinchuk², A.V. Bentya², S.I. Orysyk^{1*}, Yu.L. Zborovskiy², V.V. Orysyk², V.I. Pekhnyo¹, M.V. Vovk²

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

² Institute of Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, 5 Murmanska str., Kyiv, 02660, Ukraine

* e-mail: s.oryslend@gmail.com

The paper shows the possibility of using N-allylthioamides $H_2L^1-H_2L^3$ and products of their proton / iodine cyclization HL^4 , HL^5 as chelating agents in the complexation reactions with Ru(III,II), Rh(III) and Pd(II) ions. As a result, a series of new chelating complexes of $[M(HL^{1-3})Cl_2(H_2O)_2]$, $[M(HL^{1-3})_2(H_2O)_2]Cl$ (2), $[M(HL^{1-3})_2(H_2O)Cl]$ (3), $[Ru(HL^{1-3})(PPh_3)_2]Cl$ (4), $K[Pd(HL^{1-3})Cl_2]$ (5), $[Pd(HL^{1-3})_2]$ (6), $[M(L^{4,5})_2(H_2O)_2]Cl$ (7), $K[Pd(L^{4,5})Cl_2]$ (8), $[Pd(L^{4,5})_2]$ (9) in which the ligands are coordinated to the metal ions by O,S- or O,N-bidentate chelate manner in a monodeprotonated form, where synthesis, isolated in solid state and characterized by the methods of elemental chemical analysis, ¹H NMR, IR and UV-Vis spectroscopy. It was found that $HL^{4,5}$, when complexed, is converted to the corresponding tautomeric form with O,N-coordination through the oxygen atoms of the deprotonated hydroxyl group and the nitrogen atoms of the dihydrothiazolyl ring.

It has been established that the allyl moiety does not participate in the formation of a coordination bond with the Ru (III,II), Rh(III) and

Pd(II) ions, which is probably due to the presence in the molecules of ligands of other donor nucleophilic centers located in advantageous position for the formation of six-membered chelated metal cycles.

In contrast to complexes 1-9, the compounds of $[M(HL^6)_2(H_2O)_2Cl_2]Cl$ (10), $[Pd(HL^6)_2Cl_2]$ (11) based on 2-(5-(iodomethyl)-1,3-thiazolidin-2-ylidene) malononitrile (HL^6) were obtained with monodentate coordination of the ligand in molecular form, which is caused by the presence of two nitrile groups in the HL^6 molecule with sp-hybridization of the nitrogen atomic orbitals, which provides almost linear overlap with the d-orbitals of the metal atom upon formation of CN→M bond.

The study of the complex formation of metal chlorides with $H_2L^1-H_2L^3$ by the method of isomolar series and UV-Vis spectra showed that there is interaction in the M: L = 1:1, 1:2, 1:3 molar ratio (in the case of Ru^{3+} , Rh^{3+} ions) and 1:1, 1:2 (in the case of Pd^{2+} and Ru^{2+} ions) which is related to the coordination capacity of metals and their ability to form octahedral (for Ru^{3+} , Rh^{3+} ions) or square-planar (for Pd^{2+} ions) coordination unit. The reaction of Ru^{3+} , Rh^{3+} and Pd^{2+} ions with HL^4 , HL^5 in the isopropanol solution also occurs in the ratio M:L = 1:1, 1:2, 1:3, however, the titration curves are much less pronounced compared to complexes based on $H_2L^1-H_2L^3$. In the interaction of HL^6 with the ions of the above metals, the curve has the appearance of an almost straight line, indicating the so-called "state of unsaturation" of the system in the corresponding concentration range due to the monodentate coordination of HL^6 . The solubility study of the obtained complexes showed that ionic type compounds 2, 4, 5, 7, 8, 10 were dissolved in methanol, partially (or completely) in ethanol, and at low concentrations (10^{-3} - 10^{-5} mol/l) - in water, while molecular type compounds 1, 3, 6, 11 are soluble in DMSO and DMF only.

K e y w o r d s: iodine/proton cyclization, *N*-allylcarbothioamides, Ru(II,III), Rh(III) and Pd(II) complexes, chelated metallocycles, UV-Vis spectra, ¹H NMR.

