

КИЇВСЬКИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМ. ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

На правах рукопису

ПОНОМАРЬОВА ВІРА ВАСИЛІВНА

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК НА ОСНОВІ
БЕНЗОІЛВМІСНИХ АЦИДОГРУП АМІДНОГО ТА МЕТАНІДНОГО ТИПІВ.

02.00.01-неорганічна хімія

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
дисертації на здобуття наукового
ступеня кандидата хімічних наук

Київ - 1994



00778773 (\$)

Дисертація

Робота виконана на кафедрі

університету ім. Тараса Шевченка.

Науковий керівник

академік НАН України, доктор
хімічних наук, професор
Скопенко Віктор Васильович

Офіційні опоненти

1. доктор хімічних наук, професор
Костроміна Ніна Анатоліївна
2. кандидат хімічних наук
Тухтенко Сергій Іванович

Провідна установа

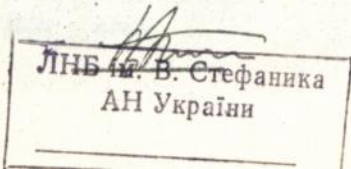
Інститут фізичної хімії ім.
Л. В. Писаржевського НАН України
м. Київ

Захист відбудеться "31" жовтня 1994 р. о 14 год. на
засіданні спеціалізованої ради Д 01.01.11 у Київському університе-
ті імені Тараса Шевченка (252017, Київ, ГСП - 601, вул. Володимир-
ська, 80, хімічний факультет, Велика хімічна аудиторія).

З дисертацій можна ознайомитися у науковій бібліотеці
Київського університету.

Автореферат розісланий "27" вересня 1994 р.

Вчений секретар
спеціалізованої ради



Горлач В. Ф.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ.

Актуальність теми. Одним з найважливіших напрямків розвитку координаційної хімії є пошук нових лігандних систем, оскільки зміна природи лігандів та способу їх координації значно впливає на будову і властивості комплексів. Особливу увагу привертають амполідентатні групи, зокрема лінійні та нелінійні псевдогалогеніди, до складу яких входять декілька донорних атомів.

Останнім часом значного інтересу набуло дослідження нових лігандів, структурно споріднених диціанамід- та триціанметанід-іонам, в яких одна чи декілька нітрильних груп заміщені на електровід'ємні мезомерно-стійкі функціональні групи. Такі аніони здатні утворювати різноманітні за своєю будовою комплекси. В останніх часо спостерігається незвична стереохімія центрального атому. Особливе місце серед них займають нітросо-сполуки, оскільки введення в молекулу ліганду амбідентатної нітросо-групи значно впливає на різноманітність його координаційну хімію.

Нелінійні ацидоліганди амідного і метанідного типів та сполуки на їх основі виявились надзвичайно цікавими завдяки вираженій біологічній активності. Деякі сполуки даного типу знайшли використання в аналітичній хімії. Таким чином, актуальність пошуку шляхів синтезу та вивчення властивостей нових ацидолігандів амідного та метанідного типів безперечна.

Мета роботи полягала в синтезі та дослідженні властивостей нових ацидолігандів: бензоілціанаміду та бензоілціаноксимату, які можна уявити як похідні $\text{N}(\text{CN})_2^-$ та $\text{ONC}(\text{CN})_2^-$, де одну з нітрильних груп заміщено на кето-групу $\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$, і координаційних сполук на їх основі. Оскільки бензоільна група входить до складу багатьох лікувальних засобів та природних об'єктів, можна було чекати виявлення біологічної активності синтезованих сполук.

Особливу увагу привернуло дослідження будови синтезованих ко-

ординаційних сполук з різними за своєю електронною будовою центральними атомами і з'ясування основних закономірностей в способах координації лігандів.

Наукова новизна. Вперше методами ІЧ-, електронної, поляядерної ЯМР (^1H , ^{13}C , ^{14}N) спектроскопії досліджена будова бензоілціанаміду, бензоілціаноксиму та їх аніонів. Розроблені методи синтезу та отримані 38 нових координаційних сполук міді(II), нікель(II), срібла(I), талію(I), свинцю(II), олова(IV) та стибію(V) на їх основі. Встановлені склад та будова синтезованих сполук. Розшифровані кристалічні структури сполук $\text{Ni}(\text{CN})\text{C}(\text{O})\text{Ph}$, $\text{Tl}(\text{N}(\text{CN})\text{C}(\text{O})\text{Ph})$, $\text{Tl}(\text{ON}(\text{C}(\text{CN})\text{C}(\text{O})\text{Ph}))$, $\text{Tl}(\text{18-краун-6})(\text{ONC}(\text{CN})\text{C}(\text{O})\text{Ph})$, $\text{Ag}(\text{ONC}(\text{CN})\text{C}(\text{O})\text{Ph})$, $\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{N}(\text{CN})\text{C}(\text{O})\text{Ph})$ та $\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{ONC}(\text{CN})\text{C}(\text{O})\text{Ph})$.

Практична цінність. Результати роботи доповнили відомості про координаційні сполуки на основі амполідентатних лігандів амідного та метанідного типів, а також про будову комплексів металів з краун-ефірами. Отримані дані можуть бути використані при направленому синтезі різноманітних комплексів з заданими будовою та властивостями, направленому пошуку біологічноактивних сполук.

Апробація роботи та публікації. Матеріали роботи доповідались на XI міжнародній конференції "Physical methods in Coordination Chemistry" (Кишинів, 1993) та конференції присвяченій 75-річчю з дня народження професора А.М. Голуба (Київ, 1993). Основний зміст роботи відображено в 7 публікаціях.

Об'єм та структура роботи. Дисертація складається з вступу, 4-х розділів, заключення, висновків, та списку цитованої літератури. Вона викладена на 204 сторінках друкованого тексту, включає 40 малюнків та 45 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ.

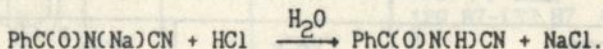
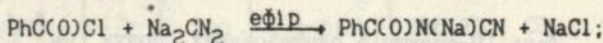
У першому розділі дана загальна характеристика координаційно-

хімічних властивостей нелінійних псевдогалогенідів амідного та метанідного типів та структурно споріднених ацидолігандів. У наступних розділах викладений експериментальний матеріал та обговорюються отримані результати.

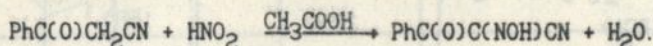
1. Синтез бензоілціанаміду та бензоілціаноксимау, їх

спектральна характеристика та будова.

Бензоілціанамід (НВСА) отримано згідно реакціям:

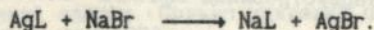
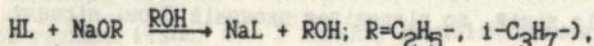
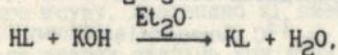
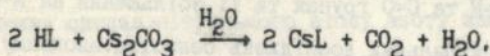


Зважаючи на доступність вихідних речовин і технологічність процесу, синтез бензоілціаноксиму (НВСО) здійснювали нітрузуванням бензоілацетонітрилу:



Очистка бензоілціаноксиму здійснена через поганорозчинну срібну сіль $\text{Ag}(\text{BCO})$.

