

На правах рукопису

МОХІР АНДРІЙ АНАТОЛІЙОВИЧ

УДК 546.386

*СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ДОНОРНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ  
НОВИХ АЦИДОЛІГАНДІВ ТІАЗОЛЛОКСИМНОГО ТИПУ.*

(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 - 1997

546

ЛННБ України ім.В.Стефаніка



00738127 (S)

Дисертація

Робота виконана в Київському університеті

імені Тараса Шевченка.

Науковий керівник: академік НАН України, доктор хімічних наук,  
професор Скопенко Віктор Васильович,

Науковий консультант: кандидат хімічних наук, старший науковий  
співробітник Домасевич Костянтин  
Валентинович.

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор  
Калібачук Валентина Олександрівна  
(Національний медичний університет імені  
Богомольця О.О., м. Київ)

доктор хімічних наук, старший науковий  
співробітник Манорик Петро Андрійович.  
(Інститут фізичної хімії НАН України, м.  
Київ)

Провідна організація: Інститут загальної та неорганічної хімії НАН  
України, м. Київ

Захист дисертації відбудеться 30 червня 1997 року о 14 годині на  
засіданні спеціалізованої вченої ради Д-26.001.03 при Київському  
університеті імені Тараса Шевченка (252033, Київ, вул. Володимирська, 64).

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Київського  
університету імені Тараса Шевченка.

Автореферат розісланий 29 травня 1997 року.

Вчений секретар спеціалізованої ради  
кандидат хімічних наук

Горlach В.Ф.

AB-38,217

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ.

**Актуальність теми.** Одним з найважливіших напрямків розвитку координаційної хімії є пошук нових лігандних систем, оскільки геометрична і електронна будова ліганду суттєво впливає на будову і властивості комплексів. Значну увагу привертають органічні речовини, що містять декілька потенційних донорних центрів. Ці сполуки здатні проявляти амполідентатність, що суттєво урізноманітнює хімію таких лігандів. Зокрема, з'являється можливість отримання координаційних сполук незвичної будови і властивостей.

В молекулі тіазолілоксиму присутні декілька потенційних донорних центрів. Це веде до яскраво вираженої амполідентатності при утворенні координаційних сполук з p- і d-металами. Особливі властивості тіазолілоксимів обумовлені тим, що вони містять в своєму складі, наряду з потенційними донорними центрами, атом сірки з характерними акцепторними властивостями відносно донорних атомів- N, O, F, Cl. Крім того ці речовини є зручними об'єктами для модельного вивчення будови і властивостей природних сполук- похідних тіазолу, так як їх можна розглядати як продукти метаболізму дипептидів.

$\alpha$ -Ціаноксими- структурні попередники тіазолілоксимів та комплексні сполуки на їх основі виявляють сильну бактерицидну та рістрегулюючу дію, можуть бути використані в фармацевтиці та сільському господарстві. Ряд гетероциклічних ціаноксимів був використаний для розробки простих, швидких та високовибіркових методів фотометричного визначення заліза та міді в промислових об'єктах. Це дає підстави для пошуку лігандів цього ряду і дослідження координаційних сполук на їх основі.

**Мета роботи** полягала в синтезі структурних аналогів природного тіазоліл-оксиму- пептидного антибіотика альтіоміцину: ізонітрозо-(4-метилтіазол-2-іл)ціаноксиму, ізонітрозо-(4-метилтіазол-2-іл)ацетаміду і координаційних сполук на їх основі; дослідженні особливостей будови, хімічних та

фізичних властивостей синтезованих сполук, а також встановлення можливих кореляцій між будовою і властивостями в ряду оксим - іонна сіль - комплекс.

Наукова новизна. Вперше методами полядерної ЯМР ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ), ІЧ-, електронної спектроскопії та рентгеноструктурного аналізу досліджена будова 2 нових тіазолілоксимів та їх аніонів. За результатами квантово-хімічних розрахунків зроблено висновки про розподіл електронної густини на атомах сполук  $\text{H(L)}$  і аніонів  $\{\text{L}\}^-$ . Розроблені методики синтезу та отримано 33 нових координаційних сполук нікелю(II), міді(II), талію(I), срібла(I), свинцю(II), олова(IV) та стибію(V). Досліджена будова синтезованих сполук, встановлені основні закономірності в способі координації лігандів металами різної електронної будови.

Методом рентгеноструктурного аналізу встановлена будова ізонітрито-(4-метилтіазол-2-іл)ціаноксиму (далі  $\text{H(X)}$ ), ізонітрито-(4-метилтіазол-2-іл)-ацетаміду ( $\text{H(Y)}$ ),  $\text{Ph}_4\text{As}\{\text{Y}\}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{phen})\{\text{Y}\}(\text{ClO}_4)$ ,  $\text{Tl}_4\{\text{X}\}_4$ ,  $\text{Tl}(18\text{-краун-6})\{\text{X}\}$ ,  $\text{Tl}(18\text{-краун-6})\{\text{ONCC}(\text{CN})\text{C}(\text{S})\text{N}(\text{CH}_3)_2\}$ ,  $\text{Tl}(\text{цис-анті-цис-дициклогексан-18-краун-6})\{\text{X}\}$ ,  $\text{Tl}(\text{phen})\{\text{X}\}$ ,  $\text{Pb}(18\text{-краун-6})\{\text{X}\}_2$ ,  $\text{Ph}_4\text{Sb}\{\text{Y}\}$  ( $\text{phen}$  - 1,10-фенантролін).

Практична цінність. Результати роботи доповнили відомості про гетероциклічні оксими та їх сполуки з металами. Отримані дані можуть бути використані в направленому синтезі тіазолілоксиматних сполук з заданими будовою і властивостями, пояснені особливостей будови складних природних тіазолілоксимів, зокрема, альтіоміцину та виявленні основних факторів, що обумовлюють каталітичну дію коферменту вітаміну  $\text{B}_1$ - тіаміну в різноманітних біохімічних процесах.

Апробація роботи та публікації. Матеріали роботи доповідалися на XVII Українській конференції з органічної хімії, 1995, Харків, Україна; на XVIII Чугаевском совещании по химии координационных соединений, 1996, Москва; на XIV Українській конференції з неорганічної хімії, 1996, Київ, Україна; на NATO ASI Meeting, Cytotoxic, mutagenic and carcinogenic potential

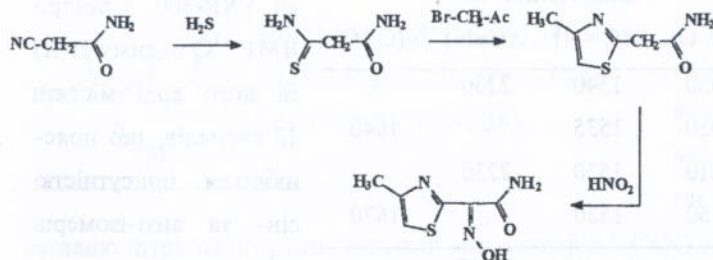
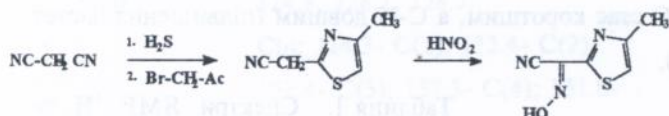
of heavy metals related to human environment, Przesieka, Poland та на IX Winter school on coordination chemistry, Karpacz, Poland. Основний зміст роботи відображено в 9 публікаціях.

Об'єм та структура роботи. Дисертація складається з вступу, 5-и розділів, висновків та списку цитованої літератури. Дисертація викладена на 165 сторінках друкованого тексту, включає 29 малюнків та 45 таблиць.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ.

