

ХИМИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 547.82:547.72:546.732'49'86

ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ЛИГАНДЫ НА ОСНОВЕ ИЗОТРИТИОНДИТИОЛА И ИХ КОМПЛЕКСЫ С ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

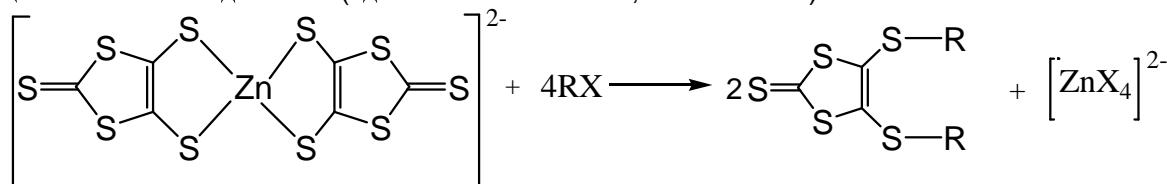
© 2003 А.Ю.Кошевая*

Описаны методы синтеза алкил- и алкениламиноизотритиондитиола, которые могут быть использованы в качестве полифункциональных лигандов. Синтезированы комплексы переходных металлов с этими лигандами. Предложен вероятный механизм реакции функционализации. Синтезированные соединения охарактеризованы методами: масс-, ИК-, УФ-спектроскопии, а также методами ЯМР ^1H и ^{13}C . Представлены кристаллические и молекулярные структуры 5-пиридин-2-ил-5,6-дигидро-[1,3]дитиоло[4,5-*b*][1,4]дитиин-2-тиона (*L*₁), 5-пиридин-4-ил-5,6-дигидро-[1,3]дитиоло[4,5-*b*][1,4]дитиин-2-тиона (*L*₂) и смешанно-лигандного комплекса CuCl с трифенилфосфином и *L*₂ состава $\{[\text{CuCl}(\text{PPh}_3)_3(\text{L}_2)](\text{MeCN})\}$ (*V*).

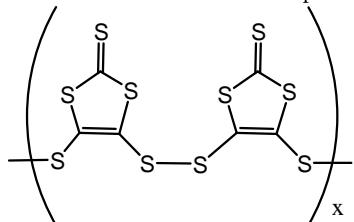
Введение

В области координационной химии в последние годы существенно возрос интерес исследователей к комплексным изотритиондитиолатам переходных металлов (комплексам на основе изотритиондитиолат-иона $\text{C}_3\text{S}_5^{2-}$). Примеров использования непосредственно изотритиондитиолов $\text{R}_2\text{C}_3\text{S}_5$ в качестве лиганда становится всё больше, однако, на наш взгляд, наиболее перспективными для координационной химии являются лиганды на основе изотритиондитиола, функционализированные алкенил- или алкинилпроизводными азотсодержащих гетероциклов. Это связано, прежде всего, с тем, что такие лиганды способны координировать ионы как мягких, так и жестких кислот (согласно концепции Пирсона), что создает условия для получения гетероядерных комплексов и кластеров на их основе. Лишь сравнительно недавно появились работы, посвященные именно этому направлению в координационной химии и химии изотритиондитиола [1-6].

На основании анализа литературных данных можно сделать вывод, что функционализацию изотритиондитиола можно осуществлять двумя способами. Первый способ, предложенный проф. Бехером, дает продукты линейного присоединения азотсодержащих гетероциклических соединений (где R – алкениламин, X – галоген):



Второй способ может быть основан на обнаруженной в 1989 г. проф. Нейландом реакции присоединения алkenов к изотритиондитиолу [7]. Согласно Нейланду, изотритиондитиол существует в свободном состоянии в виде олигомера состава $(\text{C}_3\text{S}_5)_x$:



* E-mail: Koshova@univer.kharkov.ua

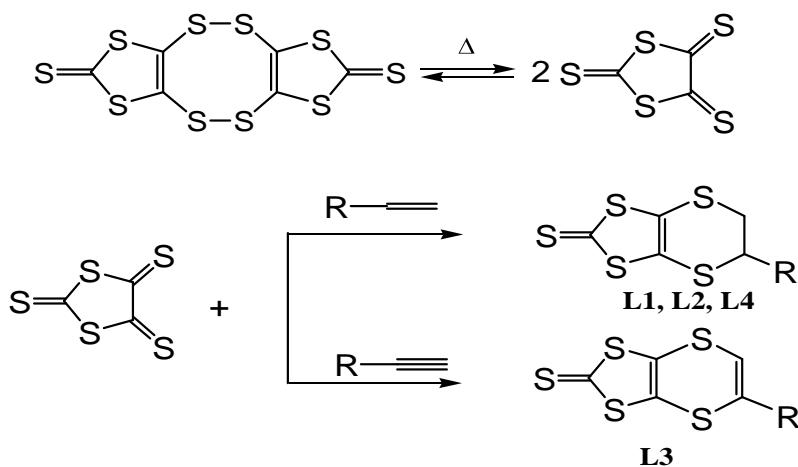


Схема 1

R = пиридин-2-ил (L1, L3), пиридил-4-ил (L2), 1,2,4-триазол-1-ил (L4).

Авторы работы [8], на основании рентгеноструктурных данных, говорят о существовании изотритиондитиола в виде димера – C_6S_{10} (схема 1). Основываясь на данных, полученных в нашей лаборатории [9], можно полагать, что в действительности осуществляются обе возможности, причем доля димерной формы возрастает по мере уменьшения температуры синтеза. Поэтому с целью сведения к минимуму содержания малореакционной олигомерной формы в данной работе изотритиондитиол получали при температуре -20°C .

Мономер, находящийся в равновесии с димерной формой, может присоединять, по-видимому, по механизму реакции Дильса-Альдера молекулу алкена или алкина, образуя продукт циклоприсоединения (схема 1). В данной работе представлены результаты исследования синтезированных нами таких лигандов и их комплексов с солями переходных металлов, выбор которых определялся принадлежностью к мягким либо жестким кислотам.

Экспериментальная часть

Все реакции проводили в атмосфере сухого чистого азота. Изотритиондитиол синтезировали восстановлением сероуглерода натрием в DMF по известной методике [12]; полученный раствор соли $\text{Na}_2\text{C}_3\text{S}_5$ окисляли раствором йода в метаноле при -20°C . При этом с количественным выходом выделяли C_6S_{10} . Алкенил-, соответственно, алкиниламины и соли переходных металлов фирмы Aldrich использовали без предварительной очистки.

ИК спектры регистрировали на спектрометре Specord 75 IR и спектрометре фирмы Bruker IFS 28 в интервале $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$. Образцы готовили прессованием в виде таблеток с KBr. Элементный анализ был выполнен на автоматическом приборе "Vario EL" фирмы "Elementar". Масс-спектры получали на приборе MAT 8200 при энергии ионизирующих электронов 70 эВ. Спектры ЯМР (^1H и ^{13}C) получены на спектрометре фирмы Bruker AC 250. Электронные спектры поглощения регистрировали на приборе Hitachi U3210 в интервале 250-700 нм в MeCN. Рентгеноструктурные исследования кристаллов проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре "Bruker P4" (MoKa, графитовый монохроматор) и дифрактометре STOE STADI4 с плоским детектором. Для выполнения расчетов и изготовления иллюстраций использовали программы "SHELX-97", "SHELXS-97" [13, 14]. Подробную информацию и копии данных о кристаллических структурах L2 и V можно бесплатно получить в Кэмбриджском Банке структурных данных по адресу: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ UK [Fax: +44-1223-336033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk]. Регистрационные номера соединений 221851 и 228739 соответственно. Кондуктометрические измерения для растворов соединений III и IV в MeCN, проводили при помощи моста переменного тока P 5083. Сопротивления измеряли в 3-х

кондуктометрических ячейках с платиновыми электродами, предварительно откалибранными на частоте тока 1000 Гц.