Оскільки бензоілціанамід і бензоілціаноксим (НЛ) є слабкими кислотами і погано розчиняються у воді, вихідними для отримання координаційних сполук служили солі лужних металів. Їх синтез здійснювали декількома методами згідно з реакціями:



Розчини солей лужних металів бензоілціаноксиму яскраво оранжевого кольору на відміну від безбарвних розчинів бензоілціаноксиму, бензоілціанаміду та бензоілціанамідів лужних металів. Забарвлення при

депротонуванні бензоілціаноксиму спричинене перерозподілом електронної густини у NO-хромофорі. В видимій області спектру водного розчину Cs(BCO) присутня смуга при 23240 cm^{-1} .

Синтезовані сполуки досліджені методами ІЧ та ЯМР спектроскопії. З метов однозначного віднесення частот коливань $\nu(\text{C}=\text{N})$ та $\nu(\text{N}=\text{O})$ оксимної (нітросо) групи записані спектри ізотопомерів ^{15}N (50%) бензоілціаноксиму та його аніону в K^+ , Cs^+ -солях (табл. 1).

Таблиця 1.

Дані ІЧ-спектрів синтезованих сполук (cm^{-1}).

Сполука	$\nu_{\text{C}=\text{N}}$	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$	$\nu_{\text{N}=\text{O}}$
H(BCO)	2232	1655	1060 1045*
Cs(BCO)	2205	1620	1260 1245*
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}(\text{BCO})_3^{2-}$	2210	1620	1215
H(BCA)	2250	1680	-
Na(BCA)	2225 2205 2160	1550	-

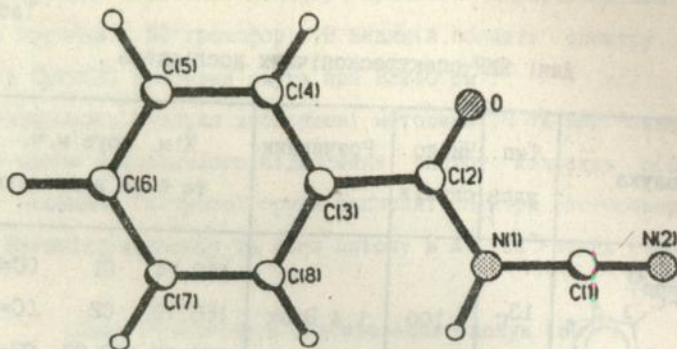
При переході від HL до L^- має місце перерозподіл електронної густини, що знаходить своє відображення в зниженні частот $\nu(\text{C}=\text{N})$, $\nu(\text{C}=\text{O})$ та підвищенні $\nu(\text{N}=\text{O})$ в ІЧС аніонних форм сполук в порівнянні з такими протонованих (табл. 1). Це свідчить про зменшення електронної густини на $\text{C}=\text{N}$ та $\text{C}=\text{O}$ групах та її збільшення на $\text{N}=\text{O}$ групі.

Результати ЯМР-спектральних досліджень бензоілціаноксиму наведені в табл. 2. В спектрах ЯМР ^1H та ^{13}C бензоілціаноксиму міститься один набір ліній, що відповідає оксимній формі ліганду. В ЯМР спектрі ^{13}C бензоілціаноксиму зареєстрований значний слабопольний зсув сигналів карбонільного та центрального (C_2) атомів вуглецю порівняно з карбоамілціаноксимом, що можна пояснити різницею індуктивних ефектів аміно- та фенільної груп. В спектрі ^{14}N бензоілці-

Дані ЯМР-спектроскопічних досліджень.

Сполука	Тип ядра	Число сканів	Розчинник	Хім. зсув м.ч. та його віднесення
	^{13}C	100	1,4 Diox	108,74 C1 (C=N) 166,70 C2 (C=O) 128,87-133,87 C3-C8
	^{13}C	100	ацетон	108,7 C ₁ (C=N) 185,4 C ₃ (C=O) 128,9-134,1 C ₂ , C ₄ -C ₇
	^{14}N	16000	ацетон	+70,0 N1 (NOH) -98,5 N ₂ (C=N)
	^{14}N	16000	ацетон	-285,0 N1 (NH) -153,0 N2 (CN)

аноксиму сигнал нітрильного атому азоту зазнає суттєвого слабкопольного зсуву, порівняно зі спектрами споріднених об'єктів, що вказує на значну ступінь кон'югації ціаногрупи з оксимов та карбонільних групами (табл. 2). У випадку бензоілціанаміду цей ефект виражений слабше. Сильно уширений сигнал ^{14}N оксимної групи розташований у ділянці спектру, характерній для кон'югованих оксимів, але сильно зсунутий в слабке поле, і лежить в області більш близькій до нітросо-форми, ніж це спостерігалось в ЯМР спектрах інших ціаноксимів. Це вказує на значну участь оксимної групи в кон'югації з



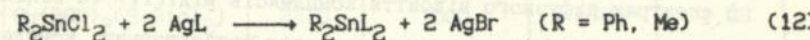
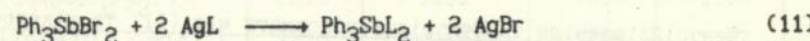
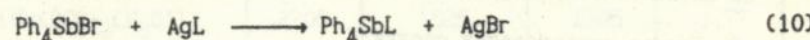
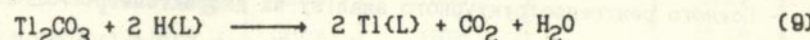
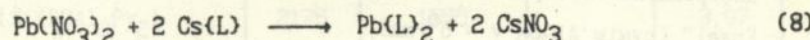
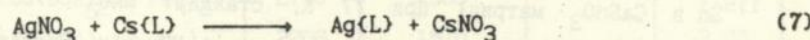
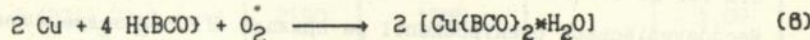
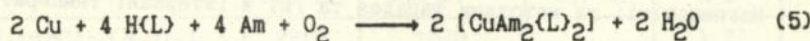
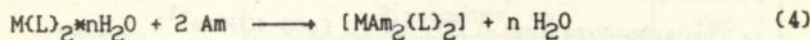
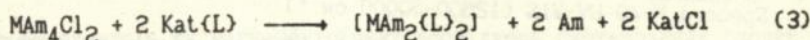
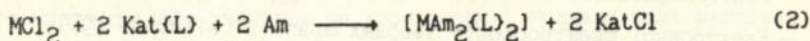
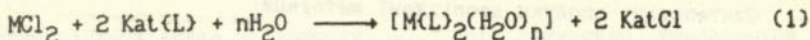
Мал. 1. Молекулярна будова бензоілціанаміду.

нітрильної та карбонільної групами та деяке збільшення кратності зв'язку N-O.

Проведене повне рентгеноструктурне дослідження бензоілціанаміду. Молекула має цис-конфігурацію в розміщенні карбонільної та ціано-груп і в цілому близька до площинної (мал. 1). Гетероостов молекули НВСА складає з ароматичним циклом дієдральний кут 17° , в першому з фрагментів атоми N1 та N2 максимально виходять із середньо-квадратичної площини на $\pm 0,01$ Å. Зв'язок C2-O амідного фрагменту досить близький до подвійного, а зв'язки C2-N2 і C1-N1 дещо укорочені порівняно зі значеннями для одинарного зв'язку C-N (1,47 Å). В цілому геометричні параметри молекули НВСА свідчать про делокалізацію електронної густини в її остові. Проте ця делокалізація виражена не так яскраво, як в ряді споріднених сполук.