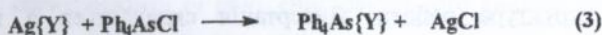
В першому розділі дана загальна характеристика координаційно-хімічних властивостей тіазол та оксимвісних лігандів, розглянуті особливості їх будови; поданий критичний огляд впливу невалентних S---O взаємодій на конфігурацію сірковмісних гетероциклічних сполук.

Синтез, будова та властивості тіазолілоксимів. Тіазолілоксими синтезовані нітрузуванням сполук R-CH<sub>2</sub>-R' (де R=4-метилтіазол-2-іл, R'=CN або C(O)NH<sub>2</sub>) у водно-спиртовому середовищі дією нітритної кислоти, генерованої реакцією нітриту натрію з соляною кислотою. Тіазолілоксимати лужних



металів синтезовано реакцією тіазолілоксимів з відповідними карбонатами у воді (1). Сполуку Ph<sub>4</sub>As(Y)•4H<sub>2</sub>O отримано гетерогенною реакцією між Ag(Y) і Ph<sub>4</sub>AsCl в ацетонітрилі

(2,3).



Іонні тіазолілоксимати, на відміну від нейтральних оксимів, добре розчинні у воді, спирті, ацетонітрилі і легко вступають в реакції іонного обміну з водорозчинними солями металів, що обумовило їх використання для синтезу тіазолілоксиматів.

За результатами квантово-хімічних розрахунків оксимів та їх аніонів показано, що координація  $\{\text{X}\}^-$ -аніону переважно буде відбуватись через атоми азоту оксимної групи та тіазольного циклу, а координація  $\{\text{Y}\}^-$ -аніону через атоми кисню карбонільної групи та азоту оксимної групи.

Для досліджених оксимів спільним є ефект перерозподілу електронної густини при переході до аніонної форми сполук, що знаходить своє відображення в ІЧ-спектрах у вигляді зниження частот коливань  $\nu_{\text{тиаз}}(\text{CN})$  і підвищенні частот коливань  $\nu(\text{CO})$ . Кратність зв'язків в  $>\text{CNO}$ -фрагменті змінюється так, що зв'язок N-O стає коротшим, а C-N довшим (підвищення частот коливань  $\nu(\text{NO})$ ) (табл. 1).

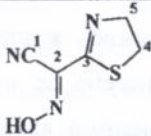
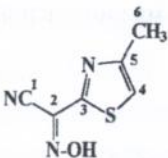
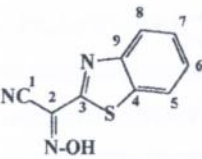
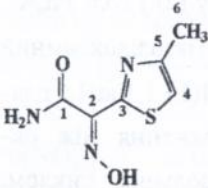
Таблиця 1. Спектри ЯМР  $^1\text{H}$  та ІЧ-спектральні дані для синтезованих лігандів та їх  $^{13}\text{C}$  записані при  $23^\circ\text{C}$  іонних солей. на спектрометрі Varian VXP-300. Спектри ЯМР  $^{13}\text{C}$  оксиму Н(Х) та його солі містять 12 сигналів, що пояснюються присутністю сін- та анти-ізомерів

Сполука	Віднесення, $\text{cm}^{-1}$			
	$\nu(\text{N-O})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	$\nu(\text{C=O})$
H(X)	1030	1540	2230	-
H(Y)	1030	1535	-	1640
Na(X)	1210	1530	2230	-
$\text{Ph}_4\text{As}\{\text{Y}\}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1150	1530	-	1670

(табл. 2). Це підтверджується даними ПМР-спектру оксиму, в якому

Таблиця 2.

ЯМР  $^{13}\text{C}$  дані для синтезованих оксимів.

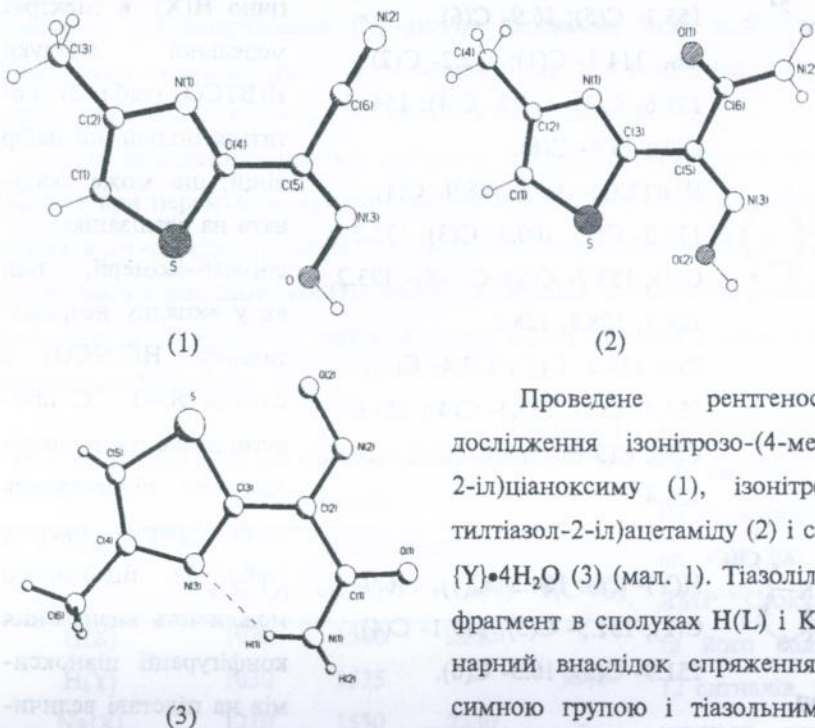
Сполука	Хімічні зсуви, в $\delta$ -шкалі, м.д.
	H(TNCO)- Анті: 108.9- C(1); 130.8- C(2); 162.9- C(3); 33.5- C(4); 65.5- C(5).
	H(X)- Анті: 108.8- C(1); 129.8- C(2); 158.4- C(3); 121.5- C(4); 155.1- C(5); 16.9- C(6). Сін: 114.1- C(1); 132.2- C(2); 151.6- C(3); 117.3- C(4); 154. 3- C(5); 16.8- C(6).
	H(BTCO)- Анті: 108.9- C(1); 131.0- C(2); 160.3- C(3); 135.2- C(4); 153.7- C(9); C(5-8)- 123.2, 124.8, 128.1, 128.3. Сін: 114.3- C(1); 133.4- C(2); 153.4- C(3); 137.3- C(4); 151.8- C(9); C(5-8)- 123.1, 125.2, 128.4, 128.4.
	H(Y)- Сін: 164.3- C(1); 146.0- C(2); 151.5- C(3); 119.1- C(4); 151.9- C(5); 16.5- C(6).

присутні пари дублетів від  $\text{CH}_3$  і квартетів від  $\text{CH}$ -груп тіазольного циклу ( $^4J_{\text{HN}}$  0.8Гц), а також уширені сигнали при 11.7 і 12.1 м.ч., характерні для  $=\text{NOH}$  груп. Останні відсутні в спектрі  $\text{Na}\{\text{X}\}$ . Аналогічно  $\text{H}\{\text{X}\}$ , в спектрах модельної сполуки  $\text{H}\{\text{BTCO}\}$  (табл. 2) міститься подвійний набір ліній, що може вказувати на реалізацію сін-анті-ізомерії, тоді як у випадку неароматичного  $\text{H}\{\text{TNCO}\}$  в спектрі ЯМР  $^{13}\text{C}$  присутні лише п'ять сигналів, що відповідають одній формі оксиму (табл. 2). Відзначимо можливість визначення конфігурації ціаноксимів на підставі величини хімічного зсуву ядер

вуглецю нітрильної групи. Так, для анті-ізомерів  $\delta(\text{C}\equiv\text{N})$  знаходиться в області 108-109 м.ч., тоді як для сін-ізомерів даний сигнал зміщений в більш слабе

поле. В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  Н(Y) присутній один набір сигналів (табл. 2). Це вказує на існування в розчині Н(Y) одного ізомеру, найбільш вірогідною конфігурацією оксимної групи якого уявляється сін відносно атому сірки тiazольного циклу.

