

УДК 546.302; 547.82; 547.867

Л.Н.Рыбачук, Г.Г.Репич, С.И.Орысык, В.И.Пехньо

**КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ Fe(III), Cu(II) И Cd(II)
С N-(ПИРИДИН-2-ИЛ)МОРФОЛИН-4-КАРБОТИОАМИДОМ**

Приведены результаты синтеза и спектральные характеристики комплексных соединений Fe(III), Cu(II) и Cd(II) с N-(пиридин-2-ил)морфолин-4-карботиоамидом (ПМКТА). По данным методов ЭСП, ИК-, ЯМР ^1H спектроскопии сделан вывод о координации лиганда к центральному атому металла в комплексах бидентатно-хелатным способом в тионной (комплексы I, IV) или тиольной (комплекс II) таутомерной форме атомами серы тиоуреидной группы и азота пиридинового ядра с образованием шестичленного металлоцикла. Для комплекса $[\text{Cu}(\text{HL}')_2\text{Cl}]\text{Cl}$ (III) методом РСА установлено, что координационный полиэдр атома меди — это сильно искаженная тригональная бипирамида, аксиальные положения которой заняты пиридиновыми атомами азота N(1), N(4) двух молекул лиганда в кетонной таутомерной форме, а экваториальная плоскость сформирована мочевиными атомами кислорода O(1), O(2) и анионом Cl(1).

ВВЕДЕНИЕ. Исследования пиридинилсодержащих тиомочевин лигандных систем и комплексов на их основе проводятся достаточно интенсивно, что обусловлено ценными свойствами соединений. Им посвящено значительное количество синтетических работ с прикладным аспектом их изучения как антиоксидантов и противовирусных препаратов [1, 2]. В литературе приведен ряд работ, где тиомочевины выступают ненуклеозидными ингибиторами обратной транскриптазы ВИЧ, а также ингибиторами ферментов [1—10]. Комплексы тиомочевины с ионами Zn(II), Sn(II) и Cu(II) используют как исходные компоненты при получении тонких пленок, обладающих свойствами полупроводников [11, 12], а производные пиридина — в качестве ингибиторов 11-бета-гидроксистероиддегидрогеназы при лечении диабета (тип II) и противоопухолевых агентов [13, 14].

Поэтому дальнейшее изучение комплексообразования металлов с подобными лигандными системами актуально не только в плане синтеза, но и возможного практического применения, для создания новых биологически активных препаратов.

В качестве полидентатного лиганда использовали N-(пиридин-2-ил)морфолин-4-карботиоамид (ПМКТА) — эффективный хелатообразующий реагент, содержащий в составе несколь-

ко электронодонорных нуклеофильных центров, для которого характерна тион-тиольная таутомерия, что обуславливает возможность разнотипной координации в комплексных соединениях, в которых N-, S-атомы включены в донорно-акцепторное взаимодействие с центральным атомом. Приведены результаты синтеза и спектральные характеристики комплексных соединений Fe(III), Cu(II) и Cd(II) с ПМКТА. Методами РСА, ЯМР ^1H , ИК-спектроскопии и элементного анализа установлен состав и строение синтезированных комплексов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. В качестве исходных солей металлов использовали $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$. ИК-спектры записывали в диапазоне частот 200—4000 cm^{-1} на спектрофотометре Specord M-80, применяя методику прессования образцов с KBr. ЭСП растворов исследуемых соединений регистрировали в диапазоне частот 11000—50000 cm^{-1} на спектрофотометре Specord M-40 в кварцевых кюветах ($l=0.1$ см); спектры ЯМР ^1H — на спектрофотометре Varian-VXR-300 (300 МГц) в $\text{DMSO}-d_6$ с внутренним стандартом — тетраметилсиланом. РСА выполнен на монокристалльном дифрактометре Bruker Smart Apex2 (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, $\gamma=0.71073$ Å) при комнатной температуре. Данные собраны в режимах ω - и ϕ -сканирования

© Л.Н.Рыбачук, Г.Г.Репич, С.И.Орысык, В.И.Пехньо, 2014

и интегрированы программой SAINT [15]. Коррекцию абсорбции проводили с использованием техники мультисканирования в программе SADABS [16]. Структуры расшифровывали прямым методом и уточняли полноматричным методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов, используя пакет программ SHELXTL [17]. Проверку структуры выполняли с помощью многоцелевой кристаллографической программы PLATON [18].

N-(пиридин-2-ил)морфолин-4-карботиоамид $C_{10}H_{13}N_3SO$ синтезировали по методике [19].

ИК, cm^{-1} : 3640 — колебания внутримолекулярной водородной связи; 3220 $\nu(N-H)$; 3060, 2971 $\nu(CH)_{py}$; 2927, 2903, 2870 $\nu(CH_2)_{morph}$; 1590 (ν_{py}); 1530 $\delta(N-H)$; 1470, 1428 $\delta(C-H)_{CH_2}$; 1390 $\delta(CH)_{py}$; 1330 $\nu(C=S)$; 1120, 1030 $\nu(CH_2)_{morph}$.