2. Синтез координаційних сполук р- та d-металів.

Координаційні сполуки синтезовано виходячи з протонованих лігандів, лужних або срібних солей бензоілціанаміду та бензоілціаноксиму за реакціями:



$\text{M} = \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$; $\text{L} = \text{BCA}^-, \text{BCO}^-$; $\text{Am} =$ піридин, 2-, 3-, 4-піколіни.

Поганорозчинні сполуки осаджуються з водного (водно-спиртового) розчину за реакціями (1-3, 7-9). Реакцію 4 проводять в ефірі, а реакції 5,6 в метанолі. За реакцією 6 не вдається отримати бензоілціанамідні сполуки, а також сполуки нікелю(II). Синтез сполук органіолова та органіостибів (реакції 10-12) проводився в безводному ацетонітрилі.

Індивідуальність виділених комплексів доведена елементним та рентгенофазовим аналізом. Всі отримані комплекси стійкі на повітрі. Бензоілціанамід срібла світлочутливий. Оловоорганічні сполуки гідролізують в воді.

Синтезовані сполуки досліджені методами:

- Рентгенофазового аналізу (ДРОН-05, $\text{Cu}_{K\alpha}$)
- Електронної спектроскопії твердих зразків (відносно MgO), Spexord M-40 UV-VIS (12500-30000 cm^{-1})
- ІЧ спектроскопії твердих зразків (в КВг, вазеліновому мастилі та гексахлорбутадієні-1,3), UR-10 (400-4000 cm^{-1}).
- Магнетохімії за методами Фарадея та Гюї в інтервалі температур від 100 до 300 К.
- Мессбауєрівської спектроскопії на приладі ЯГРС-4М з джерелом ^{119}Sn в CaSnO_3 матриці при 77 К, стандарт SnO_2 .
- Диференційного термічного аналізу на приладі "Паулік, Паулік і Erdei" (суміш Al_2O_3 $v = 5^\circ/\text{хв}$).
- Повного рентгеноструктурного аналізу на дифрактометрі РЭД-4 та на автоматичному дифрактометрі Enraf Nonius CAD-4 ($\lambda_{\text{MoK}\alpha}$).

3. Будова синтезованих сполук.

Бензоілціанаміди та бензоілціаноксимати міді(II) та нікелю(II).

В спектрах дифузного відбиття комплексів міді(II) та нікелю(II) знайдені смуги поглинання, характерні для октаедричних комплексів, а їх магнітні властивості у більшості випадків узгоджуються з висновком про викривлену октаедричну будову (табл. 3). Значення $\mu_{\text{еф}}$ комплексів міді(II) близькі до чисто спінового значення і свідчать про відсутність обмінних процесів між центральними атомами. Для комплексів $[\text{Cu}(\text{BCA})_2(2\text{-Pic})_2]$ та $[\text{Cu}(\text{BCA})_2(4\text{-Pic})_2]$ величини магнітних моментів дещо занижені, а при зниженні температури плавно підвищуються і при 180 К у випадку $[\text{Cu}(\text{BCA})_2(2\text{-Pic})_2]$ та 130 К для $[\text{Cu}(\text{BCA})_2(4\text{-Pic})_2]$ наближаються до чисто спінового значення. Це може вказувати на наявність обмінних взаємодій між іонами Cu^{2+} через ланцюги атомів сполучених лігандів. Для комплексу $[\text{Ni}(\text{BCA})_2(4\text{-Pic})_2]$

спостерігається деяке підвищення $\mu_{\text{еф}}$ зі зниженням температури, проте чисто спінове значення не досягається. Можливо такі магнітні

Таблиця 3.

Дані ІЧ спектрів та магнетохімічних досліджень синтезованих сполук.

Сполука	Віднесення, см^{-1}			$\mu_{\text{еф}}$: М. Б.
	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{N}-\text{O})$	
$[\text{Cu}(\text{BCA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	2210	1570		1,77
$[\text{Cu}(\text{BCA})_2\text{Py}_2]$	* 2190	1565		1,99
$[\text{Cu}(\text{BCA})_2(4\text{-Pic})_2]$	2190	1565		1,57
$[\text{Ni}(\text{BCA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	2205	1570		3,03
$[\text{Ni}(\text{BCA})_2\text{Py}_2]$	2175	1555		3,07
$[\text{Ni}(\text{BCA})_2(2\text{-Pic})_2]$	2190	1565		3,20
$[\text{Ni}(\text{BCA})_2(4\text{-Pic})_2]$	2175	1575		2,28
$[\text{Cu}(\text{BCO})_2(\text{H}_2\text{O})]$	2205	1525	1305	1,77
$[\text{Cu}(\text{BCO})_2\text{Py}_2]$	2210	1600	1320	1,68
$[\text{Cu}(\text{BCO})_2(2\text{-Pic})_2]$	2210	1600 1640	1295	1,87
$[\text{Cu}(\text{BCO})_2(3\text{-Pic})_2]$	2210	1600	1325	1,93
$[\text{Cu}(\text{BCO})_2(4\text{-Pic})_2]$	2210	1600 1620	1330	1,85
$[\text{Ni}(\text{BCO})_2]$	2215	1560	1310 1295*	2,64
$[\text{Ni}(\text{BCO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	2215	1565	1305	2,78
$[\text{Ni}(\text{BCO})_2(2\text{-Pic})_2]$	2210	1555	1295	3,05
$[\text{Ni}(\text{BCO})_2(3\text{-Pic})_2]$	2210	1555	1290	2,88
Ag(BCA)	2170	1555		
Pb(BCA) ₂	2130	1505		
Tl(BCO)	2205	1615	1360 1350*	
Tl(18-краун-6)(BCO)	2200	1620	1240 1220*	
Ag(BCO)	2240	1640	1330 1320*	

* - Смуга коливання NO-групи ізотопомеру ^{15}N .

властивості можуть вказувати на наявність обмінної взаємодії між парамагнітними іонами Ni^{2+} через ланцюги атомів бензоілціанаміду за умови, що цей ліганд виконує місткову функцію.

У випадку бензоілціаноксиматних комплексів величини $\mu_{\text{еф.}}$ типові для шестикоординованих сполук нікель(II). Для $[Ni(BCO)_2]$ величина $\mu_{\text{еф.}} = 2,64$ М.Б. може вказувати на псевдооктадричну будову, з реалізацією обмінної взаємодії $Ni \cdots Ni$.

Дані ДТА бензоілціанамідних та бензоілціаноксиматних сполук вказують на практично одночасне відщеплення молекул гетероциклічних амінів $130-180^\circ$ що свідчить про рівноцінність зв'язків центрального атому з донорними атомами азоту піридину та його гомологів, а у випадку $[Cu(BCA)_2(4-Pic)_2]$ втрата молекул амінів відбувається в дві стадії. Найменш термічно стійкі 2-піколінатні комплекси, що мабуть пов'язано зі стеричними факторами. Комплекс $[Cu(BCO)_2(4-Pic)_2]$ втрачає молекули амінів одночасно при 190° , що супроводжується значним екзотермічним ефектом.