Депротонування тiazолоксимів супроводжується появою жовтого забарвлення, що за аналогією з нітрозодицианметанідом віднесено до  $\pi\text{-}\pi^*$  електронного переходу в спектрі тiazолоксимат-аніона. У видимій ділянці ЕСП таких розчинів (Specord M-40) спостерігається одна малоінтенсивна смуга поглинання при  $26800\text{-}27000\text{ см}^{-1}$ .



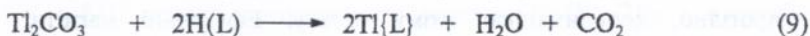
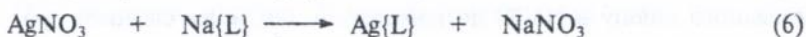
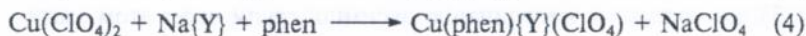
Мал. 1. Молекулярна будова: (1)-Н(X), (2)-Н(Y), (3)-{Y} в  $\text{Ph}_4\text{As}\{\text{Y}\}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Проведене рентгеноструктурне дослідження ізонітрито-(4-метилтiazол-2-іл)ціаноксиму (1), ізонітрито-(4-метилтiazол-2-іл)ацетаміду (2) і солі  $\text{Ph}_4\text{As}\{\text{Y}\}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (3) (мал. 1). Тiazолоксимний фрагмент в сполуках Н(L) і Кат{L} планарний внаслідок спряження між оксимною групою і тiazольним циклом. Це підтверджується тим, що відстані С-С між відміченими групами суттєво вкорочені порівняно довжини нормального

одинарного зв'язку. В Н(У) тiazолілоксимний і карбамоільний фрагменти утворюють між собою кут  $45(1)^\circ$ , Н(Х) і {У}⁻ в  $\text{Ph}_4\text{As}\{\text{Y}\}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  планарні. Зв'язок С=Н оксимної групи майже не зазнає змін при переході від оксимів до солі- 1.317(6) для Н(Х), 1.301(2)- Н(У) і 1.317(3) Å  $\text{Ph}_4\text{As}\{\text{Y}\}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , тоді як довжина N-O при цьому суттєво зменшується 1.350(7), 1.370(2) і 1.314(2) Å відповідно. Останнє узгоджується з ІЧ-спектральними даними. Основною особливістю структур є цис-сін конфігурація оксимної групи відносно атому сірки тiazольного циклу. В результаті реалізації даної будови кут  $N_{\text{оксим}}\text{-C-}C_{\text{tiazol}}$  131.7(4) Н(Х), 122.7(1) Н(У),  $122.7(2)^\circ$   $\text{Ph}_4\text{As}\{\text{Y}\}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  збільшується порівняно нормального значення  $120^\circ$ , що вказує на її геометричну невідповідність. Відстань між атомами сірки тiazольного циклу і кисню оксимної групи суттєво менша, ніж сума ван-дер-ваальсівських радіусів і при переході від Н(Л) до Кат{Л} значно зменшується- 2.701(6) Н(Х), 2.633(2) Н(У), 2.477(2) Å  $\text{Ph}_4\text{As}\{\text{Y}\}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Це дозволяє припустити, що між атомом сірки та кисню реалізується специфічна атрактивна взаємодія електростатичної природи, яка стабілізує існуючу стерично невідповідну сін-конфігурацію оксимної групи.

Синтез координаційних сполук р- та d-металів. Координаційні спо-

луки синтезовано за реакціями (Py- пiридин, dipy- 2,2'-дипіридил):





(M=Cu, Ni; L=X, Y, R=-CH<sub>3</sub>, -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)

Поганорозчинні сполуки осаджуються з водного (водно-спиртового) розчину за реакціями 1-7,9. Реакції 12,13 проводять в ацетонітрилі.

Одержані дрібнокристалічні порошки стійкі на повітрі, сполуки срібла(I) світлочутливі, а оловоорганічні сполуки гідролізують в воді.

Синтезовані сполуки досліджені методами:

-ІЧ-спектроскопії твердих зразків (в таблетках KBr, вазеліновому мастилi), UR-10 (400-4000 см<sup>-1</sup>).

-Магнетохімії за методом Фарадея при 300 К.

-Електронної спектроскопії і спектроскопії дифузного відбиття (відносно MgO), Specord M-40 UV-VIS (12500-30000 см<sup>-1</sup>).

-Спектроскопії електронного парамагнітного резонансу розчинів при 300 і 77 К, "Radiopan" PS 100.X-2542 (9.45 Ггц).

-Повного рентгеноструктурного аналізу на автоматичному дифрактометрі Enraf-Nonius CAD-4.

#### Будова синтезованих сполук.

Тіазолідоксимати міді(II) та нікелю(II). В ІЧ-спектрах комплексів міді(II) та нікелю(II) спостерігається значний високочастотний зсув смуги  $\nu(\text{N-O})$  (табл. 3), що вказує на координацію оксимної групи через атом азоту. Смуга  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  в спектрах комплексів  $\{X\}^-$  майже не змінюється при переході від некоординованого аніону в  $\text{Na}\{X\}$  до комплексів, що може свідчити про відсутність координації цієї групи атомом металу. В ІЧ-спектрах комплексів на основі  $\{Y\}^-$  спостерігається деяке (20-35 см<sup>-1</sup>) зменшення частоти  $\nu(\text{C}=\text{O})$ , обумовлене, вірогідно, координацією атому металу. Ефективні магнітні моменти комплексів-  $\text{Ni}\{L\}_2$ ,  $\text{Ni}\{L\}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{Ni}\{L\}_2 \cdot 2\text{Py}$  свідчать про їх псев-

Таблиця 3. дооктаедричну

ІЧ-спектральні дані для тіазолілоксиматів міді(II) та нікелю(II). будову (табл. 4). Для сполук Ni

Сполука	Віднесення, $\text{cm}^{-1}$				(dipy) $\{L\}_2$ значення ефективних
	$\nu(\text{N-O})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	$\nu(\text{C=O})$	
$\text{Cu}\{X\}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1295	1530	2220	-	магнітних мо-
$\text{Cu}\{X\}_2$	1300	1525	2220	-	ментів (м.Б) наб-
$\text{Ni}\{X\}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1305	1530	2215	-	лижуються до
$\text{Ni}\{X\}_2$	1305	1530	2220	-	очікуваної для
$\text{Cu}(\text{dipy})\{X\}_2$	1300	1530	2220	-	октаедричних
$\text{Ni}(\text{dipy})\{X\}_2$	1310	1530	2215	-	комплексів вели-
$\text{Ni}(\text{Py})_2\{X\}_2$	1300	1530	2220	-	чини 2.90-3.10.
$\text{Cu}\{Y\}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1325	1510	-	1650	Положення смуг
$\text{Cu}\{Y\}_2$	1310	1510	-	1650	в області 16400-
$\text{Ni}\{Y\}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1305	1520	-	1645	18600 $\text{cm}^{-1}$ в СДВ
$\text{Ni}\{Y\}_2$	1310	1520	-	1645	суттєво зміню-
$\text{Cu}(\text{dipy})\{Y\}_2$	1305	1520	-	1635	ються при пере-
$\text{Cu}(\text{phen})\{Y\}(\text{ClO}_4)$	1320	1520	-	1650	ході від сполук
$\text{Ni}(\text{dipy})\{Y\}_2$	1315	1520	-	1630	аніону $\{X\}^-$ до та-
$\text{Ni}(\text{Py})_2\{Y\}_2$	1315	1520	-	1640	ких аніону $\{Y\}^-$ .