Значения Гауссовских компонент в электронных спектрах, cm^{-1} : 42500, 38620, 35170, 28500.

1H ЯМР ($DMSO-d_6$) δ , м.д.: 3.64 т ($4H^{7.7}$, CH_2-N-CH_2 , $J=4.8$ Гц); 3.88 т ($4H^{8.8}$, CH_2-O-CH_2 , $J=4.8$ Гц); 7.05 т (1H, νH^4 , $J=6.4$ Гц); 7.60 д (1H, νH^2 , $J=8.1$ Гц); 7.70 т (1H, νH^3 , $J=6.9$, $^3J=1.8$ Гц); 8.29 д (1H, νH^5 , $J=4.0$ Гц); 9.86 с (1H, NH).

$[Cd(HL)_2]Cl_2(I)$. Синтез комплекса проводили в нейтральной среде (pH 7) при постоянном перемешивании и нагревании ($75^\circ C$) исходных компонентов. К 10 мл этанольного раствора соли $CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$ (41.04 мг, 0.2 ммоль) добавляли 10 мл раствора лиганда (44.6 мг, 0.2 ммоль, C_2H_5OH). Смесь нагревали 20 мин в круглодонной двугорлой колбе с обратным холодильником. После охлаждения выделившийся белый осадок фильтровали, промывали эфиром, сушили в эксикаторе над $CaCl_2$. Выход продукта — 48 %.

Найдено, %: C 38.36; H 3.98; S 10.45; N 13.20; Cl 11.49. $[Cd(C_{10}H_{13}N_3SO)_2]Cl_2$. Вычислено, %: C 38.16; H 4.13; S 10.17; N 13.35; Cl 11.29

ИК, cm^{-1} : 3625 — колебания внутримолекулярной водородной связи; 3460 $\nu(H_2O)$; 3240 $\nu(N-H)$; 2975, 2920 $\nu(CH)_{py}$; 1320 $\nu(C=S)$; 283 $\nu(Cd-S)$.

Значения Гауссовских компонент в электронных спектрах, cm^{-1} : 34800, 33650, 27750.

1H ЯМР ($DMSO-d_6$) δ , м.д.: 3.65 т ($4H^{7.7}$, CH_2-N-CH_2 , $J=4.8$ Гц); 3.90 т ($4H^{8.8}$, CH_2-O-CH_2 , $J=4.8$ Гц); 7.06 т (1H, νH^4 , $J=6.0$ Гц); 7.5 д (1H, νH^2 , $J=6$ Гц); 7.7 т (1H, νH^3 , $J=8.2$, $^3J=1.2$ Гц); 8.29 д (1H, νH^5 , $J=3.9$ Гц); 9.96 с (1H, NH).

$[Cu_2L_2(H_2O)_2]Cl_2(II)$. Синтезировали по аналогичной методике, добавляя к 5 мл метанольного раствора соли $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (34.2 мг, 0.2 ммоль) 5 мл раствора лиганда (89.2 мг, 0.4 ммоль, в 5 мл CH_3OH). Выход продукта — 51 %.

Найдено, %: C 35.79; H 4.17; S 9.44; N 12.48; Cl 10.57. $[Cu_2(C_{10}H_{12}N_3SO)_2(H_2O)_2]Cl_2$. Вычислено, %: C 35.35; H 4.12; S 9.43; N 12.37; Cl 10.46.

ИК, cm^{-1} : 3625 — колебания внутримолекулярной водородной связи; 3450 $\nu(H_2O)$; 2980, 2930 $\nu(CH)_{py}$; 285 $\nu(Cu-S)$.

$[Cu(HL)_2Cl]Cl(III)$. Комплекс синтезировали в нейтральной среде (pH 7) при постоянном перемешивании ($\tau=20$ мин) и нагревании ($70^\circ C$), добавляя к 10 мл этанольного раствора соли $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (34.2 мг, 0.2 ммоль) 10 мл раствора лиганда (89.2 мг, 0.4 ммоль, в C_2H_5OH). Кристаллы синего цвета начали выделяться через 30 сут стояния в открытой колбе. В дальнейшем их промывали эфиром, сушили в эксикаторе над $CaCl_2$. Выход продукта — 21 %.

$[Fe(HL)_2(NO_3)_3(IV)]$. К этанольному раствору соли $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (40.4 мг, 0.1 ммоль, в 10 мл C_2H_5OH) добавляли этанольный раствор лиганда (44.6 мг, 0.2 ммоль, в 10 мл C_2H_5OH). Смесь нагревали 15 мин при $70^\circ C$ в круглодонной двугорлой колбе с обратным холодильником при постоянном перемешивании. Осадок желто-бурого цвета промывали эфиром, сушили в эксикаторе над $CaCl_2$. Выход продукта — 33 %.

Найдено, %: C 34.77; H 3.71; S 9.35; N 18.22. $[Fe(C_{10}H_{13}N_3SO)_2](NO_3)_3$. Вычислено, %: C 34.88; H 3.78; S 9.3; N 18.31.