За даними рентгенофазового аналізу сполуки $[Cu(BCA)_2(H_2O)_2]$ та $[Ni(BCA)_2(H_2O)_2]$ ізоструктурні.

В ІЧ спектрах бензоілціанамідних сполук міді(II) та нікель(II) спостерігається значне підвищення частоти коливань $\nu(C=N)$, порівняно з такою для солей лужних металів. Це свідчить про координацію ліганду через атом азоту нітрильної групи. Нехарактеристична поведінка смуги $\nu(C=O)$ не дає можливості зробити висновок про участь карбонільної групи в координації. Проте дане припущення уявляється цілком імовірним, оскільки такий спосіб координації зареєстровано для сполук міді(II) та нікель(II) зі спорідненим карбамоїціанамідом. Припущення про бідентатно-місткову координацію добре узгоджується з висновком про октаедричне оточення центрального атому, зробленого на основі даних СДВ та магнетохімії.

В бензоілціаноксиматних комплексах координація здійснюється через атоми азоту нітросо- та кисню карбонільної груп з утворенням хелатного металоциклу. Про це свідчать підвищення частоти коливань $\nu(\text{N-O})$ та значний низькочастотний зсув смуги $\nu(\text{C=O})$ в ІЧ комплексів порівняно з положенням таких для некоординованого аніону (табл. 3). У випадку комплексів $[\text{Cu}(\text{BCO})_2(2\text{-Pic})_2]$ та $[\text{Cu}(\text{BCO})_2(4\text{-Pic})_2]$ в спектрах спостерігаються дві смуги поглинання, що відповідають $\nu(\text{C=O})$; частота однієї з них близька до такої для некоординованого ліганду, а друга на 20 см^{-1} зсунута в низькочастотну область. Це може вказувати на участь в координації лише однієї карбонільної групи. Інший аніон координований монодентатно через нітросо-азот. Таке припущення можливо пояснює дані ДТА. Значний екзотермічний ефект, що спостерігається при відщепленні молекул піколіну, може супроводжувати процес замикання хелатного металоциклу. Нітрильна група в бензоілціаноксиматних комплексах, на відміну від бензоілціанамідних, не координована.

Сполуки срібла(I), талію(I) та свинцю(II). В ІЧ спектрах $\text{Tl}(\text{BCA})$ та $\text{Pb}(\text{BCA})_2$ спостерігається низькочастотний зсув смуги $\nu(\text{C=O})$, порівняно з такою в ІЧ спектрах солей лужних металів бензоілціанаміду (табл. 3), що вказує на координацію аніону через атом кисню. Положення смуги $\nu(\text{C=N})$ характеристичних змін не зазнає (табл. 3). В спектрі $\text{Ag}(\text{BCA})$ спостерігається значне підвищення частоти $\nu(\text{C=N})$, порівняно з такою для некоординованого аніону (табл. 3); що однозначно вказує на координацію через нітрильний атом азоту.

Аналогічний висновок може бути зроблений і для сполуки срібла (I) з бензоілціаноксимат-іоном (табл. 3). Виходячи з підвищення частоти $\nu(\text{N-O})$ в ІЧ $\text{Ag}(\text{BCO})$, $\text{Tl}(\text{BCO})$ та $\text{Pb}(\text{BCO})_2$ (табл. 3) можна зробити припущення про N-координацію нітросо-групи. Положення смуги $\nu(\text{CO})$ в спектрах $\text{Ag}(\text{BCO})$, $\text{Tl}(\text{BCO})$ та $\text{Pb}(\text{BCO})_2$ істотно не змінюється

порівняно з таким в ІЧ $Cs(BCO)$. Проте участь карбонільної групи ліганду в координації в даних солях уявляється імовірно, оскільки можна чекати утворення координаційних зв'язків через декілька донорних центрів.

Елементоорганічні комплекси бензоілціанаміду та бензоілціаноксиму.
Частота $\nu(C=N)$ в ІЧ бензоілціанамідів трифенілстибію підвищена порівняно з такою для солей лужних металів бензоілціанаміду, що вказує на координацію ліганду через атом азоту нітрильної групи. В ІЧ $(C_6H_5)_4Sb(BCA)$ смуга $\nu(C=N)$ лежить дещо нижче (табл. 4). Положення смуги $\nu(C=O)$ характеристичних змін не зазнає.

Таблиця 4.

Дані ІЧ спектрів елементоорганічних сполук, cm^{-1} .

Сполука	$\nu_{C=N}$	$\nu_{C=O}$	ν_{C-N-O}	ν_{N-O}
$Me_2Sn(BCA)_2$	2255 2165	1690	-	-
$Ph_2Sn(BCA)_2$	2260 2170	1655	-	-
$Me_2Sn(BCO)_2$	2225	1655	1330	1120
$Ph_2Sn(BCO)_2$	2200	1655	1310	1155
$Ph_3Sb(BCA)_2$	2190	1640	-	-
$Ph_4Sb(BCA)$	2150	1600	-	-
$Ph_3Sb(BCO)_2$	2225	1675	1330	1130
$Ph_4Sb(BCO)$	2210	1630	1335	1130

В ІЧ спектрах три- та тетрафенілстибієвих сполук бензоілціаноксиму спостерігається значний низькочастотний зсув смуги $\nu(N-O)$ порівняно з такою для $Cs(BCO)$, тоді як смуги $\nu(C=N)$ та $\nu(C=O)$ свого положення істотно не змінюють (табл. 4). Це вказує на координацію аніону через нітросо-кисень.

В спектрах бензоілціанамідів олова спостерігається розщеплення смуги поглинання $\nu(\text{C}=\text{N})$ на дві складові. Одна з них істотно підвищена, а друга лежить області, що відповідає $\nu(\text{C}=\text{N})$ депротонованого бензоілціанаміду. Це може вказувати на участь в координації ціано-групи лише одного з лігандів, що входять до координаційної сфери.

В спектрах бензоілціаноксиматів органоолова спостерігається значний низькочастотний зсув смуги $\nu(\text{N}-\text{O})$ (табл. 4) порівняно до положенням такої в спектрах іонних солей, що вказує на координацію ліганду через атом кисню нітрузо-групи. Положення смуг $\nu(\text{C}=\text{N})$ та $\nu(\text{C}=\text{O})$ не відрізняються суттєво від знайденого в спектрах солей лужних металів. В той же час координація через атом кисню $\text{C}=\text{O}$ групи уявляється цілком імовірною, оскільки в цьому випадку можлива реалізація характеристик для органічних похідних олова(IV) координаційних чисел 5 і 6.

Для вивчення координаційного оточення атому олова сполуки досліджені методом Мессбауерівської спектроскопії (ЯГР) (табл. 5). В

Таблиця 5.

Дані ЯГР ^{119}Sn спектрів синтезованих сполук диорганолова.