Це, може свід-

чити про те, що до координаційного поліедру металу входять різні донорні атоми: атоми азоту нітросо- і тіазольної груп у випадку комплексів на основі  $\{X\}^-$  та азоту нітросо- і кисню карбонільної груп для комплексів, що включають  $\{Y\}^-$ . Отримані дані, таким чином, узгоджуються з висновками ІЧ-спектрального і квантово-хімічного дослідження.

ЕПР-спектр замороженого розчину  $\text{Cu}\{X\}_2 \cdot 2\text{Py}$  в хлороформі (77 К) характерний для аксіально-симетричних комплексів міді (II) (табл. 5). Його параметри  $g_{\parallel} = 2.268 > g_{\perp} = 2.057 > 2$  свідчать про те, що будова координаційного

Таблиця 4. Дані СДВ та ефективні магнітні моменти комплексів нікелю(II).

Сполука	Дані СДВ, $\text{см}^{-1}$	$\mu_{\text{эф}}$ , М.Б
$\text{Ni}\{\text{X}\}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	18600, 12000	2.47
$\text{Ni}\{\text{X}\}_2$	18600	2.45
$\text{Ni}(\text{dipy})\{\text{X}\}_2$	18200, 12400	3.03
$\text{Ni}\{\text{X}\}_2 \cdot 2\text{Py}$	17800, 12000	2.60
$\text{Ni}\{\text{Y}\}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	17000, 12000	2.59
$\text{Ni}\{\text{Y}\}_2$	17000	2.50
$\text{Ni}(\text{dipy})\{\text{Y}\}_2$	17800, 12000	3.05
$\text{Ni}\{\text{Y}\}_2 \cdot 2\text{Py}$	24000, 16400, 12400	2.65

поліедру- витягнутий в аксіальному напрямку октаедр, а неспарений електрон локалізований на  $d_{x^2-y^2}$  орбіталі. Лінія в області  $g_1$  розщеплена на дев'ять складових ( $a_N=13.9 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ ), що вказує на  $[\text{CuN}_4]$  будову екваторіальної площини. СДВ комплексів  $\text{Cu}\{\text{Y}\}_2$  і  $\text{Cu}\{\text{Y}\}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  характеризуються однією смугою в області  $16400 \text{ см}^{-1}$  порівняно  $14200-14800 \text{ см}^{-1}$  для сполук  $\{\text{X}\}$ .

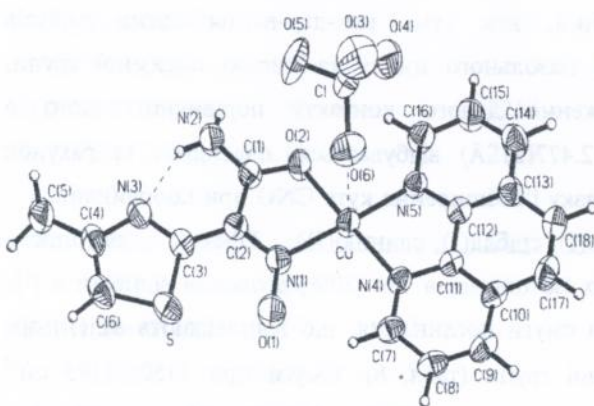
Таблиця 5.

Спектральні властивості тіазолілоксиматів міді(II).

Сполука	Дані СДВ $\text{см}^{-1}$	Дані ЕПР-спектрів, $A \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ , $a_N \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$		
		g	A	$a_N$
$\text{Cu}\{\text{X}\}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	14200	-	-	-
$\text{Cu}\{\text{X}\}_2$	14200	$g_0=2.083$ ,	$A_0=61.3$	-
$\text{Cu}\{\text{X}\}_2 \cdot 2\text{Py}$	14800	$g_0=2.127$ , $g_{\parallel}=2.268$ , $g_1=2.057$ ,	$A_0=60.6$ , $A_{\parallel}=173.7$	$a_N=13.9$
$\text{Cu}(\text{dipy})\{\text{X}\}_2$	16800	-	-	-
$\text{Cu}\{\text{Y}\}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	16400	-	-	-
$\text{Cu}\{\text{Y}\}_2$	16400	-	-	-
$\text{Cu}(\text{phen})\{\text{Y}\}(\text{ClO}_4)$	14300	$g_0=2.075$ , $g_1=2.016$ , $g_2=2.060$ , $g_3=2.147$ .	$A_0=67.8$ ,	$a_N=13.9$
$\text{Cu}(\text{dipy})\{\text{Y}\}_2$	17200	-	-	-

Це вказує на відмінності у будові координаційних поліедрів. Симетрія координаційного поліедру міді в  $\text{Cu}(\text{phen})\{\text{Y}\}(\text{ClO}_4)$  ромбічна, що, зокрема, підтверджується даними ЕПР-спектроскопії для замороженого ізопропанольного розчину  $\text{Cu}(\text{phen})\{\text{Y}\}(\text{ClO}_4)$  при 77 К. При 293 К в спектрі ЕПР спостерігається характерне для координаційного поліедру  $[\text{CuN}_3\text{O}]$  розщеплення останньої високопольної смуги на сім складових.

В  $\text{Cu}(\text{phen})\{\text{Y}\}(\text{ClO}_4)$  координаційне число центрального атому може бути подане як 4+1 (мал. 2). Мідь утворює з атомами азоту фенантроліну (2.006(4), 1.989(4) Å), оксимної групи та атомом кисню карбонільної групи



Мал. 2. Молекулярна будова  $\text{Cu}(\text{phen})\{\text{Y}\}(\text{ClO}_4)$ .

координований через атоми азоту оксимної групи та кисню карбонільної групи з утворенням п'ятичленного хелатного металоциклу (N(1)-Cu-O(2) 81.8(5)°).

При переході  $\{\text{Y}\}^-$  в  $\text{Ph}_4\text{As}\{\text{Y}\}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -  $[\text{Cu}(\text{phen})\{\text{Y}\}(\text{ClO}_4)]$  конфігурація ліганду зберігається. Дана будова тіазолоксиму в комплексі стабілізована внутрішньомолекулярним водневим зв'язком між амідним протоном та атомом азоту тіазольного циклу, N(3)...N(2) 2.748(3) Å аналогічно  $\text{Ph}_4\text{As}\{\text{Y}\}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Суттєве зменшення довжини зв'язку між атомами кисню та

$\{\text{L}\}^-$  (Cu-O, 1.964(4) Cu-N, 1.966(4) Å) контакти на відстанях типових для ковалентних зв'язків Cu-N та Cu-O і слабкий контакт з атомом кисню перхлорат-аніону (2.516(4) Å). Фрагмент  $[\text{Cu}(\text{phen})\{\text{Y}\}]$  практично планарний. Координаційний поліедр міді- викривлена тетрагональна піраміда.  $\{\text{Y}\}^-$  ко-

азоту оксимної групи при переході від оксиму (1.370(2) Å) до солі (1.314(2) Å) і комплексної сполуки міді(II) (1.290(3) Å) вказує на збільшення порядку зв'язку N-O, що, зокрема, відбивається в ІЧ-спектрах в підвищенні частот валентних коливань NO-групи. Слід також відмітити, що разом із збільшенням порядку зв'язку NO відбувається збільшення величини кута CNO. Так, для  $\text{H(Y) CNO}$  - 111.8(2)°, для  $\{\text{Y}\}^-$  в солі  $\text{Ph}_4\text{As}\{\text{Y}\}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  115.4(2)°, для комплексу  $[\{\text{Cu}(\text{phen})\{\text{Y}\}(\text{ClO}_4)_2]$  119.8(4)°. З отриманих даних можна зробити висновок про те, що вага нітрузо-форми в резонансній системі оксим - нітрузо збільшується в ряду  $\text{H(L)}-\{\text{L}\}^-$ -комплекс 3d-металу. Слід відмітити суттєво зменшений, ніж сума ван-дер-ваальсівських радіусів контакт між атомом сірки тiazольного циклу та кисню оксимної групи, 2.604(4) Å. Деяке видовження даного контакту порівняно такого в некоординованому аніоні (2.477(2) Å) відбувається, очевидно, за рахунок скорочення довжини NO зв'язку і розширення кута CNO при координації.