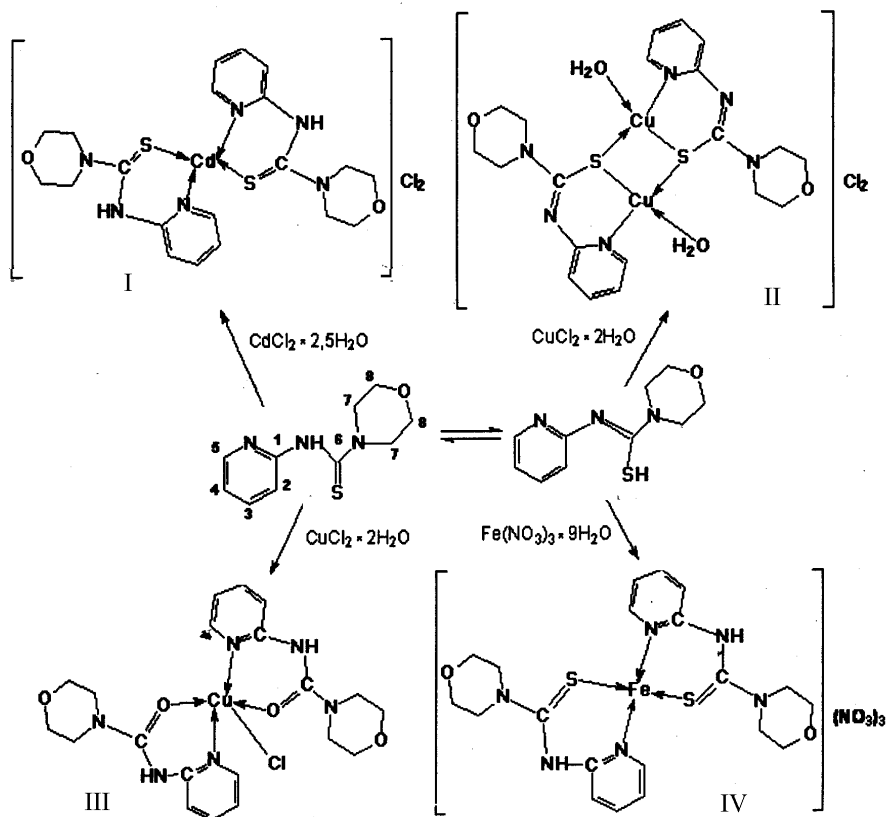
ИК, cm^{-1} : 3625 — колебания внутримолекулярной водородной связи; 3445 $\nu(H_2O)$; 3180 $\nu(N-H)$; 2986, 2930 $\nu(CH)_{py}$; 1380 $\nu(N-O)_{NO_3}$; 1303 $\nu(C=S)$; 285 $\nu(Fe-S)$.

Значения Гауссовских компонент в электронных спектрах, cm^{-1} : 36830, 34800, 29900.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Синтез комплексов проводили по приведенной далее схеме.

Для определения места локализации координационной связи и способа координации лиганда выполнен анализ ИК- и ЯМР 1H спектров ПМКТА и полученных комплексных соединений.

В ИК-спектре ПМКТА присутствуют интенсивные полосы поглощения (ПП) валентного колебания внутримолекулярной водородной связи при 3640, $\nu(NH)$ при 3220, 3120 cm^{-1} , а также ряд



полос, которые отвечают асимметричным и симметричным колебаниям $\nu(\text{CH})_{\text{py}}$ при 3060 и 2971 см^{-1} соответственно. Полосы поглощения при 2927, 2903 см^{-1} отвечают асимметричным колебаниям $\nu(\text{CH})_{\text{morph}}$, а при 2870 см^{-1} — симметричным колебаниям, что согласуется с литературными данными [20—23] (рис. 1).

В низкочастотной области спектра лиганда наблюдаются ПП при 1590 и 1530 см^{-1} , соответствующие колебаниям пиридинового кольца и $\delta(\text{N-H})$. Кроме этого, присутствуют ПП деформационных колебаний $(\text{CH})_{\text{py}}$ и $\nu(\text{CH}_2)_{\text{morph}}$ при 1470, 1428 и 1390 см^{-1} , $\nu(\text{N-C-S})$ при 1390 см^{-1} , а также валентных колебаний $\nu(\text{-C-N-})$, $\nu(\text{-N-C-O-})$ морфолинового кольца при 1120, 1030 см^{-1} [19, 24—26].

В области 3625 см^{-1} ИК-спектров комплексов регистрируется выраженная уширенная полоса поглощения, обусловленная наличием внутримолекулярной водородной связи. Кроме этого, в высокочастотной области спектров комплексов присутствует широкая полоса поглощения при 3445—3460 см^{-1} , отвечающая колебаниям молекул кристаллизационной воды [16, 19].