Сполука	IS^* , мм/с	QS , мм/с	Відносна інтенсивність, %
$\text{Me}_2\text{Sn}(\text{BCA})_2$	1,35	3,37	100,00
$\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{BCA})_2$	1,17	1,75	39,67
	1,55	2,92	60,33
$\text{Me}_2\text{Sn}(\text{BCO})_2$	0,89	2,09	100,00
$\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{BCO})_2$	1,72	3,53	100,00

спектрі $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{BCA})_2$ знайдено один дублет з параметрами характерними для тригонально-об'єктивної пірамідальних комплексів диорганолова (IV). В

той же час ЯГР спектр $\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{BCA})_2$ може бути описаний тільки системою двох дублетів, що свідчить про наявність двох типів координаційного оточення центральних атомів - тригонально-біпірамідального та октаедричного з цис-розташуванням арильних (алкільних) груп (табл. 5). Запропоновані координаційні числа можуть вказувати на участь в координації як нітрильної так і карбонільної групи і наявність в структурі як монодентатних так і бідентатно-місткових бензоілціанамідних груп, що узгоджується з даними ІЧ спектрів (табл. 4).

Величини IS та QS в спектрі $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{BCO})_2$ відповідають октаедричному оточенню центрального атому з цис-розташуванням алкільних груп (табл 5). Це передбачає бідентатно-місткову координацію лігандів, як через атом кисню нітросо-групи, так і через атом кисню карбонільної групи. Параметри спектру $\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{BCO})_2$ відповідають тригонально-біпірамідальному оточенню центрального атому.

4. Рентгеноструктурне дослідження синтезованих сполук.

Виконане повне рентгеноструктурне дослідження в координаційних сполук талію(I), срібла(I) та стибію(V) (табл. 6).

Структура Tl(BCO) побудована з центросиметричних димерів

$(\text{PhC}(\text{O})\text{C}(\text{CN})\text{NO} \begin{matrix} \diagup \text{Tl} \\ \diagdown \text{Tl} \end{matrix} \text{ONC}(\text{CN})\text{C}(\text{O})\text{Ph})$ (мал. 2). Між кожною паров сусідніх димерів здійснюється координаційна взаємодія Tl-O (карбоніл), яка зв'язує їх в нескінченні ланцюги. При цьому площини димерів розміщуються одна над одною подібно "східцям" (мал. 2). В кожній з димерних одиниць $\text{Tl}_2(\text{BCO})_2$ за рахунок місткової функції кисню NO-групи утворюється чотиричленний площинний цикл $\text{Tl} \begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \end{matrix} \text{Tl}$ (мал. 2), тоді як в структурах інших оксиматів талію за рахунок місткової функції нітросо-кисню організуються нескінченні ланцюги $\text{Tl} \begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \end{matrix} \text{Tl} \begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \end{matrix}$.

В даній структурі утворюються три пірамідальні зв'язки Tl-O.

Таблиця 6.

Дані рентгеноструктурного експерименту та основні параметри досліджених структур.

Параметр	HBCA	T1(BCA)	T1(BCO)	Ag(BCO)	Ph ₄ Sb(BCA)	Ph ₄ Sb(BCO)	T1(18-краук-6) (BCO)
Сингонія	моноклинна	моноклинна	триклинна	моноклинна	моноклинна	моноклинна	ромбічна
Просторова група	B2/b	P2 ₁ /b	P1	P2 ₁ /a	P2 ₁ /a	P2 ₁ /n	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Комірка (Å, град):	a	b	c	α	β	γ	
	13,760(6)	16,916(4)	6,681(2)	35,016(11)	22,310(9)	10,016(8)	8,072(2)
	10,003(4)	12,132(3)	8,089(2)	6,531(2)	14,665(4)	25,993(4)	14,614(4)
	10,901(4)	3,983(1)	8,843(3)	3,8944(1)	8,549(2)	11,328(2)	20,691(4)
			97,07(2)				
			103,56(3)			111,51(3)	
	74,97(3)	99,66(2)	96,04(2)	92,49(2)	107,90(3)		
Число форм. од.	Z	4	4	2	4	4	4
Густина рент. г/см ³	1,695	2,89	2,746	2,098	1,44	1,46	1,75
Дифрактометр	PЭД-4	PЭД-4	Enraf Nonius CAD	PЭД-4	PЭД-4	Enraf Nonius CAD-4	
Число відбиттів:							
знятих		1022	1428	1048			2514
використаних	494	978	1182	971	981	2154	1890
R-фактор	0,051	0,035	0,052	0,049	0,044	0,032	0,027
(R _w)	0,050	0,035	0,063	0,049	0,044	0,029	0,032

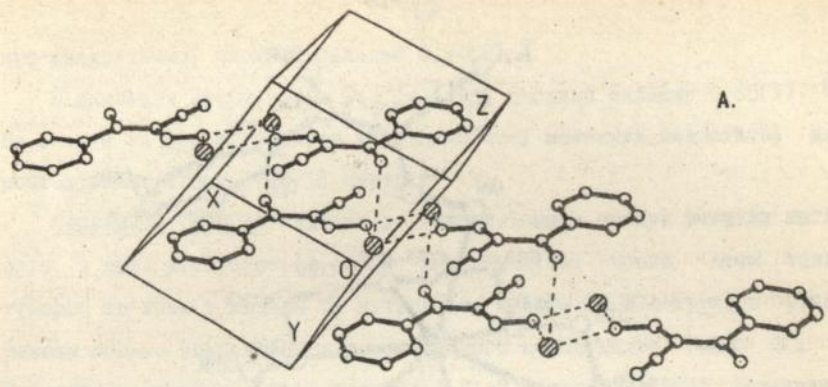
розміщені по один бік від атому талію (к.ч.3). Обидві відстані $Tl-O(N)$ носять істотно ковалентний характер (2,572, 2,690 Å) в той час як контакт $Tl-O(C)$ іонний (2,919 Å) (мал. 2). З урахуванням стереоактивної неподіленої пари координація талію тетраедрична.

Ліганд виконує тридентатно-місткову функцію через атоми кисню нітрито- та карбонільної груп (мал. 2). Такий спосіб координації раніше не вдалося зареєструвати в численних ціаноксиматних комплексах.

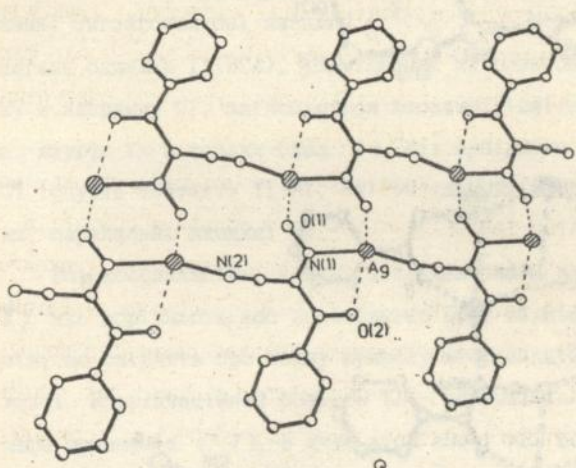
CNO-група аніону в $Tl(BCO)$ має транс-анті конфігурацію відносно карбонілу (мал. 2). BCO-група в дослідженій структурі практично планарна і являє собою нітрито-ліганд. Імовірно, що саме цей факт пояснює незвичайний для O-координованих оксимів високочастотний зсув смуги $\nu_{(NO)}$ в ІЧ спектрах $Tl(BCO)$ (табл. 3).