ЛІТЕРАТУРА

1. Okamoto K., Kuwabara J., Kanbara T. Secondary thioamides as multidentate ligands for functional metal complexes // *Chem. Lett.* 2015. – 44, № 2. – P. 102–110.
2. Begum R.A., Powell D., Bowman-James K. Thioamide pincer ligands with charge versatility // *Inorg. Chem.* – 2006. – 45, № 3. – P. 964–966.
3. Kanchanadevi A., Ramesh R., Semeril D. Efficient and recyclable Ru(II) arene thioamide catalysts for transfer hydrogenation of ketones: Influence of substituent on catalytic outcome // *J. Organomet. Chem.* – 2016. – 808. – P. 68–77.
4. Ahlford K., Ekström J., Zaitsev A.B., Ryberg P., Eriksson L., Adolfsson H. Asymmetric transfer hydrogenation of ketones catalyzed by amino acid derived rhodium complexes: On the origin of enantioselectivity and enantioswitchability // *Eur. J. Chem.* – 2009. – 15, N 42. – P. 11197–11209.
5. Liu J., Wang H., Zhang H., Wu X., Zhang H., Deng Y., Yang Z., Lei A. Identification of a highly efficient alkylated pincer thioimido–palladium(II) complex as the active catalyst in Negishi coupling // *Eur. J. Chem.* – 2009. – 15, N 17. – P. 4437–4445.
6. Kuwabara J.; Kanbara T. Synthesis and optical properties of pincer palladium and platinum complexes having thioamide units // *J Photopolymer Sci. Technol.* – 2008. – 21, N 3. –P. 349–353; doi:10.2494/photopolymer.21.349.
7. Yamada M., Gandhi M.R., Shibayama A. Rapid and selective recovery of palladium from platinum group metals and base metals using a thioamide-modified calix[4]arene extractant in environmentally friendly hydrocarbon fluids // *Scientific Reports.* – 2018. – 8, N 1. 16909; doi: 10.1038/s41598-018-35026-x.
8. Yamada M., Gandhi M.R., Sato D., Kaneta Y., Kimura N. Comparative study on palladium(II) extraction using thioamide-modified acyclic and cyclic extractants // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2016. – 55, N 33. – P. 8914–8921; doi: 10.1021/acs.iecr.6b02135.
9. Hess S.M., Anderson J.G., Bierbach U. A non-crosslinking platinum–acridine hybrid agent shows enhanced cytotoxicity compared to clinical BCNU and cisplatin in glioblastoma cells // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* –2005. – 15 – P. 443–446, doi: 10.1016/j.bmcl.2004.10.049.
10. Zhou Q., You C., Ling Y., Wu H., Sun B. pH and thermo dual stimulus-responsive liposome nanoparticles for targeted delivery of platinum-acridine hybrid agent // *Life Sci.* – 2018. doi: 10.1016/j.lfs.2018.11.052.
11. Repich H.H., Orysyk V.V., Palchykovska L.G., Orysyk S.I., Zborovskii Yu.L., Vasylenko O.V., Storozhuk O.V., Biluk A.A., Nikulina V.V., Garmanchuk L.V., Pekhnyo V.I., Vovk M.V. Synthesis, spectral characterization of novel Pd(II), Pt(II) π -coordination compounds based on *N*-allylthioureas. Cytotoxic properties and DNA binding ability // *J. Inorg. Biochem.* – 2017. – 168. – P. 98–106, doi: 10.1016/j.jinorgbio.2016.12.004
12. Correa R.S., de Oliveira K.M., Delolo F.G., Alvarez A., Mocelo R., Plutin A.M., Cominetti M.R., Castellano E.E., Batista A.A. Ru(II)-based complexes with *N*-(acyl)-*N'*,*N'*-(disubstituted)thiourea ligands: Synthesis, characterization, BSA- and DNA-