В спектрах комплексов I, IV наблюдается смещение ПП $\nu(\text{NH})$ на 20—40 см^{-1} и незначительное смещение $\nu(\text{CH})_{\text{py}}$ в низкочастотную область. К тому же, ПП $\delta(\text{N-H})$, $\nu(\text{-N-CS-})$ и колебаний пиридинового кольца смещаются в высокочастотную область, что указывает на координацию азота пиридинового кольца и тиоуреидной груп-

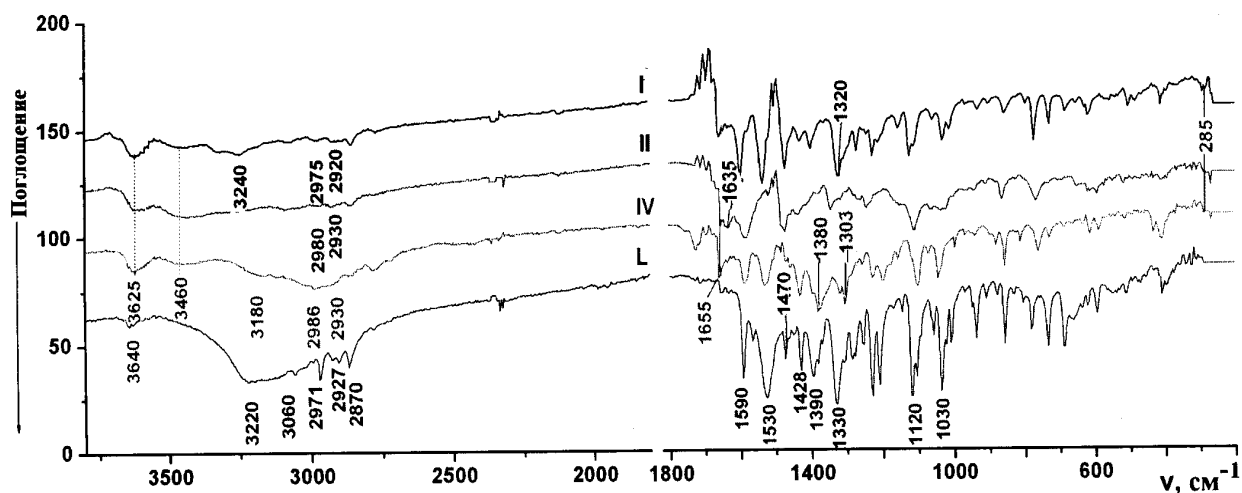


Рис. 1. ИК-спектры поглощения ПМКТА и комплексов I, II, IV.

пы к иону металла [27—30]. В спектре комплекса II отсутствуют полосы поглощения $\nu(\text{NH})$ и $\delta(\text{N-H})$, а также $\text{N}-(\text{C}=\text{S})-\text{N}-$, что подтверждает тиольную форму лиганда и его депротонизацию [19, 31, 32]. Как и в предыдущих комплексах, в спектре соединения II наблюдается высокочастотное смещение ПП колебаний пиридинового кольца. Также в спектре комплекса появляется ПП при 1635 см^{-1} , соответствующая колебаниям $\nu(\text{C}=\text{N})$ -группы, образовавшейся при переходе лиганда в тиольную таутомерную форму.

В низкочастотной области ИК-спектров комплексов полосы поглощения при $283-285 \text{ см}^{-1}$ соответствуют валентным колебаниям связей $\nu(\text{M-S})$ [24, 25].

Анализ ЭСП лиганда после разложения на гауссианы показал наличие компонент при $42500, 38620, 35170$ и 28500 см^{-1} . Гауссовские компоненты при 42500 и 38620 см^{-1} соответствуют $\pi \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \pi^*$ электронным переходам в пиридиновом кольце, а компонента при 35170 см^{-1} — $\pi \rightarrow \pi^*$ ($\text{C}=\text{N}$)_{py}. Слабоинтенсивная полоса поглощения при 28500 см^{-1} соответствует $n \rightarrow \pi^*$ электронным переходам ($\text{C}=\text{S}$) (рис. 2,а) [33, 34].

В электронных спектрах поглощения комплексов I, IV наблюдается существенное смещение указанных полос поглощения на $1790-370 \text{ см}^{-1}$ в низкочастотную область, что свидетельствует об участии пиридина в донорно-акцепторном взаимодействии с ионами металлов (рис. 2,б). В комплексе IV компонента при 29900 см^{-1} отвечает, вероятно, переходам с переносом заряда с лиганда на металл (ППЗЛМ), положение которой зависит от природы металла [28]. Поскольку кадмий является более тяжелым металлом по сравнению с железом, то ППЗЛМ в комплексе I проявляется при 27750 см^{-1} . А в комплексе III ППЗЛМ отвечает широкая интенсивная полоса при 28300 см^{-1} .

В ЯМР ^1H спектре лиганда присутствуют сигналы при $7.05, 7.60, 7.70, 8.29$ м.д., которые соответствуют протонам пиридинового кольца. Уширенному синглету при 9.86 м.д. отвечает протон NH -группы. Протоны морфолинового кольца обуславливают наличие двух триплетов при 3.64 и 3.88 м.д., соответствующих $-\text{N}-\text{CH}_2-$ и $-\text{O}-\text{CH}_2-$ группам.