Будова $Tl(18\text{-краун-6})(BCO)$. Кристалічна структура комплексу молекулярна (мал. 3). Атом талію(I) утворює сім близьких контактів з атомами кисню. Координаційний поліедр - сильно викривлена гексагональна піраміда, в якій всі кути $O_{ap} - Tl - O_{екв.}$ значно відрізняються від 90° (мал. 3); що можна пояснити низькою симетрією неподіленої $6s^2$ електронної пари Tl^+ і локалізацією останньої над площиною основи координаційного поліедру, що призводить до суттєвого зміщення атома O1 з апікальної позиції (мал. 3).

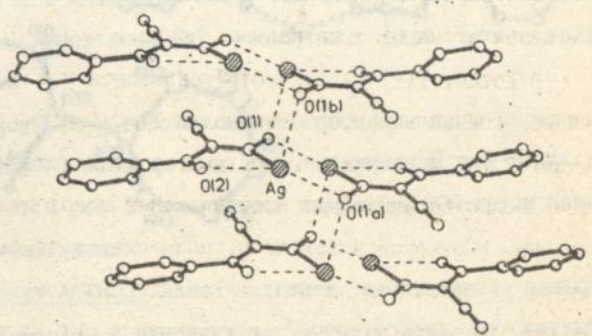
Відстані $Tl-O$ (краун-ефір) складають 2,87-3,06 Å і носять, очевидно, іонний характер. Взаємодія $Tl-O$ (аніон) здійснюється на відстані 2,747 Å, і може, вірогідно, розглядатися як частково ковалентна. Бензоілціаноксимат координований монодентатно через нітрито-кисень. BCO-група в комплексі планарна, а основні геометричні параметри її будови співставні зі знайденими для $Tl(BCO)$. Молекула 18-краун-6 характеризується дещо викривленою D_{3d} геометрією. Максимальне відхилення атомів кисню макроциклічної молекули від їх серед-



A.

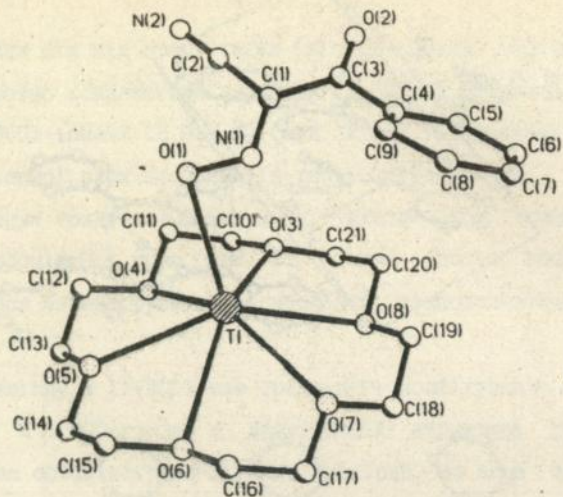


B.

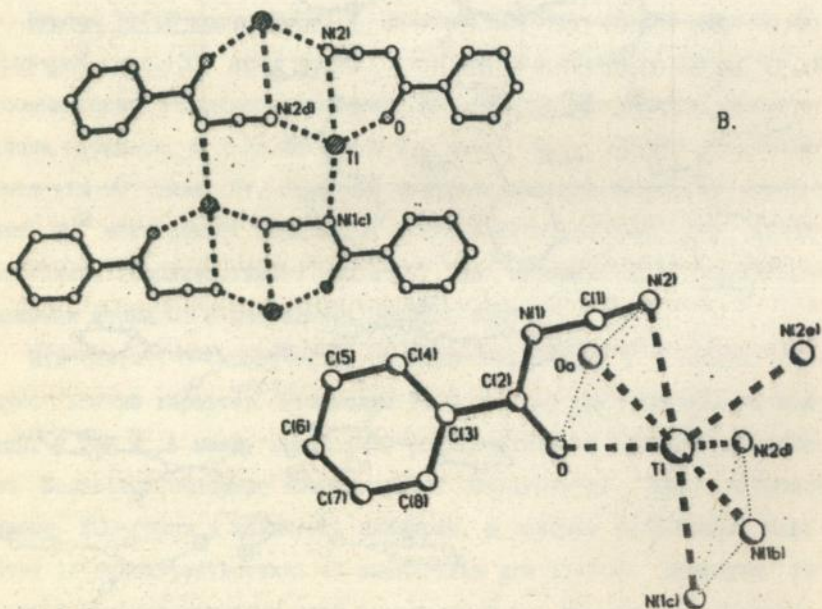


Мал. 2. Фрагменти кристалічних структур сполук $Tl(VCO)$ (А) та $Ag(VCO)$ (В).

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України



A.



B.

Мал. 3. Молекулярна будова Tl(18-краун-6)(BCO) (A) та фрагменти структури Tl(BCA) (B).

ньо-квадратичної площини складає 0,24(2) Å.

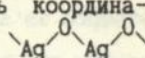
Відхилення атому талію від вказаної площини складає 0,86(1) Å. Це вказує на те, що розміри макроциклічної молекули недостатні для розташування атому Tl в її центрі.

Структура Tl(BCA) близька до будови іонних сполук великих катіонів, в яких реалізуються високі координаційні числа. Атом талію утворює зв'язки з киснем та нітрильним азотом N2 BCA-групи з утворенням сильно викривленого шестичленного металоциклу (мал. 3). В результаті координаційної взаємодії Tl-O одиниці Tl(BCA) утворюють ланцюги в напрямку OZ. При цьому в структурі організуються нескінченні зигзагоподібні ланцюги $O-Tl-O-Tl-O$. Між двома сусідніми ланцюгами одиниць Tl(BCA), розміщеними на гвинтовій осі другого порядку в напрямку OZ, здійснюються координаційні взаємодії Tl-N2, які зв'язують їх в колони (мал. 3). Між сусідніми колонами в напрямку OY існують контакти Tl-N1, які об'єднують колони в нескінченні стіни, паралельні площині YZ.

Всі координаційні контакти здійснюються на відстанях (2,78-3,20 Å), які дорівнюють або перевищують суму відповідних іонних радіусів, що свідчить про іонну природу координаційних взаємодій в комплексі. Координаційний поліедр Tl - викривлена моношапкова тригональна призма (к.ч. 7), в якій атом азоту N2, центрує одну з квадратних граней (мал. 3). Неподілена $6s^2$ електронна пара атому талію стереоінертна.

В зв'язку з відсутністю істотно ковалентних взаємодій метал-ліганд в структурі Tl(BCA) цікавим є те, що при переході від HBCA до його аніону (в талієвій солі) геометричні параметри BCA-групи залишаться практично незмінними.

В будові комплексу Ag(BCO) можна виділити нескінченні ланцюги $-Ag-(NCC(COPh)N(O)-Ag)-$, в напрямку a, організовані за рахунок

утворення сріблом двох приблизно колінеарних (кут $N-Ag-N$ $160,0^\circ$) зв'язків з атомами азоту нітросо- та нітрильної груп (мал. 2). Між кожною паров сусідніх ланцюгів в площині ху здійснюються координаційні взаємодії $Ag-O(N)$ з утворенням шестичленних срібло-азот-кисневих циклів. Завдяки цьому утворюються нескінченні спарені ланцюги (стрічки), (мал. 2). Між стрічками різних площин існують координаційні контакти Ag -нітросо-кисень з утворенням ланцюгів  (мал. 2). Це призводить до того, що стрічки розміщуються одна над одною подібно східцям з утворенням "стіл" в напрямку с (мал. 2).