Пиридин-2-ил-5,6-дигидро-[1,3]дитиоло[4,5-*b*][1,4]дитиин-2-тион (L1). К раствору изотритиондитиола (0.02 моль в 300 мл CHCl_3) добавляли 2-винилпиридин (0.05 моль). Кипятили с обратным холодильником 20 часов. После охлаждения раствор фильтровали, растворитель отгоняли на роторном испарителе. Выпавший осадок промывали MeCN и перекристаллизовывали из смеси $\text{MeCN}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (3:1). На рис.1 представлена структура лиганда. Выход 3.79 г (32%) (в работе [15] - 20%). Найдено, %: C 39.58; H 2.33; N 4.61. $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NS}_5$. Вычислено, %: C 39.87; H 2.33; N 4.65. ИК спектр: 1059 cm^{-1} — $\nu(\text{C=S})$, 1429-1580 cm^{-1} — пиридильный фрагмент (табл.1). УФ спектр: $\lambda_{\max}(\lg \epsilon)$: 408 нм (3.65), плечо 327 нм, 308 нм (3.61), 257 нм (3.69). ^1H ЯМР (CD_2Cl_2): δ 3.55-3.60 (dd, $J = 3/8$ Гц, $\text{H}_{\text{eq-H}_\text{ax}}$ SCH_2); 3.78-3.83 (dd, $J = 3/8$ Гц, H CHPy); δ 7.22-27 (dt, $J = ?$ Гц, Py-H_5); δ 7.40 (d, $J = 8$ Гц, Py-H_3); δ 7.71 (dd, $J = 2/8$ Гц, Py-H_4); δ 8.55 (d, $J = 1$ Гц, Py-H_6). ^{13}C ЯМР (CD_2Cl_2): δ 35.44 (SCH_2); δ 49.92 (CHPy); 123.11 ($\text{PyC}_{3/5}$); δ 123.84 ($\text{Py-C}_{3/5}$); δ 124.48 (C=C); 137.59 (Py-C_4); δ 150.35 (Py-C_6); δ 157.04 (Py-C_6); δ 208.88 (C=S).

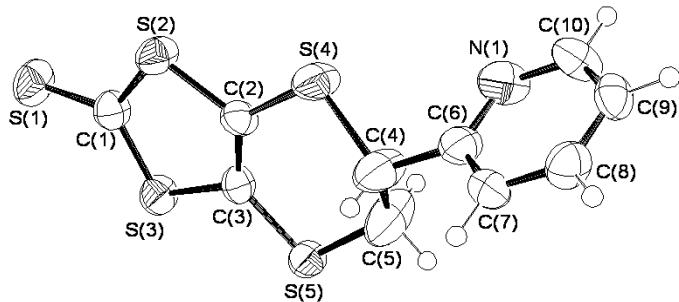


Рис.1. Нумерация атомов и эллипсоиды тепловых колебаний (уровень вероятности 50%) в структуре L1

Комплекс L1 с CuCl (I). К раствору CuCl (0.5 ммоль в 3 мл MeCN) приливали раствор L1 (0.5 ммоль в 4 мл CH_2Cl_2). Выпавший красный осадок отфильтровали и промывали MeCN и Et_2O . Комплекс стабилен на воздухе. Выход близок к 100%. Найдено, %: C 30.17; H 1.73; N 3.64. $\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{Cl}_4\text{Cu}_4\text{N}_3\text{S}_{15}$. Вычислено, %: C 30.13; H 1.72; N 3.64, Cu 15.5%, что соответствует рассчитанному значению. ИК спектр: 1038 и 1058 cm^{-1} — $\nu(\text{C=S})$, 1433-1580 cm^{-1} — пиридильный фрагмент (табл.1). УФ спектр: $\lambda_{\max}(\lg \epsilon)$: 407 нм (4.01), 268 нм (3.95).

Комплекс L1 с HgCl_2 (II). К раствору L1 (0.17 ммоль в 2 мл CH_2Cl_2) приливали HgCl_2 (0.17 ммоль в смеси 2 мл CH_2Cl_2 с 0.5 мл MeCN). Выпавший оранжевый осадок перемешивали около 3-х часов, затем оставляли на ночь. Осадок фильтровали и промывали MeCN и Et_2O . Выход 69.85 мг (61%). Найдено, %: C 16.99; H 1.00; N 1.93. $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{Cl}_6\text{Hg}_3\text{N}_2\text{S}_{10}$. Вычислено, %: C 16.95; H 1.00; N 1.98. ИК спектр: 1018 cm^{-1} и 1059 — $\nu(\text{C=S})$, 1429-1580 cm^{-1} — пиридильный фрагмент (табл.1). УФ спектр: $\lambda_{\max}(\lg \epsilon)$: 406 нм (3.99), 265 нм (3.95).