Анализ ЯМР ^1H спектра комплекса I показал смещение мультиплетных сигналов протонов пиридинового ядра в слабое поле, что выз-

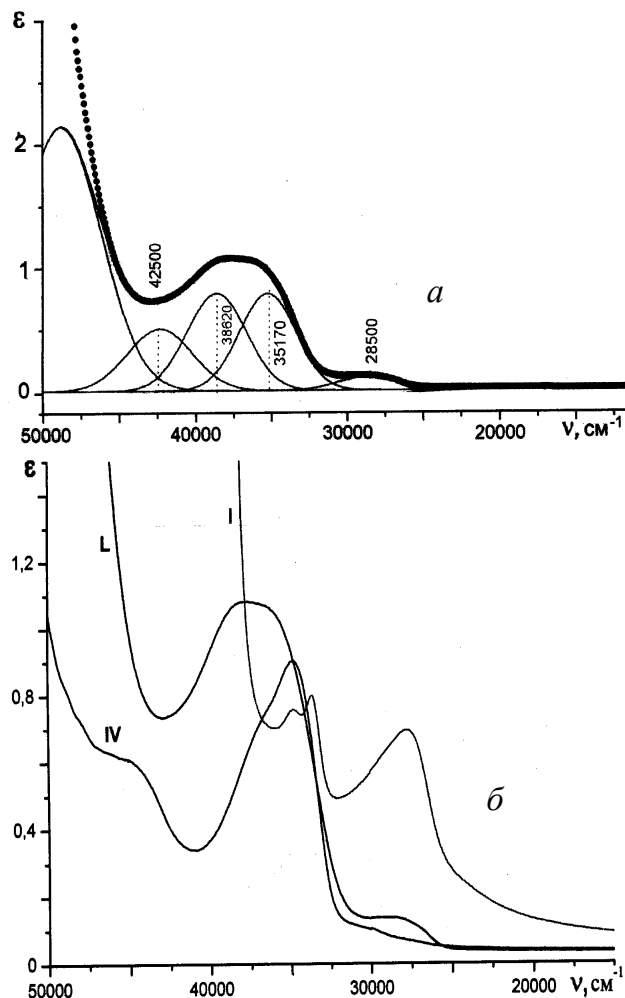


Рис. 2. Электронные спектры поглощения ПМКТА (а), ПМКТА и комплексов I, IV (б).

вано участием пиридинового атома азота в донорно-акцепторном взаимодействии к металлу при образовании комплексов. NH -группа представлена синглетом при 9.96 м.д., что показывает смещение сигнала в слабое поле на $\Delta\delta=0.1$ м.д., обусловленное вхождением этой группы в шестичленный металлоцикл. Сигналы протонов морфолина присутствуют при 3.65 ($\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2$) и 3.90 м.д. ($\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$) (рис. 3).

Таким образом, применение методов ЭСП, ИК, ЯМР ^1H спектроскопии позволяет сделать вывод о том, что координация лиганда к центральному атому металла в комплексах осуществляется бидентатно-хелатным способом в тионной (комплексы I, IV) или тиольной таутомерной форме (соединение II) атомами серы тиоуре-

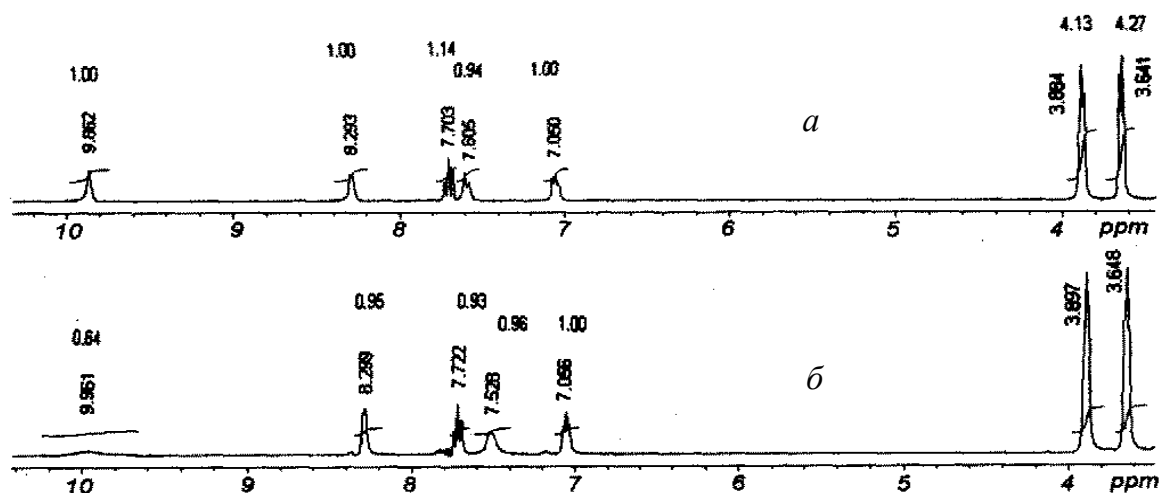


Рис. 3. ЯМР ^1H спектры ПМКТА (а) и комплекса I (б).