Координаційне оточення срібла складають два коротких контакти $Ag-N$ ($2,182$ і $2,254$ Å) ковалентного характеру і три довгих іонних зв'язки з атомами кисню нітросо і карбонільних груп ($2,57$ - $2,67$ Å). З урахуванням останніх к.ч. срібла 5, координаційний поліедр - викривлена тригональна біпіраміда.

Ацидогрупа виявляє пентадендатно-місткову функцію, донорні атоми - азот нітрильної та нітросо-груп, а також карбонільний і нітросо-атоми кисню (мал. 2). CNO -група аніону має цис-анті конфігурацію (мал. 2). Аніон в структурі $Ag(BCO)$ має істотно непланарну будову. Остов молекули ліганду і площина C_6H_5 -радикалу складають кут 48° . BCO -група являє собою нітросо-ліганд, на що вказує менша довжина зв'язку NO у фрагменті $C-N-O$.

В структурі $Ag(BCO)$ ковалентні контакти з металом утворяться через азот NO - і CN -груп, що знаходиться відображення в ІЧ спектрах у вигляді підвищення частот $\nu(N=O)$ і $\nu(C=N)$, порівняно зі спектром $Cs(BCO)$ табл. 3).

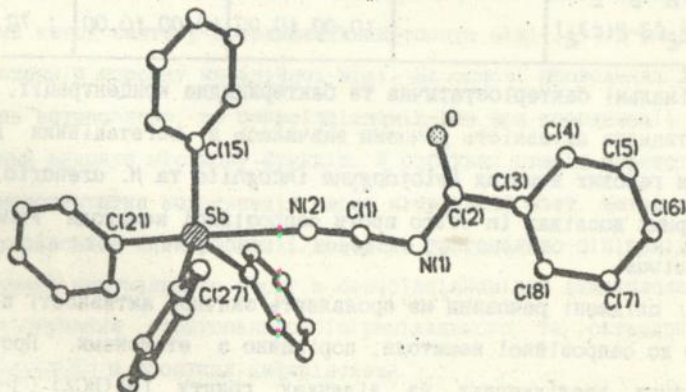
В комплексах Ph_4SbL атоми стибію п'ятикоординовані, координаційні поліедри - викривлені тригональні біпіраміди. Три екваторіальні положення зайняті атомами вуглецю фенільних груп; останні приймають найменш стерично ускладнену конфігурацію пропелеру та дещо опущені

в бік координованого ліганду. В аксіальних позиціях розташовані атоми вуглецю четвертої фенільної групи та донорні атоми ацидогруп. Ліганди координовані монодентатно через атом азоту нітрильної групи $\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{BCA})$ та через нітрузо-кисень у випадку $\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{BCO})$.

Довжина зв'язку між нітрильним азотом бензоілціанаміду та атомом стибію (2,87 Å) більша ніж сума ковалентних радіусів (2,10 Å). Вірогідно зв'язок $\text{Sb}-\text{N}(\text{CN})$ можна розглядати в значній мірі як іонний. В той же час в $\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{BCO})$ відстань $\text{Sb}-\text{O}(\text{NO})$ значно коротша (2,32 Å) і наближається до такої в сполуках з ковалентним зв'язком.

Бензоілціанамід-іон в комплексі практично планарний. Карбонільний атом кисню та ціаногрупа приймають цис-конфігурацію відносно зв'язку $\text{C}-\text{N}$ (мал. 4). У випадку $\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{BCO})$ бензоілціаноксиматна група також практично планарна, має транс-анті-конфігурацію нітрузо-групи ліганду по відношенню до карбонільної групи і знаходиться в нітрузо-формі.

Нітрильна група у випадку $\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{BCO})$ практично лінійна. Деяка зміна величини $\text{N1}-\text{C1}-\text{N2}$ $174,8^\circ$ в $\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{BCA})$ вірогідно обумовлена координацією через нітрильну групу.



Мал. 4. Молекулярна будова бензоілціанаміду тетрафенілстибію.

5. Біологічна активність синтезованих сполук.

Антимікробну активність синтезованих сполук вивчали на музейних тест-культурах *Staphylococcus Aureus* 209, *Escherichia coli* M-17 та дріжджеподібних грибах *Candida Albicans*. З даних табл. 7 слідує, що біоактивність бензоілціанаміду натрію порівняно невисока, а комплекси складу $[M(BCA)_2(Am)_2]$ проявляють високу активність до всіх досліджених мікроорганізмів.

Таблиця 7.

Антимікробна активність деяких синтезованих сполук.

Сполука	номер держ. реєстрації	<i>Staphylococ. aureus</i> 209		<i>E. coli</i> M-17		<i>Candida albicans</i>	
		МБсК*	МБцК*	МБсК	МБцК	МБсК	МБцК
$Na(BCA)$		20,00	20,00	10,00	10,00	20,00	20,00
$[Cu(BCA)_2(H_2O)_2]$	8238187	0,31	0,31	0,62	0,62	2,30	2,30
$[Cu(BCA)_2Py_2]$	8238287	2,50	5,00	10,00	10,00	3,90	3,90
$[Cu(BCA)_2(3-Pic)_2]$	8238387	2,50	5,00	10,00	10,00	0,90	0,90
$[Ni(BCA)_2(H_2O)_2]$		0,31	0,31	1,25	1,25	5,60	5,60
$[Ni(BCA)_2(3-Pic)_2]$		10,00	10,00	10,00	10,00	1,70	1,70

* - мінімальні бактеріостатична та бактерицидна концентрації, мг/мл.

Нематицидна активність речовин вивчалась в вегетаційних дослідах проти галових нематод *Meloidogone incognita* та *M. arenaria* і в лабораторних дослідах *in vitro* проти сапрозійної нематоди *Panagrellus redivivus*.

Всі досліджені речовини не проявляють значної активності по відношенню до сапрозійної нематоди, порівняно з еталонами. Проте, в вегетаційних дослідженнях на ділянках ґрунту $[Ni(BCA)_2(3-Pic)_2]$ проявила досить високу нематицидну активність (81,3 % відносно еталону дазometу) проти галових нематод. Серед сполук карбоаміліціанок-

симу значна активність щодо галових нематод притаманна $[\text{Ni}(\text{ACO})_2(4\text{-Pic})_4]$ (81,9 %), тоді як бензоілціаноксиматна сполука $[\text{Ni}(\text{BCO})_2(4\text{-Pic})_2]$ активності не виявляє.

Через це при пошуку нових препаратів, що проявляють нематцидну активність треба, вірогідно, віддавати перевагу комплексам на основі лігандів, до складу яких входять аміно- та амідо- групи.