Тіазолілоксимати талію(I), срібла(I), свинцю(II). Ефект ізотопного розщеплення смуг у спектрах ізотопмерів  $^{15}\text{N}$  (50%) дозволив віднести в ІЧ-спектрі комплексу  $\text{Ti}\{\text{X}\}$  три смуги поглинання, що відповідають валентним коливанням  $\nu(\text{N-O})$  оксимної групи (табл. 6). Смуги при 1150, 1195  $\text{cm}^{-1}$  зміщені у низькочастотну область порівняно до знайденої в ІЧ-спектрі  $\text{Na}\{\text{X}\}$ -1210  $\text{cm}^{-1}$ . Це може вказувати на присутність двох O- координованих оксимних груп. Третя смуга поглинання  $\nu(\text{N-O})$ -1240  $\text{cm}^{-1}$  зміщена на 30  $\text{cm}^{-1}$  в високочастотну область, що може вказувати на реалізацію N-координації. В ІЧ-спектрах комплексних сполук  $\text{Ti}(\text{phen})\{\text{X}\}$  і  $\text{Ti}(\text{DCH-18C6})\{\text{X}\}$  положення смуг  $\nu(\text{N-O})$ , 1140 і 1130  $\text{cm}^{-1}$  відповідно, практично співпадають з такими для низькочастотних смуг  $\nu(\text{N-O})$  в  $\text{Ti}\{\text{X}\}$ , що свідчить про O-координацію оксиматних ацидогруп. Суттєве зміщення смуг  $\nu(\text{N-O})$  у високочастотну область в спектрах сполук  $\text{Ti}(\text{18C6})\{\text{X}\}$  1290,  $\text{Ti}(\text{18C6})\{\text{TDCO}\}$  1210,  $\text{Pb}\{\text{X}\}_2$  1300,  $\text{Pb}(\text{18C6})\{\text{X}\}_2$  1285 і  $\text{Ag}\{\text{X}\}$  1260  $\text{cm}^{-1}$  порівняно такої для  $\{\text{X}\}^-$  в  $\text{Na}\{\text{X}\}$  і

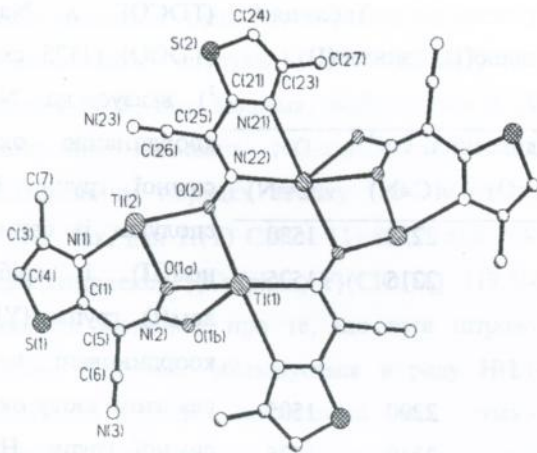
Таблиця 6.  $\{TDCO\}^-$  в Na-

Дані ІЧ-спектрів комплексів талію(I), свинцю(II) і срібла(I).

Сполука	Віднесення, $\text{см}^{-1}$				
	$\nu(N-O)$	$\nu(C=O)$	$\nu(C\equiv N)$	$\nu(C=N)$	
Na{X}	1210	-	2230	1530	$\{TDCO\}^-$ (1175 $\text{см}^{-1}$ ) вказує на N-координацію оксимної групи. В сполуках із свинцем(II) і сріблом(I) групи $\{Y\}^-$ координовані через атом азоту оксимної групи. На це вказує зміщення смуг поглинання $\nu(N-O)$ в високочастотну область на 125 $\text{см}^{-1}$ в ІЧ-спектрі Pb{Y} <sub>2</sub> і на 70 $\text{см}^{-1}$ в ІЧ-спектрі Ag{Y} порівняно такої для некоординованого
Tl{X}	1150	-	2215	1525	
	1195				
	1240				
Tl(phen){X}	1140	-	2200	1505	
Tl(18C6){X}	1290	-	2210	1525	
Tl(DCH-18C6){X}	1130	-	2210	1525	
Tl(18C6){TDCO}	1210	-	2195	-	
Pb{X} <sub>2</sub>	1300	-	2215	1520	
Pb(18C6){X} <sub>2</sub>	1285	-	2210	1525	
Ag{X}	1260	-	2210	1525	
Ph <sub>4</sub> As{Y}•4H <sub>2</sub> O	1150	1670	-	1530	
Tl{Y}	1160	1655	-	1515	
Pb{Y} <sub>2</sub>	1275	1640	-	1520	
Ag{Y}	1220	1630	-	1520	

аніону  $\{Y\}^-$  в Ph<sub>4</sub>As{Y}•4H<sub>2</sub>O. В спектрі Tl{Y} не відбувається суттєвого зміщення смуги  $\nu(N-O)$ , що, можливо, пов'язано з координацією оксимної групи і через атом кисню, і через атом азоту. Зміщення смуги  $\nu(C=O)$  при комплексоутворенні  $\{Y\}^-$  з талієм(I) та свинцем(II) вказує на координацію атому кисню карбамойльної групи.

Кристалічна структура Tl{X} (мал. 3) містить дві кристалографічно нееквівалентні ацидогрупи, в одній з яких атом кисню статистично розупоряд-



Мал. 3. Будова тетрамерної одиниці в структурі  $Tl_4\{X\}_4$ .

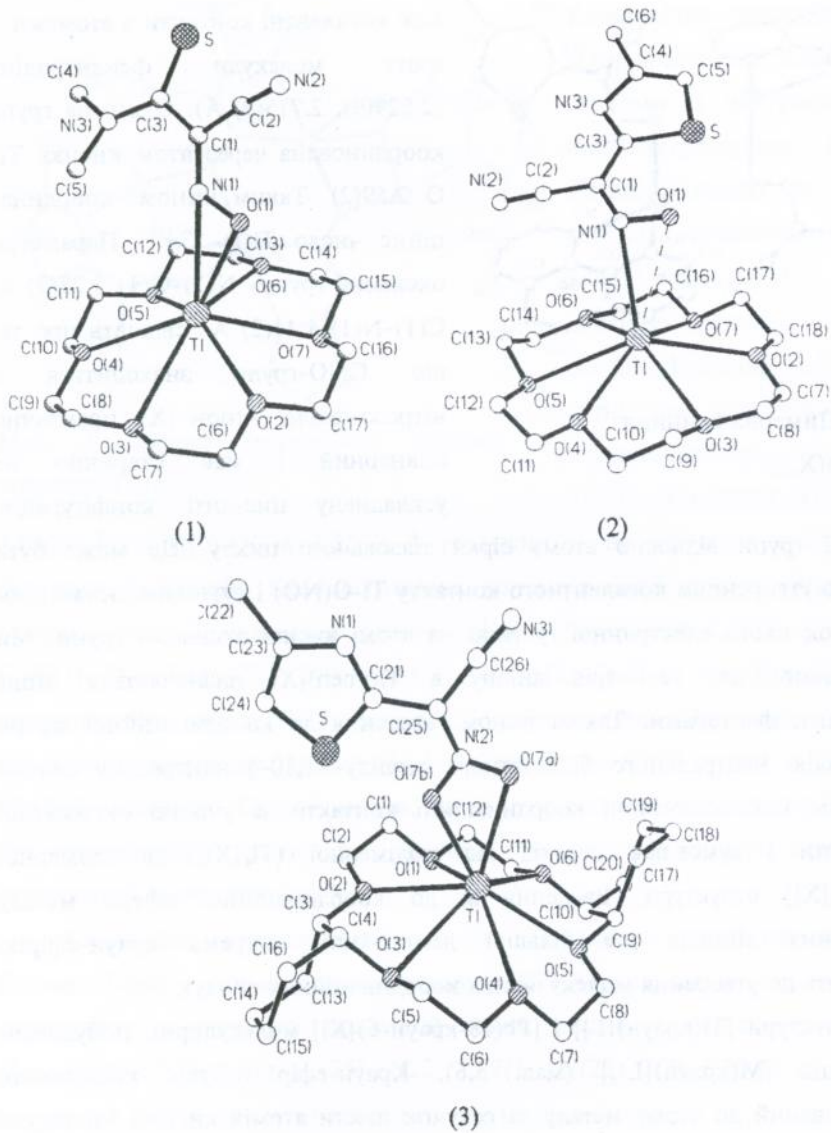
кований по двом позиціям. Кристалічна структура тіазоліціаноксимату талію(I) побудована з центросиметричних тетрамерних одиниць  $Tl_4\{X\}_4$  зв'язаних за рахунок слабких контактів  $Tl-O(N)$  3.06(1)-3.11(1) Å з утворенням колон у напрямку осі OX. В будові  $Tl_4\{X\}_4$  присутні два кристалографічно нееквівалентних атома талію(I). Контакти  $Tl(1)-O(1)b$