Пиридин-4-ил-5,6-дигидро-[1,3]дитиоло[4,5-*b*][1,4]дитиин-2-тион (L2). Получен по известной методике [15], однако, выход составил не 15, а 41%. Найдено, %: C 39.93; H 2.24; N 4.71. $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NS}_5$. Вычислено, %: C 39.87; H 2.33; N 4.65. ИК спектр: 1065 cm^{-1} — $\nu(\text{C=S})$, 1413-1594 cm^{-1} — пиридильный фрагмент (табл.1). УФ спектр: $\lambda_{\max}(\lg \epsilon)$: 406 нм (3.56), 268 нм (3.42). ^1H ЯМР (CDCl_3): δ 3.50-3.54 (dd, $J = 4.3/7.4$ Гц, $\text{H}_{\text{eq-H}_\text{ax}}$ SCH_2); δ 4.70-4.72 (dd, $J = 4.3/7.4$ Гц, H CHPy); δ 7.29 (d, $J = 6$ Гц, 2H, PyH_4-H_7); δ 8.66 (d, $J = 6$ Гц, 2H, PyH_5-H_6). ^{13}C ЯМР (CDCl_3): δ 35.52 (SCH_2); δ 47.12 (CHPy); 122.54 (PyC_{3-5}), 150.92 (Py-C_{2-6}). Монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурных исследований, получали перекристаллизацией из ацетонитрила при + 4°C. На рис.2 представлена структура описанного лиганда.

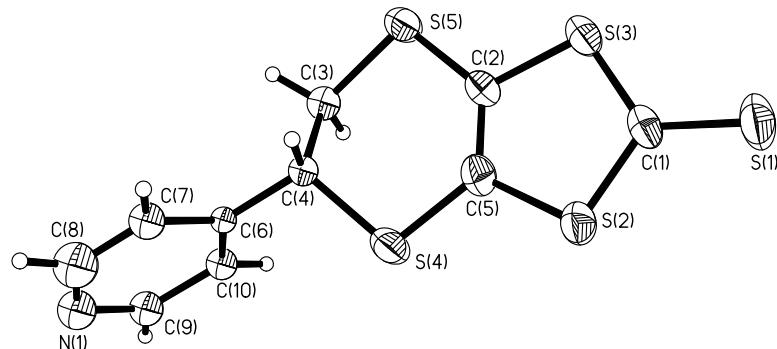


Рис.2. Нумерация атомов и эллипсоиды тепловых колебаний (уровень вероятности 50%) в структуре **L2**

Комплекс L2 с CoCl_2 (III). Раствор **L2** (0.64 ммоль в 5 мл ацетона) прикапывали к раствору CoCl_2 (0.65 ммоль в 2 мл ацетона). Зеленый осадок промывали ацетоном и Et_2O . Выход 110 мг (47%). Найдено, %: C 32.58; H 1.87; N 3.83; Co 6.92. $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{CoN}_2\text{S}_{10}$. Вычислено, %: C 32.78; H 1.91; N 3.82; Co 8.04. Т. пл.—205 °C (разложения). ИК спектр: 1069 cm^{-1} — $\nu(\text{C=S})$, 1427-1613 cm^{-1} — пиридильный фрагмент (табл.1). УФ спектр: 676 нм (2.40); 614 нм (2.40); 572 нм (2.34); 406 нм (4.07); 266 нм (3.99).

Комплекс L2 с HgCl_2 (IV). К раствору **L2** (0.16 ммоль в 5 мл CH_2Cl_2 и 1 мл MeCN) прикапывали раствор HgCl_2 (0.17 ммоль в 2 мл CH_2Cl_2), перемешивали 5 часов при комнатной температуре. На следующий день оранжевый осадок комплекса отфильтровывали, промывали MeCN и Et_2O . Выход 80.8 мг (85%). Найдено, %: C 20.71; H 1.22; N 2.44; Hg 36.02. $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Cl}_2\text{HgNS}_5$. Вычислено, %: C 20.96; H 1.23; N 2.44; Hg 35.01. Т. пл.—184 °C. ИК спектр: 1032, 1066 cm^{-1} — $\nu(\text{C=S})$, 1422-1604 cm^{-1} — пиридильный фрагмент (табл.1). УФ спектр: $\lambda_{\max}(\lg\epsilon)$: 407 нм (4.01), 268 нм (3.95).