Т а б л и ц а 1

Экспериментальные данные рентгено-структурного анализа для комплекса III

Параметры	Значения
Эмпирическая формула	$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{CuN}_6\text{O}_4$
Молекулярная масса	548.91
Кристаллографическая система, пространственная группа	Триклинная, <i>P</i> -1
Параметры элементарной ячейки, Å	$a = 9.0851(13)$, $b = 11.1133(14)$, $c = 12.5800(16)$, $\alpha = 74.909(7)$, $\beta = 83.263(7)$, $\gamma = 87.060(7)$
Объем элементарной ячейки, Å ³	1217.6(3)
<i>Z</i> , рассчитанная плотность, мг/мм ³	2, 1.497
Коэффициент поглощения, мм ⁻¹	1.155
<i>F</i> (000)	566
Размер кристалла, мм	0.3×0.12×0.1
Диапазон θ для сбора данных, град	1.69 до 26.00
Ограничения индексов	$-11 \leq h \leq 8$, $-13 \leq k \leq 13$, $-15 \leq l \leq 15$
Накопленные отражения / однозначные	18375 / 4746
Завершенность до θ_{max} , %	0.992
Максимальное / минимальное пропускание	0.8933 / 0.7233
Данные / ограничения / параметры	4746 / 0 / 298
Критерий согласования F^2	1.070
Конечный индекс R [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.1102$, $wR_2 = 0.3426$
Индекс R (все данные)	$R_1 = 0.1471$, $wR_2 = 0.3280$
Наибольший и наименьший дифракционные пики, $e \cdot \text{Å}^{-3}$	2.798 / -1.085

идной группы и азота пиридинового ядра с образованием шестичленного металлоцикла.

Комплекс III получили в результате прохождения параллельной реакции окисления тимочевина в мочевины аналогично работе [29]. Соединение кристаллизуется в centrosymmetric пространственной группе *P*-1 (табл. 1), его молекулярная структура приведена на рис. 4,

избранные длины связей и углов — в табл. 2.

Координационный полиэдр атома меди представляет собой сильно искаженную тригональную бипирамиду, со значением параметра $\tau = 0.543$, где $\tau = (\beta - \alpha)/60^\circ$, β и α — два наибольших угла ($\beta > \alpha$), определяющих степень тригональности [35].

Аксиальные положения заняты пиридино-

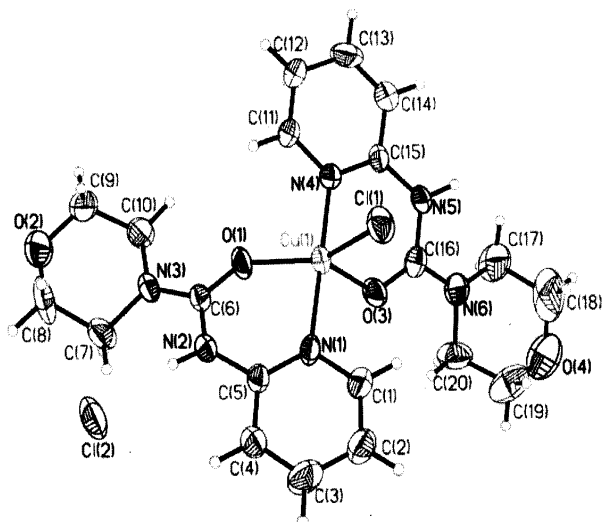


Рис. 4. Структура комплекса III по данным РСА.

Т а б л и ц а 2

Длины связей и величины углов (град) комплекса III

Связь	Длина связи, Å	Угол	Величина угла
Cu(1)–N(1)	1.978(8)	N(1)–Cu(1)–O(1)	88.3(3)
Cu(1)–O(1)	1.982(7)	N(1)–Cu(1)–N(4)	175.7(3)
Cu(1)–N(4)	1.989(8)	O(1)–Cu(1)–N(4)	89.3(3)
Cu(1)–O(3)	2.097(7)	N(1)–Cu(1)–O(3)	91.9(3)
Cu(1)–Cl(1)	2.281(3)	O(1)–Cu(1)–O(3)	109.6(3)
O(1)–C(6)	1.252(11)	N(4)–Cu(1)–O(3)	85.7(3)
C(6)–N(2)	1.366(12)	N(1)–Cu(1)–Cl(1)	94.0(2)
O(3)–C(16)	1.246(12)	O(1)–Cu(1)–Cl(1)	143.1(2)
C(16)–N(5)	1.377(13)	N(4)–Cu(1)–Cl(1)	90.0(2)
		O(3)–Cu(1)–Cl(1)	107.0(2)

выми атомами азота N(1), N(4) двух молекул лиганда, а экваториальная плоскость сформирована мочевиными атомами кислорода O(1), O(2) и анионом Cl(1). Значения длин связей — O(1)–C(6) 1.252(11), C(6)–N(2) 1.366(12), O(3)–C(16) 1.246(12), C(16)–N(5) 1.377(13) Å указывают на координацию двух молекул лиганда к центральному атому в кетонной таутомерной форме.