2.79(2) Å та  $Tl(2)-O(1)a$  2.55(2) Å реалізуються на відстанях типових для ковалентних зв'язків. Крім відмічених контактів найближче координаційне оточення талію(I) складають атоми N(21)а ( $Tl(1)-N(21)a$  2.75(1) Å), N(22)а (3.00(1) Å), N(1) ( $Tl(2)-N(1)$  2.84(1) Å), O(2) (2.81(1) Å). Таким чином, координаційне число  $Tl(1)$  дорівнює 3+1 (сін-форма CNO-групи відносно атому азоту тіазольного циклу) або 3+2 (анті-форма CNO-групи), а  $Tl(2)$ - 3+3 або 2+2 відповідно. Слід відмітити, що короткі контакти розташовані по один бік центрального атому, що свідчить про стереоактивність неподіленої електронної пари атому талію.

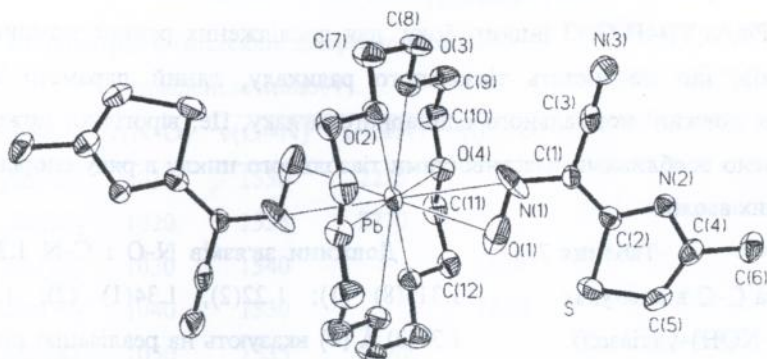
Структурно нееквівалентні аніони  $\{X\}^-$  мають практично планарну будову. Поряд з цис-анті розташуванням CNO-групи відносно  $C=N$  групи гетероциклу в структурі присутній також ліганд з цис-сін-орієнтацією. Параметри CNO-групи ( $C(25)-N(22)$  1.37(1),  $N(22)-O(2)$  1.26(1) Å) свідчать про те, що даний фрагмент знаходиться в нітросо-формі.

Комплекс  $[Tl(phen)\{X\}]$  має димерну молекулярну будову (мал. 4). Одиниці  $[Tl(phen)\{X\}]$  зв'язані за рахунок іон-дипольних контактів  $Tl-O(1)a$





Мал. 5. Молекулярна будова тіазолітосиматів талію(ІІ) з краун-ефірами.



Мал. 6. Молекулярна будова  $\text{Pb}(\text{18-краун-6})(\text{X})_2$ .

ординованого ліганду  $0.93(1) \text{ \AA}$ -  $\text{Pb}(\text{18-краун-6})\{\text{TDCO}\}$ ,  $0.95(1) \text{ \AA}$ -  $\text{Pb}(\text{18-краун-6})(\text{X})$ ,  $1.00(1) \text{ \AA}$ -  $\text{Pb}(\text{цис-анти-цис-дициклогексано-18-краун-6})(\text{X})$ , тоді як в комплексі свинцю(II) центральний атом знаходиться в площині краун-ліганду. В комплексах (1), (2), (4) атом металу утворює контакти з атомами азоту та кисню оксимної групи на відстанях  $2.731(5)$ ,  $2.900(6)$ ;  $2.987(8)$ ,  $3.135(9)$  і  $2.54(1)$ ,  $2.81(1) \text{ \AA}$  відповідно. Кути  $\text{Pb}-\text{O}(1)-\text{N}(1)$  і  $\text{Pb}-\text{N}(1)-\text{O}(1)$  менші ніж  $90^\circ$ , що вказує на реалізацію координаційної взаємодії з обома донорними атомами оксимної групи. В комплексі (3) атом талію координований лише атомом кисню оксимної групи  $\text{Pb}-\text{O}(7)\text{a}$   $2.82(2) \text{ \AA}$ ,  $\text{Pb}-\text{O}(1)\text{b}$   $2.49(2) \text{ \AA}$ . Кути  $\text{Pb}-\text{O}(7)\text{a}-\text{N}(2)$   $95.9(5)^\circ$  і  $\text{Pb}-\text{N}(2)-\text{O}(7)\text{a}$   $62.1(6)^\circ$ ,  $\text{Pb}-\text{O}(7)\text{b}-\text{N}(2)$   $117.5(6)^\circ$  і  $\text{Pb}-\text{N}(2)-\text{O}(7)\text{b}$   $44.0(5)^\circ$  вказують на відсутність координаційної взаємодії між атомом азоту оксимної групи і атомом талію. Таким чином, центральний атом у комплексах (1) і (2) має к.ч. 8, (3)- 7, (4)- 10. Координаційні поліедри мають геометрію нерегулярних багатогранників, стереоактивності неподіленої електронної пари не спостерігається.

Аніон  $\{\text{TDCO}\}^-$  в (1) не планарний, тоді як тіазолілоксимат-аніон  $\{\text{X}\}^-$  в (2)-(4) планарний. Зв'язок  $\text{C}_{\text{тиаз}}-\text{C}(=\text{NO})$  дещо скорочений порівняно до нормального одинарного  $\text{C}_{\text{сп}}^2-\text{C}_{\text{сп}}^2$  ( $1.48 \text{ \AA}$ ) (табл. 7) завдяки спряженню між

оксимною групою і тiazольним циклом, що спостерігається також в  $H(X)$ ,  $H(Y)$  і  $Ph_4As\{Y\} \cdot 4H_2O$ . З іншого боку, для досліджених раніше похідних ціаноксимів, що не містять тiazольного радикалу, даний параметр майже дорівнює довжині нормального одинарного зв'язку. Це, вірогідно, може бути обумовлено особливими властивостями тiazольного циклу в ряду споріднених циклічних азолів.

Таблиця 7.

Довжина  $C-C$  в сполуках  
 $NC-C(=NOH)-C$ (тiazол).