- binding studies of new cytotoxic agents against lung and prostate tumour cells // *J. Inorg. Biochem.* –2015. – 150. – P. 63–71, doi: 10.1016/j.jinorgbio.2015.04.008.
13. Cunha B.N., Colina-Vegas L., Plutin A.M., Silveira R.G., Honorato J., de Oliveira K.M., Cominetti M.R., Ferreira A.G., Castellano E.E., Batista A.A. Hydrolysis reaction promotes changes in coordination mode of Ru(II)/acylthiourea organometallic complexes with cytotoxicity against human lung tumor cell lines // *J. Inorg. Biochem.* –2018. – 186. – P. 147–156, doi: 10.1016/j.jinorgbio.2018.06.007.
14. Adhikari S., Hussain O., Phillips R.M., Kaminsky W., Kollipara M.R. Neutral and cationic half-sandwich arene d⁶ metal complexes containing pyridyl and pyrimidyl thiourea ligands with interesting bonding modes: Synthesis, structural and anti-cancer studies // *Appl. Organometal Chem.* – 2018. – e4476, doi: 10.1002/aoc.4476.
15. 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, N 2. 180009; doi: 10.21127/yaoyimr20180009.
16. Zhang B., Luo H., Xu Q., Lin L., Zhang B. Antitumor activity of a trans-thiosemicarbazone schiff base palladium (II) complex on human gastric adenocarcinoma cells // *Oncotarget.* – 2017. – 8, N 8. – P. 13620–13631.
17. Tavares T.T., Paschoal D., Motta E.V.S., Carpanez A.G., Lopes M.T.P., Fontes E.S., Dos Santos H.F., Silva H., Grazul R.M., Fontes A.P.S. Platinum(II) and palladium(II) arylthiosemicarbazone complexes: synthesis, characterization, molecular modeling, cytotoxicity, and antimicrobial activity // *J. Coord. Chem.* – 2014. – 67, N 6. – P. 956–968.
18. Würthner F., Schmidt J., Stolte J., Wortmann R. Hydrogen-Bond-Directed Head-to-Tail Orientation of Dipolar Merocyanine Dyes: A Strategy for the Design of Electrooptical Materials // *Angew. Chem.* – 2006. – 45(23). – P. 3842.
19. Krasnaya Zh.A., Kachala V.V., Zlotin S.G. Synthesis and conformations of cross-conjugated polyenes containing heterocyclic moieties with diverse structures // *Mendeleev Commun.* – 2014. – 24(23). – P. 377.
20. Orysyk S.I., Borovyk P.V., Repich H.H., Severynovska O.V., Zborovskii Yu.L., Mishchenko A.M., Orysyk V.V., Pekhnyo V.I., Vovk M.V. Synthesis, spectral characterization and DFT calculations of novel Ag(I) π-coordination polymeric complexes based on N-allylmorpholine-4-carbothioamide // *Journal of Molecular Structure.* – 2020. – 1208, 127866. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.127866>.
21. Боровик П.В., Літвінчук М.Б., Бенця А.В., Орісик С.І., Зборовський Ю.Л., Сливка Н.Ю., Орісик В.В., Пехньо В.І., Вовк М.В. Комплекси Zn(II) і Ag(I) із N-алілтїоамідами піримідиніл (циклогексеніл)карбонових кислот та продуктами їх протонно- і йодоциклізації // *Укр. хім. журн.* – 2019. – 85, № 3. – С. 3-19.
22. Ливер. Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений, часть 1, Москва, «Мир» 1987, С. 393, 298, 259.
23. Ливер. Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений, часть 2, Москва, «Мир» 1987, С. 99-109.
24. Klimova V.A. The main micro methods of analysis of organic compounds. – Mos-

cow: Chemistry, 1967.- P.19-55, 101-107.