Смешанно-лигандный комплекс L2 с CuCl состава $\{[\text{CuCl}(\text{PPh}_3)(\text{L2})](\text{MeCN})\}$ (V). Раствор CuCl (0.64 ммоль в 1 мл MeCN) при перемешивании добавляли к раствору PPh_3 (0.51 ммоль в 2 мл MeCN). К образовавшемуся белому осадку по каплям добавляли раствор **L2** (0.51 ммоль в 60 мл MeCN). Монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурных исследований, получали из фильтрата при + 4°C. На рис. 3 представлена структура комплекса.

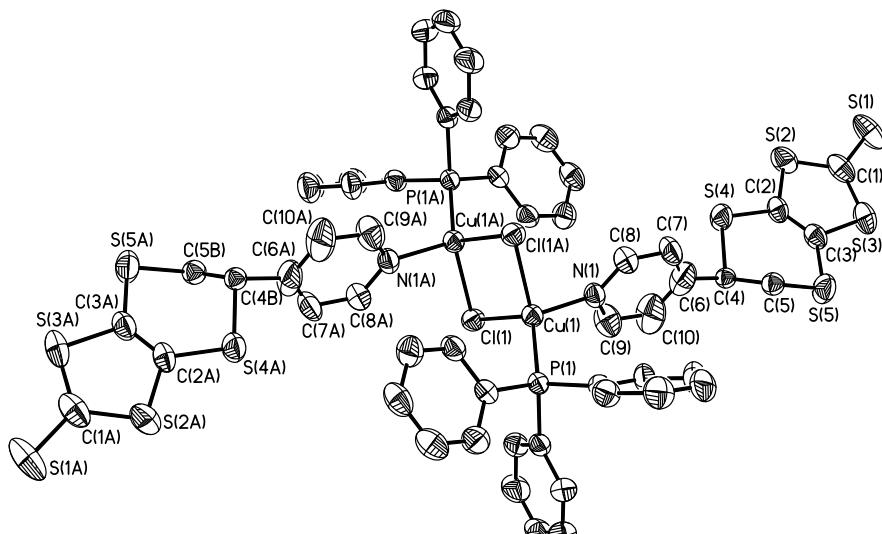


Рис.3. Нумерация атомов и эллипсоиды тепловых колебаний (уровень вероятности 50%) в структуре соединения **V**

$C_{60}H_{50}Cl_2Cu_2N_4P_2S_{10}$. Выход 190 мг (42%); Вычислено: С 51.20, Н 3.58, N 3.98; Найдено, %: С 48.00; Н 3.46; N 2.38%. ИК спектр: 1065 cm^{-1} — $\nu(\text{C=S})$, 1434-1603 cm^{-1} — пиридильный фрагмент (табл.1).

Пиридин-2-ил-[1,3]дитиоло[4,5-*b*][1,4]дитиин-2-тион (**L3**). К раствору изотритиондитиола (1.27 ммоль в 25 мл бензола) добавляли 2-этинилпиридин (5.14 ммоль). Кипятили с обратным холодильником 17 часов. После охлаждения раствор фильтровали, растворитель отгоняли на роторном испарителе. Выпавший осадок промывали ацетоном. Выход 0.57 г (75%). Найдено, %: С 39.42; Н 1.92; N 4.57. $C_{10}H_5NS_5$. Вычислено, %: С 40.13; Н 1.67; N 4.68. ИК спектр: 1075 cm^{-1} — $\nu(\text{C=S})$, 1427-1581 cm^{-1} — пиридильный фрагмент (табл.1). УФ спектр: $\lambda_{\max}(\lg\epsilon)$: 392 нм (2.94), 288 нм (2.98), 256 нм (3.12). ^1H ЯМР (C_6D_6): δ 6.84 (Н, CHS), δ 7.27 – 7.30 (td, $J = 1/1$ Гц, Py-H₃/H₅); δ 7.58 – 7.62 (dd, $J = 1/1$ Гц, Py-H₄); δ 8.60 (d, $J = 1$ Гц, Py-H₂). ^{13}C ЯМР (C_6D_6): δ 120.05 (SCH); δ 122.67 (PyC₈-C₉); δ 123.89 (C₁=C₂) 137.18 (C₅, PyC₉); δ 149.84 (PyC₇); δ 152.78 (PyC₆).