Сполука	$C-C$ , Å
$H(X)$	1.449(6)
$H(Y)$	1.456(2)
$Ph_4As\{Y\} \cdot 4H_2O$	1.452(3)
$Cu(phen)\{Y\}(ClO_4)$	1.457(5)
$Tl_4\{X\}_4$	1.46(1)
$Tl(phen)\{X\}$	1.413(7)
$Tl(18C6)\{X\}$	1.442(9)
$Pb(18C6)\{X\}_2$	1.41(2)
$Ph_4Sb\{Y\}$	1.466(3)

стерично ускладнену сін-конфігурацію ліганду. З іншого боку в комплексі ациклічного аніону  $\{TDCO\}^-$  конфігурація оксимної групи звичайна для ціаноксимів-анті відносно атому сірки  $C=S$  групи, що вказує на особливу роль атому сірки гетероциклу в стабілізації сін-конфігурації оксимної групи.

Тiazолідоксимати диметиллолова(IV), дифенілолова(IV) та тетрафенілстибію(V). В ІЧ-спектрах названих сполук смуга  $\nu(N-O)$  зміщена в низькочастотну область порівняно таких для  $Na\{X\}$  і  $Ph_4As\{Y\} \cdot 4H_2O$  і наближується до значень, знайдених в ІЧ-спектрах оксимів  $H(X)$  і  $H(Y)$  (табл. 8). Це однознач-

Довжини зв'язків  $N-O$  і  $C-N$  1.301(6), 1.315(8) (1); 1.22(2), 1.34(1) (2); 1.28(2), 1.37(2) Å (4) вказують на реалізацію нітрозозформі  $CNO$ -групи. Атом кисню оксимної групи в (3) розупорядкований по двом позиціям. Через це, обговорення геометричних параметрів оксимної групи недоцільне. Аналогічно  $H(X)$ , конфігурація оксимної групи в сполуках  $\{X\}^-$  цис-сін відносно атому сірки тiazольного циклу. Атом кисню оксимної групи має суттєво скорочений порівнянно до суми ван-дер-ваальсівських радіусів контакт з атомом сірки тiazольного циклу- 2.69(1) Å, що, очевидно, стабілізує

Таблиця 8.

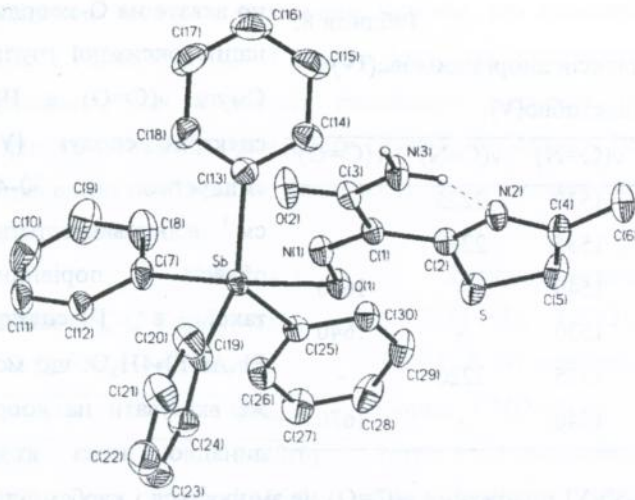
Дані ІЧ-спектрів комплексів диорганололова(IV) і тетрафенілстибію(V).

Сполука	$\nu(\text{N-O})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	$\nu(\text{C=O})$
$(\text{H}_3\text{C})_2\text{Sn}\{\text{X}\}_2$	1010	1530	2225	-
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}\{\text{X}\}_2$	1020	1535	2230	-
$(\text{H}_3\text{C})_2\text{Sn}\{\text{Y}\}_2$	1030	1540	-	1630
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}\{\text{Y}\}_2$	1040	1530	-	1640
$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Sb}\{\text{X}\}$	1050	1535	2220	-
$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Sb}\{\text{Y}\}$	1070	1540	-	1670

но вказує на О-координацію оксимної групи. Смуга  $\nu(\text{C=O})$  в ІЧ-спектрах сполук  $\{\text{Y}\}$  зміщується на 30-40  $\text{см}^{-1}$  в низькочастотну область порівняно такої в ІЧ-спектрі  $\text{Ph}_4\text{As}\{\text{Y}\}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , що може вказувати на координацію через атом

кисню. В ІЧ-спектрі  $\text{Ph}_4\text{Sb}\{\text{Y}\}$  положення  $\nu(\text{C=O})$  не змінюється і карбамойльна група, таким чином, не координована. Аналогічно, незмінне положення смуги  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  в ІЧ-спектрах тіазоліліціаноксиматів може свідчити про відсутність координації нітрильної групи.

В кристалічній структурі  $\text{Ph}_4\text{Sb}\{\text{Y}\}$  молекулярні одиниці зв'язані водневим зв'язком  $\text{N}^{(3)}\text{-H}\cdots\text{O}^{(2)\text{a}}$  2.933(3) Å. Координаційний поліедр центрального атому- викривлена тригональна біпіраміда (мал. 7), три екваторіальних положення якої зайняті атомами вуглецю фенільних груп (Sb-C, 2.113(3)-2.120(2) Å), а в аксіальних позиціях розташовані атоми вуглецю четвертої фенільної групи (2.174(3) Å) і кисню CNO-групи ліганду. Куты  $\text{C}_{\text{акс}}\text{-Sb-C}_{\text{екв}}$  перевищують  $90^\circ$ . Ліганд координований монодентатно, через атом кисню оксимної групи (Sb-O(1), 2.253(2) Å, Sb-O(1)-N(1),  $102(1)^\circ$ ), що узгоджується з даними ІЧ-спектрів. У будові ліганду слід відмітити транс-конфігурацію оксимної групи відносно атому азоту гетероциклу і цис-конфігурацію відносно карбамойльної групи. У той же час в структурі  $\text{H}\{\text{Y}\}$  зафіксовано транс-розташування вказаних груп. Вірогідно даний ефект можна пояснити зміною характеру водневих зв'язків при переході від  $\text{H}\{\text{Y}\}$  до  $\text{Ph}_4\text{Sb}\{\text{Y}\}$ . Так, у



Мал. 7. Молекулярна будова  $\text{Ph}_4\text{Sb}\{\text{Y}\}$ .

$\text{H}\{\text{Y}\}$  амідна група приймає участь в утворенні міжмолекулярних водневих зв'язків, тоді як в  $\text{Ph}_4\text{Sb}\{\text{Y}\}$  ця група утворює поряд з міжмолекулярним внутрішньомолекулярний водневий зв'язок  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$  з атомом азоту тіазольного циклу:  $\text{N}(3)\cdots\text{N}(2)$ , 2.716(3)

А. Відмітимо цис-сін-конфігурацію оксимної групи відносно атому сірки тіазольного циклу, що стабілізується, аналогічно  $\text{H}\{\text{Y}\}$  і  $\text{Ph}_4\text{As}\{\text{Y}\}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , внутрішньомолекулярною взаємодією між атомом сірки тіазольного циклу і атомом кисню оксимної групи. Відстань  $\text{O}\cdots\text{S}$  при цьому на 0.7 Å менша за суму ван-дер-ваальсовських радіусів. Відстань  $\text{N}(1)-\text{O}(1)$ , 1.355(3) Å більша ніж  $\text{N}(1)-\text{C}(1)$ , 1.294(3) Å, що свідчить про те, що  $\text{CNO}$ -група знаходиться в оксимній формі  $\text{C}=\text{N}-\text{O}$ .