ВИСНОВКИ

1. Розроблені методики та здійснений синтез нових бензоілцїаноксиматних ацидолігандів амідного та метанідного типів: бензоілціанаміду та бензоілціаноксиму. Будова синтезованих сполук доведена методами ІЧ та полядерної ЯМР (^1H , ^{13}C , ^{14}N) спектроскопії.
2. Методом повного рентгеноструктурного аналізу вивчено будову бензоілціанаміду. Встановлено практично площинну будову останнього. Показано, що в молекулі НВСА карбонільна група має цис-конфігурацію відносно ціано-групи.
3. Вперше синтезовано 38 координаційних сполук р, d-металів, що містять бензоілціанамід та бензоілціаноксимат-іони. Розроблено новий метод синтезу координаційних сполук міді(II) з оксимами, виходячи з порошку металічної міді. На основі проведених досліджень встановлено, що бензоілціанамід-іон при координації d-металами виконує місткову функцію. В сполуках стибію зареєстрована монодентатна координація через нітрильний азот. Методом Мессбауерівської спектроскопії доведено тригонально-біпірамідальне оточення центрального атому в бензоілціанамідах диметиллова та співіснування тригонально-біпірамідального та октаедричного оточення Sn в сполуках дифенілолова.
4. Показано, що бензоілціаноксимат-іон в сполуках d-металів координується через атом азоту нітросо-групи та атом кисню карбоні-

льної групи з утворенням хелатного металоциклу. Показано, що в сполуках стибію, олова і свинцю нітросо-група координована через атом кисню. Комплекси диметилолова за даними спектрів ЯГР ^{119}Sn мають октаедричну будову, а сполуки дифенілолова - тригонально-біпірамідальну.

5. Методом повного рентгеноструктурного аналізу встановлено будову сполук $\text{Tl}(\text{N}(\text{CN})\text{C}(\text{O})\text{Ph})$, $\text{Tl}(\text{ONC}(\text{CN})\text{C}(\text{O})\text{Ph})$, $\text{Ag}(\text{ONC}(\text{CN})\text{C}(\text{O})\text{Ph})$. Встановлено, що к.ч. центрального атому в бензоілціанаміді талію(I) рівне 7. Неподілена електронна пара стереохімічно інертна. В комплексі талію(I) з бензоілціаноксимом вперше зареєстрована тридентатно-місткова координація ціаноксиму. З урахуванням стереоактивної неподіленої електронної пари координація талію тетраедрична. В структурі бензоілціаноксимату срібла вперше зареєстрована координація ціаноксиму через нітрильний атом азоту.
6. Методом рентгеноструктурного аналізу вперше встановлена будова комплексу талію(I) з макроциклічним полієфіром 18-краун-6 на прикладі сполуки $\text{Tl}(18\text{-краун-6})(\text{ONC}(\text{CN})\text{C}(\text{O})\text{Ph})$. Координаційний поліедр - викривлена гексагональна піраміда.
7. Методом рентгеноструктурного аналізу встановлені структури $\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{N}(\text{CN})\text{C}(\text{O})\text{Ph})$ та $\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{ONC}(\text{CN})\text{C}(\text{O})\text{Ph})$. Бензоілціанамід координується через атом азоту нітрильної групи, а бензоілціаноксимат через атом кисню нітросо-групи. CNO-група бензоілціаноксимат-іону знаходиться в нітросо-формі.
8. Досліджена антимікробна активність сполук, що містять бензоілціанамід. Сполуки проявляють виражену активність по відношенню до *Staphylococcus Aureus* 209, *Escherichia coli* M-17 та *Candida Albicans*. Досліджена нематичидна активність сполук, що містять бензоілціанамід, бензоілціаноксимат та карбамоілціаноксимат-іони. Показано, що сполуки $[\text{Ni}(\text{N}(\text{CN})\text{C}(\text{O})\text{Ph})_2(\text{C}_6\text{H}_7\text{N})_2]$ та

$[Ni(ONC(CN)C(O)NH_2)_2(C_6H_7N)_4]$ проявляють значну активність проти галових нематод, близьку до еталонів.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ.

1. В. В. Гриценко*, В. В. Скопенко, М. М. Герасимчук / Синтез та деякі властивості комплексів міді(II) та нікелю(II) з бензоілціанамід-іоном. // Доп. АН УРСР, 1988, сер. А, N 4, с. 80-83.
2. Бензоілціанамідні сполуки міді(II) і нікелю(II). / М. М. Герасимчук, В. В. Скопенко, В. В. Гриценко*, В. А. Гордєєв // Укр. хім. журнал, 1989, т. 55, N 10, с. 1011-1014.
3. Бензоілціанаміди міді(II) і нікелю(II), які проявляють антимікробну активність. / В. В. Скопенко, Г. К. Палій, М. М. Герасимчук, Е. Ф. Макац, В. В. Гриценко* // Доп. АН УРСР, 1989, сер. Б, N 7, с. 51-53.
4. Бензоилцианоксимат-ион и его свойства как лиганда. / Н. Н. Герасимчук, В. В. Скопенко, В. В. Пономарева, К. В. Домасевич // Журн. неорг. химии, 1993, т. 38, N 6, с. 1042-1048.
5. Skopenko V. V., Ponomareva V. V., Domasevitch K. V. / The unusual bridge function type of nitroso-oxygen in benzoilcyanimatolithium(I). // Dokl. NAN Ukraine, 1994, ser. B, N 7, p. 127-130.
6. Координационные соединения таллия(I) и серебра(I) с бензоилцианоксимат-ионом. / Скопенко В. В., Пономарева В. В., Симонов Ю. А., Домасевич К. В., Дворкин А. А. // Журн. неорг. химии, 1994, т. 39, N 7, с. .
7. Structure of the Tl(I) complex with benzoilcyanamide. / Skopenko V. V., Dvorkin A. A., Ponomareva V. V., Simonov Yu. A. // Abstracts of XI conferens "Physical methods in Coordination Chemistry", Kishinev, 1993, p. 165.

*- дівоче прізвище автора - Гриценко.

Пономарева В.В. Синтез и исследование координационных соединений на основе бензоилсодержащих ацидогрупп амидного и метанидного типов. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 - неорганическая химия, Киевский университет им. Тараса Шевченко, г. Киев 1994.

Диссертация посвящена разработке методов синтеза координационных соединений на основе ацидогрупп амидного и метанидного типов и исследованию их строения. Получено и исследовано спектральными и дифракционными методами более 30 комплексов бензоилцианамида и бензоилцианоксима с рядом переходных и непереходных металлов. Показано, что основная особенность координационного поведения данных анионов заключается в их амполидентатном характере в комплексах с металлами различного электронного строения. Изучена биологическая активность ряда соединений.

Ponomareva V.V. Synthesis and investigation of coordination compounds on base of benzoylcontaining acidogroups of amide and methanide type.

Thesis on degree of Candidate of sciences in chemistry on speciality 02.00.01 inorganic chemistry, Taras Shevchenko Kiev University, Kiev 1994.

The thesis is devoted to the elaboration of coordination compounds on base of acidogroups of amide and methanide type synthesis and their structure investigation. More then 30 complexes on benzoylcyanamide and benzoylcyanoxime with number of transition and non-transition metals has been obtained and investigated by means of spectral and diffraction methods. It was found that main feature of coordination behaviour of given anions consist on its ampolidentate character in complexes with metals of different electron configuration. The biological activity of representative compounds has been studied.

Ключові слова:

амполідентатні ацидоліганди, краун-ефіри, кристалічна структура, спектроскопія, біологічна активність.

Підп. до друку 20.0294 Формат 60x84/16 Папір офс Друк. офс.
Друк. офс. Умови. друк. арк. 1,62 Обл.-вид. арк. 1,16 Тир. 100
Зам. 4-3701

Київська книжкова друкарня наукової книги. Київ, Б. Хмельницького, 19.

AP 30808

168854

AB 30.829