5-[1,2,4]Триазол-1-ил-5,6-дигидро-[1,3]дитиоло[4,5-*b*][1,4]дитиин-2-тион (**L4**). К раствору C_6S_{10} (7.64 ммоль в 100 мл бензола) добавляли 1-винил-1,2,4-триазол (30.56 ммоль). Кипятили с обратным холодильником на масляной бане 48 часов. Раствор фильтровали, растворитель отгоняли на роторном испарителе. Выпавший осадок промывали EtOH, и Et_2O . Выход 1.09 г (24.5%). Найдено, %: С 28.81; Н 1.77; N 13.4. $C_7H_5N_3S_5$. Вычислено, %: С 28.87; Н 1.72; N 14.43. ИК спектр: 1060 cm^{-1} — $\nu(\text{C=S})$, 1340-1503 cm^{-1} — триазольный фрагмент. УФ спектр: $\lambda_{\max}(\lg\epsilon)$: 400 нм (2.94). ^{13}C ЯМР (C_6D_6): δ 34.87 (SCH₂); δ 61.12 (CH из 1,2,4-триазола); 144.34-153.42 (1,2,4-триазол C₃₋₅), 125 (C=C).

Результаты и их обсуждение

В данной работе синтезированы и исследованы 4 лиганда — **L1** и **L2** — изомеры, **L3** отличается от них тем, что в нем пиридильный радикал сопряжен с изотритиондитиольным, а лиганд **L4** содержит на два донорных атома больше, чем предыдущие. Выбор солей переходных металлов для синтеза комплексов с данными лигандами определялся принадлежностью их к жестким ($CoCl_2$) и мягким ($CuCl$, $HgCl_2$) кислотам по классификации Пирсона. В соответствии с его концепцией, можно ожидать, что хлорид меди(I) и хлорид ртути(II) будут координированы по атомам серы **L2** (для **L1**, **L3** и **L4** в принципе возможна бидентатная координация по атомам азота и атомам серы в пятом положении), в то время как $CoCl_2$ должен координироваться лишь по атому азота.

В комплексах ($CuCl$)₄(**L1**)₃ (**I**) и ($HgCl_2$)₃(**L1**)₂ (**II**) наблюдаются как смещенные в область меньших значений волновых чисел линии $\nu(\text{C=S})$ колебаний, так и практически несмещенные линии меньшей интенсивности, наблюдаемые и в спектре **L1** (табл.1). В то же время, заметное смещение испытывают также и линии скелетных колебаний пиридильного радикала. Это позволяет предполагать, что в этих комплексах реализуются оба способа координации **L1** — как по атому серы тионной группы, так и бидентатная координация.

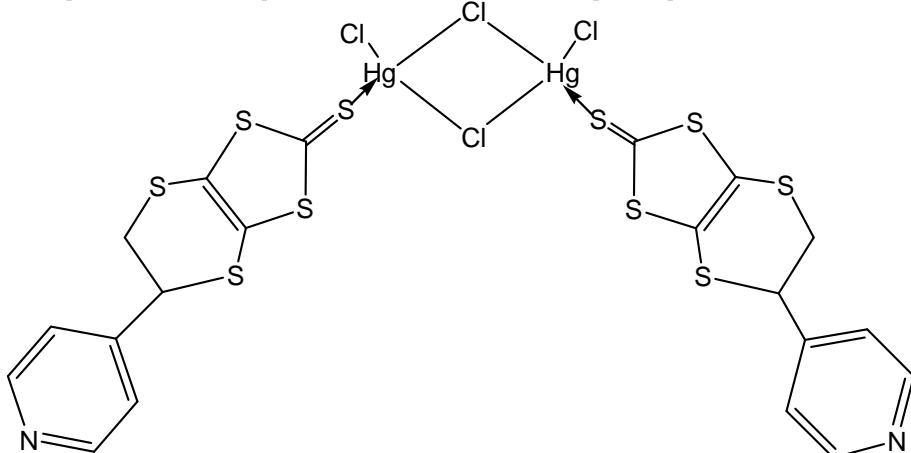
Таблица 1. Частоты колебаний связи (C=S) и скелетных колебаний пиридильного фрагмента (Py), наблюдаемые в синтезированных соединениях