## ВИСНОВКИ

---

1. Розроблено методики синтезу нових оксимних сполук- ізонітрозо-(4-метилтіазоліл-2)ацетонітрил (Н(X)) і ізонітрозо-(4-метилтіазоліл-2)ацетамід (Н(Y)) та їх іонних солей.
2. Проведено квантово-хімічний розрахунок оксимів та їх солей за методом МНДО. Показано, найбільш імовірними донорними центрами є атоми азоту та кисню нітрозо-групи, атом азоту тіазольного циклу і атом кисню карбамоїльної групи.
3. Тіазолілоксими та їх іонні солі досліджено методами ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ; ІЧ та електронної спектроскопії. Встановлено, що ціаноксими- похідні тіазолу, бензотіазолу та їх аніони у розчині існують у вигляді двох ізомерів- сін- та анти-.
4. Методом повного РСтА встановлено будову Н(X), Н(Y) і  $\text{Ph}_4\text{As}\{\text{Y}\}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Н(X) і  $\{\text{Y}\}^-$  в  $\text{Ph}_4\text{As}\{\text{Y}\}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  планарні, тоді як Н(Y) непланарний. Оксимна група має цис-сін конфігурацію відносно атому сірки тіазольного циклу і анти- відносно ціано (карбамоїльної) групи. Головною особливістю структур є наявність короткого внутрішньомолекулярного контакту між атомами сірки тіазольної і кисню оксимної груп, довжина котрого зменшується в ряду Н(X)-Н(Y)-  $\text{Ph}_4\text{As}\{\text{Y}\}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , що пов'язане з специфічною електростатичною взаємодією між даними атомами.
5. Вперше синтезовано 33 координаційні сполуки р- та 3d-металів, що містять тіазолілоксимні ліганди та вивчені деякі їх властивості.
6. Методом повного рентгеноструктурного аналізу встановлено будову  $\text{Cu}(\text{phen})\{\text{Y}\}(\text{ClO}_4)$ ,  $\text{Ph}_4\text{Sb}\{\text{Y}\}$ ,  $\text{Tl}_4\{\text{X}\}_4$ ,  $\text{Tl}(\text{phen})\{\text{X}\}$ ,  $\text{Tl}(18\text{-краун-6})\{\text{X}\}$ ,  $\text{Tl}(\text{цис-анти-цис-дициклогексано-18-краун-6})\{\text{X}\}$ ,  $\text{Pb}(18\text{-краун-6})\{\text{X}\}_2$ , а також комплексу з модельним ціаноксимом, що містить атом сірки неароматичного типу:  $\text{Tl}(18\text{-краун-6})\{\text{ONC}(\text{CN})\text{C}(\text{S})\text{N}(\text{CH}_3)_2\}$ .

7. На підставі систематичного дослідження будови встановлено, що введення до складу комплексів талію(I) та свинцю(II) додаткових нейтральних лігандів призводить до послаблення міжмолекулярних координаційних контактів і переходу від складноорганізованих полімерних структур ( $Tl_4(X)_4$ ) до димерів ( $Tl_2(phen)_2(X)_2$ ) і простих молекулярних структур ( $M(\text{краун})\{X\}$ ,  $M=Tl, Pb$ ). Показано, що збільшення к.ч. талію(I) за рахунок нейтральних лігандів призводить до послаблення зв'язків центрального атому з оксимат-аніоном, які у випадку макроциклічних комплексів вже мають переважно іонний характер. Встановлено, що у відповідності до зростання електронної густини на атомі нітрито-кисню це призводить до якісних структурних змін: сила внутрішньомолекулярної взаємодії  $S^{8+} \cdots O^{6-}$  стає достатньою для стабілізації стерично не вигідної сін-конфігурації оксимної групи. За рахунок цього відбувається зміна конфігурації оксиму з анти для  $Tl_2(phen)_2(X)_2$  до сін для  $M(\text{краун})\{X\}$ ,  $M=Tl, Pb$ .

#### СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ.

1. Домасевич, В.В. Скопенко, А.А. Мохир / Синтез и строение комплекса талия(I) с 2-(4-метилтиазолил)-цианоксимом // Журн. неорг. химии, 1995, Т. 40, № 5, С.781-786.
2. K.V.Domasevitch, A.A.Mokhir, E.B.Rusanov / Nitroso Group Coordination in Thallium(I) Oximate Complexes with 18-crown-6. // J.Coord.Chem., 1995, Vol. 36, P. 15-22.
3. В.В. Скопенко, А.А. Мохир, К.В. Домасевич / Кристаллическая и молекулярная структура 2-гидроксимино-2-(4-метилтиазолил-2)-ацетамида. // Докл. НАН України, 1995, № 7, С. 117-119.
4. К.В. Домасевич, А.А. Мохир, Д.М. Кругляк, Е.К. Юдин / Синтез, спектры ЯМР и структура оксимов производных тиазолилацетамида // Журн. общей химии, 1995, Т. 65, № 6, С.1031-1037.

5. А.А. Мохир, В.В. Половинко, К.В. Домасевич /Синтез и спектры ЯМР новых гетероциклических цианоксимов- производных тиазола / Журн. общей химии, Т. 65, № 6, С. 1038-1041.
6. К.В. Домасевич, Э.Б. Русанов, Е.К. Юдин, Д.М. Кругляк, А.А. Мохир /Координационные соединения никеля(II) с оксиминопроизводными малондиамида, тиазолинил- и тиазолилацетамида //Журн. неорг. химии, 1995, Т. 40, № 11, С. 1874-1878.
7. К.В.Домасевич, А.А.Мохир,Э.Б. Русанов /Квантово-химический расчет и строение 2-нитрозо-2-(4-метилтиазолил-2)-ацетамид-иона в соли  $[(C_6H_5)_4As]\{X\} \cdot 4H_2O$ . // Журн. общей химии, 1996, Т. 66, № 9, С. 1501-1505.
8. К.В. Домасевич, В.В. Скопенко, А.А. Мохир, Э.Б. Русанов / Свойства (4-метилтиазолил-2)цианоксимат-иона как лиганда. // Коорд. химия, 1997, Т. 23, № 3, С. 229-233.
9. K.V. Domasevitch, V.V. Ponomareva, A.A. Mokhir, E.B. Rusanov, J. Sieler, E. Hoyer / The phenomenon of intramolecular attractive S---O interactions: Synthesis and structure of (1,10-phenanthroline)copper(II) complexes with isonitroso-(4-methylthiazol-2-yl)acetamide and isonitroso-(4-methylthiazol-2-yl)methanide. // Z. Naturforsch., 1997, V. 52b, P. 323-330.

## АНОТАЦІЇ

Мохир А.А. Синтез и исследование донорных свойств новых ацидологандов тиазолилоксимного типа.

Дисертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 - неорганическая химия. Киевский университет имени Тараса Шевченка. Киев. 1997.

Дисертация посвящена синтезу и исследованию строения комплексных соединений на основе 2-тиазолилоксимных лигандов. Получено более 30 новых координационных соединений. Их строение исследовано спектральными и дифракционными методами. Выявлены основные факторы обуславливающие строение тиазолилоксимов и их комплексов- невалентные взаимодействия между атомом серы тиазольного цикла и атомом кислорода оксимной группы, природа металла, водородные связи.

Mokhir A.A. Synthesis and investigation of donor properties of new acidoligands of thiazolyloxime type.

The thesis for receiving the degree of the Candidate of Sciences (Chemistry). Speciality 02.00.01 - Inorganic chemistry. Taras Shevchenko Kiev University. Kiev. 1997.

The thesis is devoted to synthesis and structure investigation of complexes with 2-thiazolyloxime ligands. More than 30 new coordination compounds with a number of transition and non-transition metals have been obtained and investigated by means of spectral and diffractive methods. It was found out the main factors influenced the structure of thiazolyloximes and their complexes- non-valent interaction between sulfur atom of thiazole ring and oxygen atom of oxime group, nature of metals, hydrogen bonding.

Ключові слова: тиазолілоксими, кристалічна структура, спектроскопія, невалентні взаємодії.



---

Підписано до друку 28.05.97р. Формат 60x84/16.  
Ум. друк. арк.1,0. Обл.-вид. арк. 1,0.  
Наклад 100. Зам. 207.

---

Відділ оперативної поліграфії  
Центру Міжнародної освіти  
227-12-75, 227-37-86

4336.39

AB 38.217