Кристаллическая упаковка свидетельствует о слоистой структуре комплекса вдоль оси *a*, молекулы слоев расположены относительно друг друга по типу "голова к голове". Цепочки N(2)–N(2В)...Cl(2) и N(5)–N(5)...Cl(2) водородных свя-

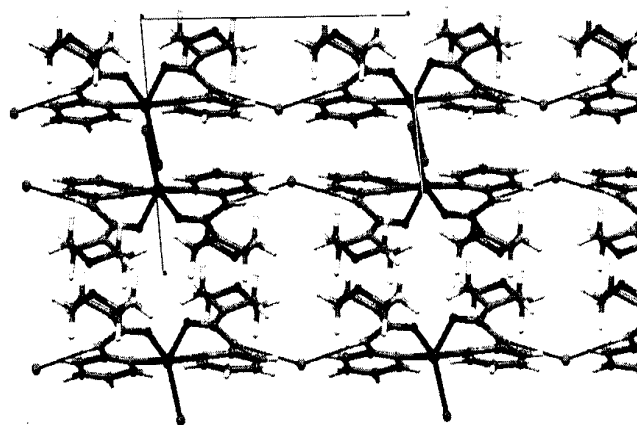
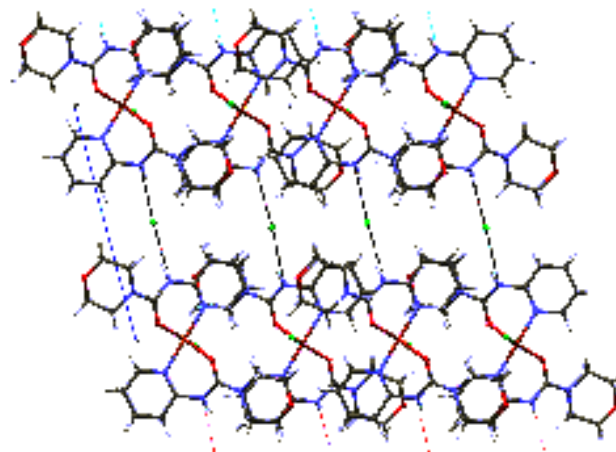


Рис. 5. Упаковка комплекса III.

зей соединяют молекулы в кристаллической структуре вдоль оси *c* (рис. 5).

Величины водородных связей в комплексе III приведены ниже:

D–H...A	<i>d</i> (D–H)	<i>d</i> (H...A)	<i>d</i> (D...A)	<(DHA)
N2–H2В...Cl2	0.86	2.35	3.189(8)	166.3
N5–H5...Cl2_#1	0.86	2.42	3.243(8)	159.5

#1 — *x*, *y*, *z* + 0.5.

РЕЗЮМЕ. Наведено результати синтезу та спектральні характеристики комплексних сполук Fe(III), Cu(II) та Cd(II) з N-(піридин-2-іл)морфолін-4-карбогіоамідом (ПМКТА). За даними методів ЕСП, ІЧ, ЯМР ¹H спектроскопії зроблено висновок про координацію ліганду до центрального атома металу в комплексах бідентатно-хелатним способом у тійній (комплекс I, IV) або тіольній (комплекс II) таутомерній формі атомами сірки тіоурейної групи та азоту піридинового ядра з утворенням шестичленного метало-

циклу. Для комплексу III складу $[\text{Cu}(\text{HL}')_2\text{Cl}]\text{Cl}$ методом РСА встановлено, що координаційний поліедр атома міді є тригональною біпірамідою, аксіальні положення якої зайняті піридиновими атомами азоту N(1), N(4) двох молекул ліганду в кетонній таутомерній формі, а екваторіальна площина сформована атомами кисню O(1), O(2) сечовини і аніоном Cl (1).

SUMMARY. The results of synthesis and spectral characteristics of the complex compounds of Fe(III), Cu(II) and Cd(II) with N-(pyridin-2-yl)morpholine-4-carbothioamide (PMKTA) were shown. Using the methods of UV-Vis, IR, ^1H NMR spectroscopy suggests that the ligand coordinates to the central metal atom in bidentate chelate manner in thionic (complexes I, IV), or thiolic (complex II) tautomeric form by sulfur atoms of thioureide groups and pyridine nitrogen atoms with forming six-membered metallocycles. X-ray diffraction for the complex III (compounds $[\text{Cu}(\text{HL}')_2\text{Cl}]\text{Cl}$) found that the coordination polyhedron of the copper atom is a highly distorted trigonal bipyramid, axial positions occupied by N(1), N(4) pyridine nitrogen atoms of two ligand molecules in amide tautomeric form, equatorial plane is formed by O(1), O(2) urea oxygen atoms and chloride anion Cl (1).