25. Wesołowska A., Jagodziński 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.
26. Hansen P.E., Duus F., Bolvig S., Jagodzinski T.S. Intramolecular hydrogen bonding of the enol forms of β -ketoamides and β -ketothioamides. Deuterium isotope effects on ^{13}C chemical shifts // Journal of Molecular Structure. – 1996. – 378. – P.45-59.
27. Литвінчук М.Б., Бенця А.В., Сливка Н.Ю., Вовк М.В. 5-Функціоналізовані (1,3-тіазолідин-2-ілден)піримідин-2,4,6-триони // Укр. хім. журн. – 2017. – 83, №10. – С. 90-99.
28. Казицына Л.А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР- спектроскопии в органической химии / Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. – Москва: Высшая школа, 1971. – 265 с.
29. Литвінчук М.Б., Бенця А.В., Сливка Н.Ю., Вовк М.В. Галогенциклизация продуктов присоединения алилизотиоцианата к ациклическим метилен-активным соединениям // Журн. орг. химии. – 2017. – 53., № 5. – С. 699–706.
3. Kanchanadevi A., Ramesh R., Semeril D. Efficient and recyclable Ru(II) arene thioamide catalysts for transfer hydrogenation of ketones: Influence of substituent on catalytic outcome. *Journal of Organometallic Chemistry*. 2016. 808: 68.
4. Ahlford K., Ekström J., Zaitsev A.B., Ryberg P., Eriksson L., Adolfsson H. Asymmetric transfer hydrogenation of ketones catalyzed by amino acid derived rhodium complexes: On the origin of enantioselectivity and enantioswitchability. *European Journal of Chemistry*. 2009. 15, N 42: 11197.
5. Liu J., Wang H., Zhang H., Wu X., Zhang H., Deng Y., Yang Z., Lei A. Identification of a highly efficient alkylated pincer thioimido-palladium(II) complex as the active catalyst in Negishi coupling. *European Journal of Chemistry*. 2009. 15, N 17: 4437.
6. Kuwabara J.; Kanbara T. Synthesis and optical properties of pincer palladium and platinum complexes having thioamide units. *Journal of Photopolymer Science Technology*. 2008. 21, N 3: 349.
7. Yamada M., Gandhi M.R., Shibayama A. Rapid and selective recovery of palladium from platinum group metals and base metals using a thioamide-modified calix[4]arene extractant in environmentally friendly hydrocarbon fluids. *Scientific Reports*. 2018. 8, N 1: 16909.
8. Yamada M., Gandhi M.R., Sato D., Kaneta Y., Kimura N. Comparative study on palladium(II) extraction using thioamide-modified acyclic and cyclic extractants. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2016. 55, N 33: 8914.
9. Hess S.M., Anderson J.G., Bierbach U. A non-crosslinking platinum-acridine hybrid
1. Okamoto K., Kuwabara J., Kanbara T. Secondary thioamides as multidentate ligands for functional metal complexes. *Chemistry Letters*. 2015. 44(2): 102.
2. Begum R.A., Powell D., Bowman-James K. Thioamide pincer ligands with charge versatility. *Inorganic Chemistry*. 2006. 45, N 3: 964.

REFERENCES

- agent shows enhanced cytotoxicity compared to clinical BCNU and cisplatin in glioblastoma cells. *Bioorganic & Medicinal Chemical Letters*. 2005. 15: 443.
10. Zhou Q., You C., Ling Y., Wu H., Sun B. pH and thermo dual stimulus-responsive liposome nanoparticles for targeted delivery of platinum-acridine hybrid agent. *Life Science*. 2018. 217: 41-48
doi: 10.1016/j.lfs.2018.11.052.
 11. Repich H.H., Orysyk V.V., Palchykovska L.G., Orysyk S.I., Zborovskii Yu.L., Vasylchenko O.V., Storozhuk O.V., Biluk A.A., Nikulina V.V., Garmanchuk L.V., Pekhnyo V.I., Vovk M.V. Synthesis, spectral characterization of novel Pd(II), Pt(II) π -coordination compounds based on N-allylthioureas. Cytotoxic properties and DNA binding ability. *Journal of Inorganic Biochemistry*. 2017. 168: 98.
 12. Correa R.S., de Oliveira K.M., Delolo F.G., Alvarez A., Mocelo R., Plutin A.M., Cominetti M.R., Castellano E.E., Batista A.A. Ru(II)-based complexes with N-(acyl)-N',N'-(disubstituted)thiourea ligands: Synthesis, characterization, BSA- and DNA-binding studies of new cytotoxic agents against lung and prostate tumour cells. *Journal of Inorganic Biochemistry*. 2015. 150: 63.
 13. Cunha B.N., Colina-Vegas L., Plutin A.M., Silveira R.G., Honorato J., de Oliveira K.M., Cominetti M.R., Ferreira A.G., Castellano E.E., Batista A.A. Hydrolysis reaction promotes changes in coordination mode of Ru(II)/acylthiourea organometallic complexes with cytotoxicity against human lung tumor cell lines. *Journal of Inorganic Biochemistry*. 2018. 186: 147.
 14. Adhikari S., Hussain O., Phillips R.M., Kaminsky W., Kollipara M.R. Neutral and cationic half-sandwich arene d^6 metal complexes containing pyridyl and pyrimidyl thiourea ligands with interesting bonding modes: Synthesis, structural and anti-cancer studies. *Applied Organometallic Chemistry*. 2018. e4476, 10.1002/aoc.4476.
 15. Zhao Y., Wang L., Guo C., Jiang B., Li X., Liu K., Shi D. Metal complexes of thiosemicarbazones as potent anticancer agents: a minireview. *Journal of Clinical Medicinal Research*. 2018. 2, N 2:180009; doi: 10.21127/yaoyimr20180009.
 16. Zhang B., Luo H., Xu Q., Lin L., Zhang B. Antitumor activity of a trans-thiosemicarbazone schiff base palladium (II) complex on human gastric adenocarcinoma cells. *Oncotarget*. 2017. 8, N 8:13620.
 17. Tavares T.T., Paschoal D., Motta E.V.S., Carpanez A.G., Lopes M.T.P., Fontes E.S., Dos Santos H.F., Silva H., Grazul R.M., Fontes A.P.S. Platinum(II) and palladium(II) arylthiosemicarbazone complexes: synthesis, characterization, molecular modeling, cytotoxicity, and antimicrobial activity. *Journal of Coordination Chemistry*. 2014. 67, N 6: 956.
 18. Würthner F., Schmidt J., Stolte J., Wortmann R. Hydrogen-Bond-Directed Head-to-Tail Orientation of Dipolar Merocyanine Dyes: A Strategy for the Design of Electrooptical Materials. *Angewandte Chemie International Edition*. 2006. 45(23): 3842.
 19. Krasnaya Zh.A., Kachala V.V., Zlotin S.G. Synthesis and conformations of cross-conjugated polyenes containing heterocyclic moieties with diverse structures. *Mendeleev Communication*. 2014. 24(23): 377.
 20. Orysyk S.I., Borovyk P.V., Repich H.H.,