	L1	I	II	L2	III	IV	V	L3
$\nu(\text{C=S})$, cm^{-1}	1059	1039, 1058	1018, 1059	1065	1069	1032 1066	1065	1075
$\nu(\text{Py})$, cm^{-1}	1429, 1467 1484 1580	1433 1478 1565 1596	1434 1466 1571 1588	1413 1487 1558 1594	1427 1490 1559 1613	1422 1469 1560 1604	1434 1480 1553 1603	1427 1460 1496, 1581

Отмеченная в литературе возможность координации атома серы тионной группы в качестве мостикового лиганда [16] увеличивает количество возможных структурных мотивов в комплексах **I** и **II**, поэтому мы воздерживаемся от более детального обсуждения возможных структур комплексов. Подобное обсуждение уместно только на основе рентгеноструктурного анализа. Существующие координационные возможности синтезированных лигандов особенно благоприятны для образования супрамолекулярных структур, что

может являться причиной сложности выращивания пригодных для рентгеноструктурного анализа монокристаллов.

Для **L₂** описанная выше вариабельность отсутствует. Вероятно, по этой причине в данном случае нами получены моноядерные комплексы состава $(CoCl_2)(L_2)_2$ (**III**) и $HgCl_2(L_2)$ (**IV**). По данным электропроводности комплекс **IV** — неэлектролит. С учетом данных ИК спектроскопии мы предлагаем следующую структуру комплекса:



Некоординированный атома азота пиридильного радикала может быть использован для дальнейшего комплексообразования с жесткой кислотой Льюиса.

В ИК спектре комплекса **III** линия $\nu(C=S)$ — колебаний смещается незначительно, причем даже в область более высоких волновых (табл.1). Частоты же валентных колебаний пиридильного радикала существенно смещены в область больших волновых чисел. Это, как хорошо известно [17], означает, что **L₂** в комплексе **III** координирован атомом кобальта через атом азота. Некоординированные атомы серы тионной группы могут быть использованы для их дальнейшей координации с мягкими кислотами Льюиса.

Наблюдаемые в УФ спектрах **L₂** и комплексов **III** и **IV** линии в области 392-408 нм могут быть отнесены к возбуждению фрагмента C_3S_5 , а линии в области 255-270 нм — к возбуждению пиридильного радикала [18]. Так как ион Hg^{2+} обладает заполненной электронной оболочкой, в спектре комплекса **IV** не наблюдается иных линий, кроме линий поглощения самого лиганда. В спектре комплекса **III**, содержащего ионы Co^{2+} , наблюдаются также дополнительные линии в виде триплета в области 572–676 нм, которые могут быть отнесены к возбуждениям $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$, $^4A_2 \rightarrow ^4T_1(^4F)$, $^4A_2 \rightarrow ^4T_1(^4P)$. Анализ интенсивностей этих линий позволяет утверждать, что комплекс **III** обладает мономерной тетраэдрической структурой [19, 20]. Этот вывод подтверждается также данными по электропроводности раствора **III**, согласно которым, комплекс — неэлектролит.

В литературе подробно описаны смешанные комплексы галогенидов меди(I) с триарилфосфинами и гетероциклическими тионами состава $[CuX(PR_3)(Thione)]_2$, где $X=Cl, Br, I$, а **Thione**, например, бенз-1,3-имиазол-2-тион, бензо-1,3-тиазол-2-тион. Димерная структура этих комплексов обусловлена мостиковой функцией либо галогенид-иона, либо атома серы тионной группы. Йодид-ион всегда является мостиковым независимо от природы используемого тиона, так как он является более мягким основанием, чем атом серы (по концепции Пирсона). Тион в таком случае координирован как концевой лиганд по атому серы тионной группы. Хлорид-ион — жесткое основание, поэтому в хлоридных комплексах $[CuX(PR_3)(Thione)]_2$ он координирован монодентатно, а вот атом серы тионной группы выступает в этом случае в качестве мостика. Для бромид-ионов, занимающих промежуточное положение, возможны оба варианта координации, в зависимости от природы тиона. Полученная нами структура комплекса **V**, в котором **L₂** координирован по атому азота (жесткое основание), а хлорид-ионы выполняют функцию мостика, является весьма неожиданной.

Автор благодарен д.х.н., проф. В.А.Стародубу, за предложенную интересную тему исследований и помочь в обсуждении полученных результатов. Автор выражает признательность директору Института Неорганической Химии Университета Карлсруэ проф. Д.Фенске за неизменный интерес к работе и сотрудничество.