ЛИТЕРАТУРА

1. Yanhong Dong, Venkatachalam T.K., Rama Krishna Narla et al. // Bioorg. Med. Chem. Lett. -2000. -**10**, № 1. -P. 87—90.
2. Chen Mao, Sudbeck E.A., Venkatachalam T.K., Uckun F.M. // Ibid. -1999. -**9**, № 11. -P. 1593—1598.
3. Venkatachalam T.K., Sudbeck E.A., Uckun F.M. // Tetrahedron Lett. -2001. -**42**, № 38. -P. 6629—6632.
4. Venkatachalam T.K., Sudbeck E.A., Chen Mao, Uckun F.M. // Bioorg. Med. Chem. Lett. -2001. -**11**, № 4. -P. 523—528.
5. Chen Mao, Rakesh Vig, Venkatachalam T.K. et al. // Ibid. -1998. -**8**, № 16. -P. 2213—2218.
6. Rakesh Vig, Chen Mao, Venkatachalam T.K. et al. // Bioorg. Med. Chem. -1998. -**6**, № 10. -P. 1789—1797.
7. Roger Hunter, Yassir Younis, Muhanji C.I. et al. // Ibid. -2008. -**16**, № 24. -P. 10270—10280.
8. Chuanwen Sun, Xiaodong Zhang, Hai Huang, Pei Zhou // Ibid. -2006. -**14**, № 24. -P. 8574—8581.
9. Chuanwen Sun, Hai Huang, Meiqing Feng et al. // Bioorg. Med. Chem. Lett. -2006. -**16**, № 1. -P. 162—166.
10. Farhanullah, Diptesh Sil, Tripathi B.K. et al. // Ibid. -2004. -**14**, № 10. -P. 2571—2574.
11. Madarasz J., Bombicz P., Okuya M., Kaneko S. // Solid State Ionics. -2001. -**141-142**. -P. 439—446.
12. Bombicz P., Mutikainen I., Krunk M. et al. // Inorg. Chim. Acta. -2004. -**357**, № 12. -P. 513—525.
13. Воїткевич А.А. Антитиреоидное действие сульфаниламидов и тиоуреатов. -М.: Гос. изд-во мед. лит., 1957.
14. Song-Lin Zhu, Ya Wu, Cong-Jun Liu et al. // Bioorg. Med. Chem. Lett. -2013. -**23**, № 5. -P. 1343—1346.
15. Bruker. SAINT, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2002.
16. Sheldrick G.M. SADABS, University of Gottingen, Germany, 2003.
17. Bruker. SHELXTL, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2001.
18. Spek A.L. PLATON, University of Utrecht, The Netherlands, 2002.
19. Bon V.V., Orysyk S.I., Pekhnyo V.I. et al. // Polyhedron. -2007. -**26**, № 13. -P. 2935—2941.
20. Казуцька Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР- спектроскопии в неорганической химии. -М.: Высш. шк. 1971.
21. Stanojkovic T.P., Kovala-Demertzi D., Primikyri A. et al. // J. Inorg. Biochem. -2010. -**104**, № 4. -P. 467—476.
22. Castieiras A., Gil M., Bermejo E., West D.X. // Polyhedron. -2001. -**20**, № 5. -P. 449—454.
23. Bharti N., Sharma S.S., Naqvi F., Azam A. // Bioorg. Med. Chem. -2003. -**11**, № 1. -P. 2923—2929.
24. Pandey O.P., Sengupta S.K., Mishra M.K., Tripathi C.M. // Bioinorg. Chem. Appl. -2003. -**1**, № 1. -P. 35—48.
25. Agarwal R.K., Prasad S., Turk // J. Chem. -2005. -**29**. -P. 289—294.
26. Algul O., Ozcelik B., Abbasoglu U. et al. // Ibid. -2005. -**29**. -P. 607—615.
27. Rebolledo A.P., Vieites M., Gambino D. et al. // J. Inorg. Biochem. -2005. -**99**, № 3. -P. 698—706.
28. Лувев Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений / Под ред. А.Ю.Цивадзе: Пер. Ю.В.Ракитина. -М.: Мир, 1987.
29. Orysyk S.I., Bon V.V., Pekhnyo V.I. et al. // Polyhedron. -2012. -**38**, № 4. -P. 15—25.
30. Орыськ С.И. // Укр. хим. журн. -2008. -**74**, № 8. -С. 65—77.
31. Biswas S., Yap G.P.A., Dey K. // Polyhedron. -2009. -**28**, № 4. -P. 3094—3100.
32. Ramalingam M., Jaccob M., Swaminathan J. et al. // Spectrochim. Acta. -2008. -**71**, № 3. -P. 996—1002.
33. Sahni S.K., Jain P.C., Rana V.B. // Indian J. Chem. -1979. -**18**. -P. 161—164.
34. Barros-Garcia F.J., Luna-Giles F., Maldonado-Rogado M.A., Vinuelas-Zahinos E. // Polyhedron. -2006. -**25**, № 1. -P. 43—51.
35. Addison A.W., Rao T.N., Reedijk J. et al. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. -1984. -№ 6. -P. 1349—1356.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 06.06.2014