- Severynovska O.V., Zborovskii Yu.L., Mishchenko A.M., Orysyk V.V., Pekhnyo V.I., Vovk M.V. Synthesis, spectral characterization and DFT calculations of novel Ag(I) π -coordination polymeric complexes based on N-allylmorpholine-4-carbothioamide. *Journal of Molecular Structure*. 2020. 1208: 127866.
21. Borovyk P.V., Litvinchuk M.B., Bentya A.V., Orysyk S.I., Zborovskii Yu.L., Slyvka N.Yu, Orysyk V.V, Pekhnyo V.I., Vovk M.V. Zn(II) and Ag(I) complexes of N-allythioamides of pyrimidinyl (cyclohexenyl) carboxylic acids and products their proton- and iodocyclization. *Ukr. Chim. Zhurn*. 2019. 85(3): 3.
22. Liver E. Electronic Spectroscopy of Inorganic Compounds. Part 1. Moscow, «Mir» 1987, P. 393, 298, 259.
23. Liver E. Electronic Spectroscopy of Inorganic Compounds. Part 2. Moscow, «Mir» 1987, P. 99-109.
24. Klimova V.A. The main micro methods of analysis of organic compounds. – Moscow: Chemistry, 1967.- P.19-55, 101-107.
25. Wesolowska A., Jagodziński 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 Journal Chemistry*. 2001. 75: 387.
26. Hansen P.E., Duus F., Bolvig S., Jagodzinski T.S. Intramolecular hydrogen bonding of the enol forms of β -ketoamides and β -ketothioamides. Deuterium isotope effects on ^{13}C chemical shifts. *Journal of Molecular Structure*. 1996. 378: 45.
27. Litvinchuk M.B., Bentya A.V., Slyvka N.Yu, Vovk M.V. 5-Functionalized (1,3-thiazolidin-2-ylidene) pyrimidine-2,4,6-trione. *Ukr. Chim. Zhurn*. 2017. 83(10): 90.
28. Kazitsyna L.A. The use of UV, IR and NMR spectroscopy in organic chemistry / Kazitsyna L.A., Kupletskaya N.B. - Moscow: Higher School, 1971. - 265 p.
29. Litvinchuk M.B., Bentya A.V., Slyvka N.Yu, Vovk M.V. Halogen cyclization of the products of the addition of allyl isothiocyanate to acyclic methylene active compounds. *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2017. 53(5): 699.

Надійшла 29.04.2020