Литература

1. Dai J., Munakata M., Kuroda-Sowa L.P.Wu, T., Suenaga Y. Inorganica Chimica Acta. 1997. V.258. P.65-69.
2. Munakata M., Kuroda-Sowa L.P.Wu, T. Bull. Chem. Soc. Japan. 1997. V.70. P.1727-1743.
3. Wang Q.H., Long D.L., Huang J.S. Polyhedron. 1998. V.17. P.3665-3669.
4. Becher J., Hazell A., McKenzie C.J., Vestergaard C. Polyhedron. 2000. V.19. №6. P. 665-672.
5. Dai J., Munakata M., Guo-qing Bian, Qing-Feng Xu, Kuroda-Sowa T., Maekawa M. Polyhedron. 1998. №17. P.2267-2270.
6. Chunyang Jia, Deqing Zhang, Cai-Ming Liu, Wei Xu, Huaiming Hu, Daoben Zhu. New. J. Chem. 2002. V.26. P.490-494.
7. Нейланд О.Я., Каценс Я.Я., Крейцберга Я.Н. ЖОрХ. 1989. Т.25. №3. С.658-659.
8. Galloway C.P., Doxsee D.D., Fenske D., Rauchfuss T.B., Wilson S.R., Yang X. Inorg. Chem. 1994. V.33. 4537-4544.
9. Зиненко Т.Н., Стародуб В.А., Казачков А.Р. Координ. Химия. 2003 Т.29. №6. С.428-435.
10. Chunyang J., Deqing Z., Wei Xu, Daoben Z. Org. Lett. 2001. V.3. №12. P.1941-1944.
11. Фьюзон Р. Реакции органических соединений. М.: Мир, 1966. С.138.
12. Cassoux P. Coordin. Chem. Rev. 1999. V.185-186. P.213-232.
13. Sheldrick G.M., SHELXL-97, Program for Crystal structure Refinement, Goettingen, Germany, 1997.
14. Sheldrick G.M., SHELXS-97, Program for Crystal structure Solution, Goettingen, Germany, 1997.
15. Goldenberg L.M., Becher J.Y., Levi O.P.T., Khodorkovsky V.Y., Shapiro L.M., Bryce M.R., Cresswell C.J.P., Petty M.C. J. Mater. Chem. 1997. №7(6). P.901-907.
16. Aslanidis P., Cox Ph.J., Karagiannidis P., Hadjikakou S.K., Antoniadis C.D. Eur. J. Inorg. Chem. 2002. P.2216-2222.
17. Стародуб В.А., Новаковский М.С., Войнова В.Н., Белоус А.В. ЖХХ. 1972. Т.17. №10. С.2615.
18. Stern E.S., Timmons C.J. Electronic absorption spectroscopy in organic Chemistry. LTD London. 1970.
19. Lever A.B.P. Inorganic electronic spectroscopy. Amsterdam. Elsevier. 1968.
20. Huheey J.E., Keiter E.A., Keiter R.L. Anorganische Chemie: Principien von Struktur und Reaktivitaet. Berlin, New York: de Gruyter. 1995. S.504-534.

Поступила в редакцию 15 сентября 2003 г.

Kharkov University Bulletin. 2003. №596. Chemical Series. Issue 10(33). A.Yu.Koshevaya. Polyfunctional nitrogencontaining ligands based on the isotrithiondithiole and their complexes with transition metals.

Methods of synthesis of alkenyl- and alkenylaminderivates of isotrithiondithiole which can be used as multifunctional ligands have been described. The complexes of transition metals with these ligands have been synthesized. Probable mechanisms of reaction of the functionalisation have been offered. The synthesized compounds have been characterized by the following methods: mass-, IR-, UV-spectroscopy, and also by NMR ^1H and ^{13}C . The crystall and molecular structures of 5-pyridin-2-yl-5,6-dihydro-[1,3]dithiolo[4,5-b][1,4]dithiine-2-thione (L1), 5-pyridin-4-yl-5,6-dihydro-[1,3]dithiolo[4,5-b][1,4]dithiine-2-thione (L2) and mixed-ligand CuCl complex of triphenylphosphine and L2 $\{[\text{CuCl}(\text{PPh}_3)(\text{L2})](\text{MeCN})\}$ (V) have been submitted.